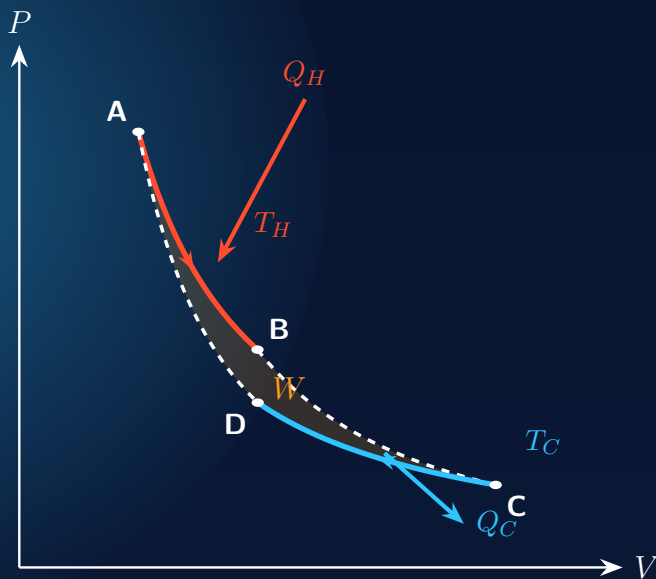


COURS • EXERCICES • PROBLÈMES

Comprendre la Thermodynamique

*Cours très simplifié, exercices et problèmes
avec corrections très détaillées*



$$\Delta U = W + Q$$

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

$$PV = nRT$$

$$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

$$H = U + PV$$

Pr. Najim MANSOUR

Maître de conférences habilitéé

Équipe de Physique Moderne, Rayonnement et Applications (PMRA)

Laboratoire des Systèmes Intelligents, Matériaux et Énergies Durables (SIMED)

Département des Sciences de l'Ingénieur

Faculté des Sciences et Techniques – Errachidia

Université Moulay Ismail

Comprendre la Thermodynamique

*Cours très simplifié, Exercices et problèmes
avec corrections très détaillées*

Pr. Najim MANSOUR

Maître de conférences habilité
Equipe de Physique Moderne, Rayonnement et Applications (PMRA)
Laboratoire des Systèmes Intelligents Matériaux et Energie Durables (SIMED) Département des
sciences de l'ingénieur
Faculté des Sciences et Technique-Errachidia
Université Moulay Ismail

Comprendre la thermodynamique

Cours très simplifié, exercices et problèmes
avec corrections très détaillées

Pr. Najim MANSOUR

Première édition électronique
2027

© 2027 – Najim MANSOUR

Ouvrage diffusé gratuitement à des fins pédagogiques.
Dépôt en accès ouvert sur l'archive HAL.

Avant-propos

La thermodynamique occupe une place particulière dans la formation des physiciens et des ingénieurs. Discipline à la fois fondamentale et appliquée, elle permet de relier le microscopique au macroscopique, de comprendre le fonctionnement des machines thermiques et d'analyser l'évolution des systèmes.

Pourtant, trop d'étudiants la perçoivent comme un ensemble de formules à mémoriser, sans toujours saisir le sens physique des grandeurs mises en jeu : énergie interne, enthalpie, entropie, travail et chaleur.

Ce livre est né d'une conviction simple : on ne maîtrise vraiment la thermodynamique que lorsqu'on la comprend.

J'ai donc choisi de proposer un cours très simplifié, allant à l'essentiel, tout en conservant la rigueur nécessaire. Les démonstrations sont menées pas à pas. Les hypothèses (gaz parfait, transformations réversibles ou non, capacités thermiques constantes, etc.) sont clairement précisées. L'objectif n'est pas d'accumuler des résultats, mais de construire un raisonnement.

La seconde originalité de cet ouvrage réside dans les exercices et problèmes, tous accompagnés de corrections extrêmement détaillées. L'étudiant n'y trouvera pas seulement le résultat numérique, mais le raisonnement complet, les pièges à éviter et, souvent, plusieurs méthodes de résolution.

Vous y rencontrerez les questions qui font le sel de la thermodynamique :

- le travail dépend-il du chemin suivi ?
- la chaleur est-elle une fonction d'état ?
- que devient l'entropie de l'univers ?
- comment fonctionne réellement un réfrigérateur, un compresseur ou un cycle de Carnot ?

Ce livre s'adresse principalement aux étudiants de licence de physique, de classes préparatoires aux grandes écoles et aux élèves des écoles d'ingénieurs. Il peut être utilisé comme support de cours, comme recueil d'exercices corrigés ou comme outil de travail autonome.

Comment utiliser cet ouvrage ?

1. Étudiez d'abord le cours du chapitre correspondant.
2. Cherchez les exercices par vous-même, crayon en main, sans regarder la solution.
3. Consultez ensuite la correction détaillée, même en cas de succès : elle contient souvent des commentaires physiques et des méthodes alternatives qui éclairent le résultat.

J'espère que ces pages vous accompagneront efficacement dans votre apprentissage et, plus encore, dans votre compréhension de la thermodynamique.

Un ouvrage pour apprendre, comprendre et maîtriser les notions essentielles de la thermodynamique.

Bonne lecture !

Pr. NAJIM MANSOUR

Table des matières

Avant-propos	2
I Résumé du cours	8
1 Travail, chaleur et premier principe de la thermodynamique	9
1.1 Vocabulaire et notions fondamentales	9
1.1.1 Système, milieu extérieur, univers	9
1.1.2 Convention de signe	9
1.1.3 Variables d'état : extensives et intensives	10
1.1.4 Équilibre thermodynamique	10
1.2 Fonctions d'état et formes différentielles	10
1.2.1 Grandeur d'état vs grandeur de chemin	11
1.2.2 Critère de Schwarz (Cauchy)	11
1.3 Équations d'état	12
1.3.1 Le gaz parfait	12
1.3.2 Lois particulières (cas limites de $PV = nRT$)	12
1.3.3 Mélange de gaz parfaits — loi de Dalton	12
1.3.4 Gaz réel : l'équation de van der Waals	13
1.4 Les transformations thermodynamiques	13
1.4.1 Transformation quasi-statique, réversible, irréversible	13
1.4.2 Nomenclature des transformations	14
1.5 Travail des forces de pression	14
1.5.1 Établissement de l'expression	14
1.5.2 Le travail dépend du chemin : démonstration graphique	15
1.5.3 Travail dans une transformation irréversible (brutale)	16
1.5.4 Diagramme de Clapeyron et diagramme de Watt	16
1.6 La chaleur	16
1.6.1 Nature de la chaleur	16
1.6.2 Les trois modes de transfert thermique	17
1.6.3 Unités	17
1.7 Capacités thermiques et coefficients calorimétriques	17
1.7.1 Mise en évidence expérimentale	17
1.7.2 Définitions	17
1.7.3 Les coefficients calorimétriques	18
1.7.4 Changements d'état et chaleur latente	18
1.7.5 Calorimétrie : le principe des mélanges	19
1.8 Le premier principe de la thermodynamique	19
1.8.1 Énoncé	19
1.8.2 Interprétation et conséquences	20
1.8.3 Cas particuliers remarquables	20
1.9 L'enthalpie	20

1.9.1	Définition et intérêt	20
1.9.2	Enthalpie du gaz parfait	21
1.10	Énergie interne du gaz parfait, lois de Joule, relation de Mayer	21
1.10.1	Les deux lois de Joule	21
1.10.2	Interprétation microscopique : le théorème d'équipartition	21
1.10.3	Relation de Mayer	22
1.11	Les quatre transformations de base	22
1.11.1	Transformation isotherme : $T = \text{Cte}$	22
1.11.2	Transformation isobare : $P = \text{Cte}$	23
1.11.3	Transformation isochore : $V = \text{Cte}$	23
1.11.4	Transformation adiabatique : $\delta Q = 0$	24
1.11.5	Généralisation : la transformation polytropic	25
1.11.6	Tableau récapitulatif des quatre transformations	26
1.12	Les détente de Joule (compléments)	26
1.12.1	Détente de Joule–Gay-Lussac (dans le vide)	26
1.12.2	Détente de Joule–Thomson (Joule–Kelvin)	27
1.13	Cycle thermodynamique	27
1.13.1	Définition et propriétés	27
1.13.2	Machines thermiques : première approche	28
1.14	Exemple fondamental : le cycle de Carnot	28
1.14.1	Description du cycle	28
1.14.2	Bilan des échanges	28
1.14.3	Rendement	29
1.14.4	Discussion	30
1.15	Méthodologie de résolution des exercices	30
1.16	Formulaire du chapitre	31
2	Deuxième principe de la thermodynamique	32
2.1	Pourquoi un second principe ? Les limites du premier	32
2.1.1	Le premier principe ne dit rien du sens d'évolution	32
2.1.2	Toutes les transformations réelles sont irréversibles	32
2.2	Les énoncés historiques du second principe	33
2.2.1	Énoncé de Clausius (1850)	33
2.2.2	Énoncé de Kelvin–Planck (1851)	33
2.2.3	Équivalence des deux énoncés	33
2.2.4	Énoncé de Carnot (1824)	34
2.3	Du cycle de Carnot à l'entropie	34
2.3.1	Le théorème de Carnot	34
2.3.2	L'égalité de Clausius pour le cycle de Carnot	34
2.3.3	Généralisation : l'inégalité de Clausius	34
2.3.4	S est bien une fonction d'état	35
2.4	L'entropie : définition et propriétés	35
2.4.1	Définition de Clausius	35
2.4.2	Propriétés de l'entropie	36
2.5	Énoncé moderne : entropie échangée et entropie créée	36
2.5.1	Le bilan entropique	36
2.5.2	Forme « univers » (celle du polycopié)	36
2.5.3	Le cas fondamental du thermostat	37
2.6	Identités thermodynamiques	37
2.6.1	Les deux identités fondamentales	37
2.7	Calcul pratique des variations d'entropie	37
2.7.1	Gaz parfait : les trois expressions	37

2.7.2	Cas particuliers pour le gaz parfait	38
2.7.3	Phases condensées (solides et liquides)	38
2.7.4	Changement d'état	38
2.7.5	Trajet complet avec changements d'état	39
2.7.6	Entropie de mélange de deux gaz parfaits	39
2.8	Exemples canoniques traités en détail	39
2.8.1	Compression isotherme quasi-statique (réversible)	39
2.8.2	Compression isotherme brutale (irréversible)	40
2.8.3	Contact thermique entre deux corps	40
2.8.4	Effet Joule dans une résistance	41
2.8.5	Détente de Joule–Gay-Lussac	41
2.9	Le diagramme entropique (T, S)	41
2.9.1	Intérêt du diagramme	41
2.9.2	Allure des transformations	42
2.9.3	Le cycle de Carnot dans le diagramme entropique	42
2.10	Interprétation statistique de l'entropie	42
2.10.1	La formule de Boltzmann	42
2.10.2	Pourquoi un logarithme ?	43
2.10.3	Retrouver l'entropie de détente d'un gaz parfait	43
2.10.4	Le sens du temps	43
2.11	Le troisième principe (principe de Nernst)	43
2.12	Fonctions thermodynamiques et critères d'évolution	44
2.12.1	Énergie libre et enthalpie libre	44
2.12.2	Critères d'évolution spontanée	44
2.12.3	Travail maximal récupérable	44
2.13	Méthodologie de calcul d'une variation d'entropie	44
2.14	Formulaire du chapitre	46
3	Machines thermiques	47
3.1	Généralités	47
3.1.1	Définition	47
3.1.2	Notion de source de chaleur (thermostat)	47
3.1.3	Classification selon le nombre de sources	48
3.1.4	Convention et vocabulaire	48
3.2	Les deux relations fondamentales	48
3.2.1	Relation I : conséquence du premier principe	48
3.2.2	Relation II : conséquence du second principe	48
3.2.3	Cas particulier fondamental : la machine ditherme	49
3.3	Impossibilité du moteur monotherme	49
3.3.1	Démonstration	49
3.3.2	Le récepteur monotherme est possible	49
3.4	Étude générale des machines dithermes : le diagramme de Raveau	50
3.4.1	Construction	50
3.4.2	Les quatre cas possibles	50
3.5	Le moteur ditherme	51
3.5.1	Principe	51
3.5.2	Rendement du moteur ditherme	51
3.5.3	Théorème de Carnot	52
3.5.4	Le cycle de Carnot, machine idéale	53
3.6	Les récepteurs : pompe à chaleur et machine frigorifique	54
3.6.1	Principe commun	54
3.6.2	Pompe à chaleur (PAC)	54

3.6.3	Machine frigorifique	55
3.7	Récapitulatif	56
	Récapitulatif	56
3.8	Sources de capacité thermique finie	56
3.8.1	Mise en équations	56
3.8.2	Deux sources identiques : la température limite	57
3.8.3	Travail maximal récupérable sur une source qui se refroidit	57
3.9	Les cycles moteurs usuels	58
3.9.1	Tableau de synthèse	58
3.9.2	Cycle de Beau de Rochas (moteur à essence)	58
3.9.3	Cycle Diesel	59
3.9.4	Cycle mixte (Sabathé)	59
3.9.5	Cycle de Brayton–Joule (turbine à gaz)	59
3.9.6	Cycle de Stirling avec régénération	60
3.10	La machine frigorifique réelle	61
3.10.1	Les quatre organes	61
3.10.2	Puissance et régime permanent	62
3.11	Irréversibilités et travail perdu	62
3.11.1	Entropie créée d’une machine	62
3.11.2	Théorème de Gouy–Stodola	62
3.11.3	Rendement isentropique	63
3.12	Méthodologie	63
3.13	Formulaire du chapitre	64
II	Exercices et corrections	65
4	Premier principe : travail, chaleur et énergie interne du gaz parfait	66
5	Transformations quasi statiques d’un gaz parfait et cycles thermodynamiques	162
6	Deuxième principe de la thermodynamique	291

Première partie

Résumé du cours

Chapitre 1

Travail, chaleur et premier principe de la thermodynamique

1.1 Vocabulaire et notions fondamentales

1.1.1 Système, milieu extérieur, univers

La thermodynamique étudie les échanges d'énergie entre une portion de matière que l'on isole par la pensée — le **système** (Σ) — et tout ce qui l'entoure — le **milieu extérieur**. L'ensemble constitue l'**univers thermodynamique** :

$$\text{Univers} = \text{Système} \cup \text{Milieu extérieur.}$$

La frontière (réelle ou fictive) qui sépare le système du milieu extérieur s'appelle la **paroi**. Selon ce qu'elle laisse passer, on distingue :

Type de système	Matière	Énergie (W, Q)	Exemple
Ouvert	oui	oui	turbine, être vivant, casserole ouverte
Fermé	non	oui	gaz dans un cylindre fermé par un piston
Isolé	non	non	calorimètre idéal, univers

Dans tout ce cours (et dans tous les exercices), sauf mention contraire, le système étudié est un **système fermé** : n (ou m) est constant.

On distingue également les parois selon leur perméabilité thermique :

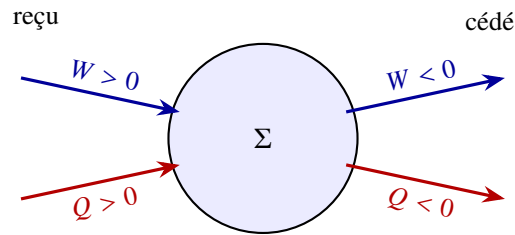
- **paroi diathermane** (ou diatherme) : elle laisse passer la chaleur ; le système peut se mettre en équilibre thermique avec l'extérieur ;
- **paroi adiabatique** (ou athermane, calorifugée) : elle interdit tout transfert thermique ; on aura alors $\delta Q = 0$;
- **paroi rigide** : elle interdit toute variation de volume ($dV = 0$, donc $\delta W = 0$ pour les forces de pression) ;
- **paroi mobile** (piston) : elle permet l'échange de travail.

1.1.2 Convention de signe

Convention.

Toute énergie **reçue** par le système est comptée **positivement** ; toute énergie **cédée** par le système au milieu extérieur est comptée **négativement**.

$$W > 0 \text{ ou } Q > 0 : \text{le système reçoit} \qquad W < 0 \text{ ou } Q < 0 : \text{le système fournit}$$



1.1.3 Variables d'état : extensives et intensives

L'état macroscopique d'un système à l'équilibre est entièrement décrit par un petit nombre de grandeurs mesurables appelées **variables d'état** : $P, V, T, n, m, U, S, \dots$

- Une variable est **extensive** si elle est proportionnelle à la quantité de matière : $V, m, n, U, H, S, C_P, C_V$. Elle est **additive** : $V_{\Sigma_1 \cup \Sigma_2} = V_{\Sigma_1} + V_{\Sigma_2}$.
- Une variable est **intensive** si elle ne dépend pas de la taille du système : P, T, ρ , les grandeurs molaires ($V_m = V/n$) et massiques ($c = C/m$). Elle est **non additive** : deux verres d'eau à 20°C mélangés donnent de l'eau à 20°C, pas à 40°C.

Le quotient de deux grandeurs extensives est intensif : $\rho = \frac{m}{V}$, $V_m = \frac{V}{n}$, $c = \frac{C}{m}$ (chaleur massique), $C_m = \frac{C}{n}$ (chaleur molaire).

1.1.4 Équilibre thermodynamique

Un système est en **équilibre thermodynamique** lorsque *toutes* ses variables d'état sont définies, uniformes et constantes dans le temps. Cela exige simultanément trois équilibres :

1. **équilibre mécanique** : P uniforme et $P = P_{ext}$;
2. **équilibre thermique** : T uniforme et $T = T_{ext}$;
3. **équilibre chimique** (ou de diffusion) : pas de réaction ni de changement d'état en cours.

Principe zéro de la thermodynamique. Si deux corps A et B sont chacun en équilibre thermique avec un troisième corps C , alors A et B sont en équilibre thermique entre eux. C'est ce principe qui permet de définir la **température** et de construire un **thermomètre**.

Rappelons la conversion entre l'échelle Celsius et l'échelle absolue (Kelvin) :

$$T \text{ [K]} = \theta \text{ [}^\circ\text{C]} + 273,15$$

Dans les applications numériques on utilisera souvent 273 au lieu de 273,15.

1.2 Fonctions d'état et formes différentielles

C'est le point *le plus important* du chapitre : il explique pourquoi on écrit dU mais δQ et δW .

1.2.1 Grandeur d'état vs grandeur de chemin

Fonction d'état : grandeur dont la variation entre un état initial i et un état final f ne dépend **que** de i et f , et **pas du chemin suivi**.

Exemples : U, H, S, P, V, T, G, F .

Grandeur de chemin : grandeur dont la valeur dépend de la manière dont la transformation est réalisée.

Exemples : W et Q .

Conséquences pratiques, à retenir absolument :

Fonction d'état U	Grandeurs de chemin W, Q
$\Delta U = \int_i^f dU = U_f - U_i$	$W = \int_i^f \delta W \neq W_f - W_i$
U_i et U_f ont un sens physique	« W_i » et « W_f » n'ont aucun sens
Sur un cycle : $\oint dU = 0$	Sur un cycle : $\oint \delta W \neq 0$ en général
dU est une différentielle totale exacte (DTE)	$\delta W, \delta Q$ sont des formes différentielles non exactes

On note d pour une différentielle exacte et δ (ou $\bar{d}$) pour une forme différentielle non exacte. Ce n'est pas un détail typographique : c'est toute la physique du premier principe.

1.2.2 Critère de Schwarz (Cauchy)

Soit une forme différentielle à deux variables

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

$$\delta F \text{ est une différentielle totale exacte} \iff \left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x} \right)_y$$

Application : δW n'est pas exacte.

Pour une mole de gaz parfait, $\delta W = -P dV = -\frac{RT}{V} dV$, soit, en variables (T, V) :

$$\delta W = \underbrace{0}_A dT + \underbrace{\left(-\frac{RT}{V} \right)}_B dV$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{mais} \quad \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_V = -\frac{R}{V} \neq 0.$$

Les dérivées croisées diffèrent : δW **n'est pas** une différentielle totale exacte, le travail dépend donc du chemin suivi. On démontre de même que δQ n'est pas exacte (c'est l'objet de l'exercice 2 : trois chemins donnent $\frac{19}{2} RT_i$, $\frac{17}{2} RT_i$ et $\frac{18}{2} RT_i$).

À retenir : δW et δQ ne sont pas exactes prises séparément, mais leur somme l'est :

$$dU = \delta W + \delta Q \quad \text{est une DTE.}$$

C'est exactement le contenu du premier principe. De même, au chapitre 2, on verra que $\frac{\delta Q_{rev}}{T} = dS$ est exacte : $1/T$ est un *facteur intégrant* de δQ_{rev} .

1.3 Équations d'état

1.3.1 Le gaz parfait

Le modèle du gaz parfait repose sur trois hypothèses microscopiques :

1. les molécules sont **ponctuelles** (volume propre négligeable devant le volume offert) ;
2. elles n'ont **aucune interaction à distance** (pas de forces de van der Waals) ;
3. les chocs entre molécules et avec les parois sont **parfaitement élastiques**.

$$PV = nRT \quad \text{avec} \quad R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Formes équivalentes très utiles dans les exercices :

$$PV = \frac{m}{M} RT = m r T \quad \text{avec} \quad r = \frac{R}{M} \quad [\text{J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}]$$

r est la **constante massique** du gaz ; pour l'air ($M = 29 \text{ g mol}^{-1}$) on trouve $r = 287 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, valeur utilisée dans les exercices 8 et 9.

Conditions normales de température et de pression (CNTP) : $P_0 = 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $T_0 = 273,15 \text{ K}$, d'où le volume molaire $V_m = \frac{RT_0}{P_0} = 22,4 \text{ L mol}^{-1}$.

Conversions d'unités à connaître :

$$1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}, \quad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}, \quad 1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3.$$

1.3.2 Lois particulières (cas limites de $PV = nRT$)

Loi	Condition	Énoncé
Boyle–Mariotte	$T = \text{Cte}$	$PV = \text{Cte} \Rightarrow P_1 V_1 = P_2 V_2$
Gay-Lussac	$P = \text{Cte}$	$V/T = \text{Cte} \Rightarrow V_1/T_1 = V_2/T_2$
Charles	$V = \text{Cte}$	$P/T = \text{Cte} \Rightarrow P_1/P_2 = T_1/T_2$
Avogadro	P, T fixés	$V \propto n$

1.3.3 Mélange de gaz parfaits — loi de Dalton

Pour un mélange de N gaz parfaits occupant le volume V à la température T , la **pression partielle** du constituant i est la pression qu'il exercerait s'il occupait seul tout le volume : $P_i = \frac{n_i RT}{V}$. Alors

$$P_{tot} = \sum_i P_i, \quad P_i = x_i P_{tot} \quad \text{avec} \quad x_i = \frac{n_i}{n_{tot}}.$$

Masse molaire de l'air. L'air est assimilé à 20 % de O_2 ($M = 32$) et 80 % de N_2 ($M = 28$) :

$$M_{air} = 0,2 \times 32 + 0,8 \times 28 = 28,8 \approx 29 \text{ g mol}^{-1}.$$

(Valeur utilisée dans les exercices 7, 9, 11 et 43.)

1.3.4 Gaz réel : l'équation de van der Waals

Aux fortes pressions ou aux basses températures, le modèle du gaz parfait échoue. Van der Waals corrige les deux hypothèses fautives :

- le **volume propre** des molécules (covolume b) réduit le volume réellement offert : $V \rightarrow V - nb$;
- les **forces attractives** entre molécules diminuent la pression exercée sur la paroi : $P \rightarrow P + \frac{an^2}{V^2}$.

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad \text{soit, pour 1 mole :} \quad \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

Cette équation est utilisée dans l'**exercice 14**, où l'on montre que le travail de compression isotherme réversible vaut

$$W = -RT \ln\left(\frac{V_2 - b}{V_1 - b}\right) + a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2}\right),$$

à comparer au résultat du gaz parfait : $W = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$.

1.4 Les transformations thermodynamiques

1.4.1 Transformation quasi-statique, réversible, irréversible

Une transformation est **quasi-statique** si tout état intermédiaire est infiniment proche d'un état d'équilibre *interne*. Le système passe alors par une succession continue d'états d'équilibre, et l'on peut définir P , V , T à chaque instant : la transformation est représentable par une courbe continue dans le diagramme (P, V) .

Si, en outre, tout état intermédiaire est en équilibre *avec le milieu extérieur* ($P = P_{ext}$ et $T = T_{ext}$ à chaque instant), alors la transformation est **réversible** : une inversion infinitésimale des contraintes extérieures permet d'inverser la transformation en faisant repasser le système par les mêmes états intermédiaires, *sans laisser de trace* dans l'univers.

	Réversible	Irréversible
Vitesse	infiniment lente	quelconque (souvent brutale)
États intermédiaires	équilibre	hors équilibre
Pression	$P = P_{ext}$ à chaque instant	$P \neq P_{ext}$
Tracé dans (P, V)	courbe continue	pointillés / 2 points seulement
Travail	$\delta W = -P dV$	$\delta W = -P_{ext} dV$
Retour à l'état initial	sans trace	impossible sans trace
Entropie créée (chap. 2)	$S^c = 0$	$S^c > 0$

Causes physiques d'irréversibilité : frottements, détente brutale dans le vide, transfert thermique sous gradient fini de température, réactions chimiques spontanées, effet Joule, diffusion, viscosité. Toute transformation réelle est irréversible ; la réversibilité est une **idéalisation limite**.

1.4.2 Nomenclature des transformations

Nom	Définition
Isotherme	$T = \text{Cte}$ tout au long de la transformation
Monotherme	$T_{ext} = \text{Cte}$ (le système peut avoir $T \neq T_{ext}$)
Isobare	$P = \text{Cte}$ tout au long
Monobare	$P_{ext} = \text{Cte}$ (états initial et final seulement : $P_i = P_f = P_{ext}$)
Isochore	$V = \text{Cte}$
Adiabatique	$\delta Q = 0$ (paroi calorifugée ou transformation très rapide)
Isentropique	adiabatique et réversible
Cyclique	état final = état initial
Polytropique	$PV^K = \text{Cte}$, K constante quelconque

Attention aux confusions classiques :

- *adiabatique* $\neq$ *isotherme*. Une détente adiabatique **refroidit** le gaz.
- *adiabatique* $\neq$ *isentropique* : l'égalité $PV^\gamma = \text{Cte}$ (Laplace) n'est valable que si la transformation adiabatique est **réversible**.
- *monobare* $\neq$ *isobare* : dans une compression brutale, seule la pression extérieure est constante.

1.5 Travail des forces de pression

1.5.1 Établissement de l'expression

Considérons un gaz enfermé dans un cylindre de section S fermé par un piston mobile sans frottement. Le milieu extérieur exerce sur le piston la force $F_{ext} = P_{ext} S$. Si le piston se déplace de dx vers l'intérieur (compression), le travail élémentaire reçu par le gaz est

$$\delta W = \vec{F}_{ext} \cdot d\vec{x} = P_{ext} S dx.$$

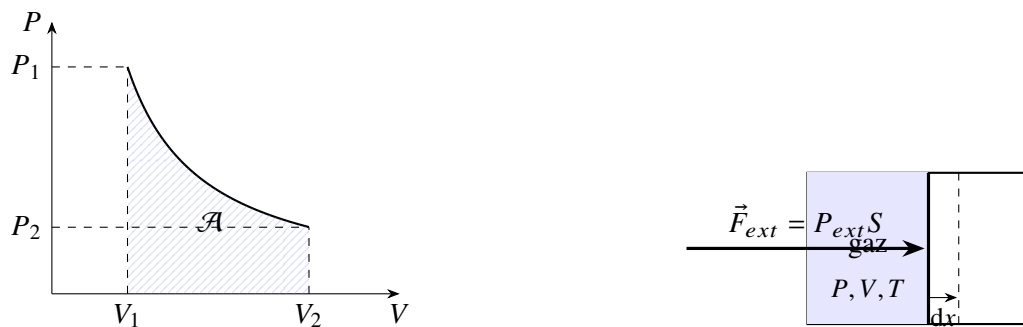
Or une compression correspond à $dV = -S dx$, d'où $S dx = -dV$:

$$\boxed{\delta W = -P_{ext} dV} \quad \xrightarrow[P_{ext}=P]{\text{réversible}} \quad \boxed{\delta W = -P dV} \quad (1.1)$$

et par intégration entre les états 1 et 2 :

$$W_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 P_{ext} dV \quad \text{et, si la transformation est réversible,} \quad W_{1 \rightarrow 2} = - \int_1^2 P dV. \quad (1.2)$$

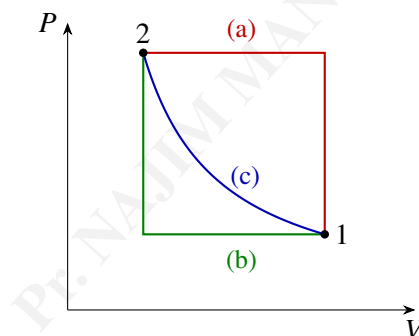
Cohérence des signes. Lors d'une **compression**, $dV < 0$ donc $\delta W > 0$: le gaz *reçoit* du travail. Lors d'une **détente**, $dV > 0$ donc $\delta W < 0$: le gaz *fournit* du travail. C'est bien conforme à l'intuition et à la convention du banquier.



Dans le diagramme de Clapeyron, $|W|$ est égal à l'aire $\mathcal{A}$ comprise entre la courbe $P(V)$ et l'axe des volumes, entre V_1 et V_2 . Précisément : $-W = \mathcal{A}$ pour une détente, $W = \mathcal{A}$ pour une compression.

1.5.2 Le travail dépend du chemin : démonstration graphique

Reliant les deux mêmes états 1 et 2, trois chemins différents encadrent des aires différentes, donc donnent des travaux différents.



Chemin	Expression	Ordre de grandeur
(a) isochore puis isobare	$W_a = -P_2(V_2 - V_1) = P_2(V_1 - V_2)$	le plus grand
(b) isobare puis isochore	$W_b = -P_1(V_2 - V_1) = P_1(V_1 - V_2)$	le plus petit
(c) isotherme	$W_c = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	intermédiaire

$W_a \neq W_b \neq W_c$ bien que les états 1 et 2 soient identiques : **le travail n'est pas une fonction d'état**. C'est précisément l'objet des exercices 1, 5 et 17 du polycopié.

1.5.3 Travail dans une transformation irréversible (brutale)

Si l'on relâche brutalement une contrainte, la pression du gaz n'est plus définie pendant la transformation, mais la pression *extérieure* l'est. On utilise alors impérativement

$$W = - \int_i^f P_{ext} dV = -P_{ext} (V_f - V_i) \quad \text{si } P_{ext} = \text{Cte.}$$

Compression brutale (exercice 20, question 3). Un gaz parfait initialement à (P_1, V_1) est comprimé brutalement en mettant instantanément le piston au contact d'une pression $P_2 = 2P_1$, le tout de manière adiabatique. Alors

$$W' = -P_2(V_2' - V_1) \quad \text{et} \quad W' = \Delta U = C_V(T_2' - T_1),$$

$$\text{d'où l'on tire } W' = \frac{(P_2 - P_1)V_1}{\gamma}.$$

Numériquement ($P_1 = 1 \text{ bar}$, $V_1 = 1 \text{ dm}^3$, $\gamma = 1,4$) : $W' = 71,4 \text{ J}$, contre $W = 54,5 \text{ J}$ pour la compression réversible.

Conclusion fondamentale : pour atteindre le même état, la compression irréversible coûte **plus** de travail que la compression réversible. La transformation réversible est *optimale*. On le démontrera rigoureusement au chapitre 2.

1.5.4 Diagramme de Clapeyron et diagramme de Watt

- **Diagramme de Clapeyron** : on porte P en ordonnée et le volume **du gaz** V (ou le volume massique v) en abscisse. C'est le diagramme utilisé partout dans ce cours.
- **Diagramme de Watt** (ou diagramme d'indicateur) : on porte P en ordonnée et le volume **balayé par le piston** en abscisse. Il est utilisé pour les machines à admission/échappement (compresseurs, moteurs) où la masse de gaz dans le cylindre varie au cours du cycle.

L'exercice 13 (étude d'un compresseur) utilise un diagramme de Watt : le cycle y comporte deux segments horizontaux d'admission et de refoulement pendant lesquels le gaz *entre* ou *sort* du cylindre. Le travail indiqué par l'aire du cycle est alors le travail du *piston*, pas celui du gaz.

1.6 La chaleur

1.6.1 Nature de la chaleur

En chauffant un corps, sa température monte. On lui a donc communiqué quelque chose qui n'est pas matériel : rien de matériellement tangible n'ayant passé de la source au corps étudié. Cette chose qui a passé, on l'appelle la **chaleur** (ou **transfert thermique**), notée Q ; elle mesure une quantité d'énergie transmise d'une source chaude à un corps froid, de telle façon que la température du corps augmente.

Remarque capitale : la chaleur ne mesure **pas** une propriété du corps ; on ne dit jamais « ce corps contient telle quantité de chaleur ». La chaleur est une quantité **d'énergie échangée** entre des corps, ou entre un environnement et un corps. C'est une **grandeur de transfert**, au même titre que le travail.

Microscopiquement, la chaleur correspond au transfert d'énergie par **agitation thermique désordonnée** des molécules, alors que le travail correspond à un transfert **ordonné** (déplacement macroscopique d'une paroi).

1.6.2 Les trois modes de transfert thermique

1. **Conduction** : transfert de proche en proche dans un milieu matériel immobile (loi de Fourier $\vec{\varphi} = -\lambda \vec{\nabla} T$).
2. **Convection** : transfert par déplacement macroscopique de matière (loi de Newton $\varphi = h(T_p - T_f)$).
3. **Rayonnement** : transfert par ondes électromagnétiques, sans support matériel (loi de Stefan $\varphi = \sigma T^4$).

1.6.3 Unités

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J} \quad (\text{chaleur nécessaire pour élever } 1 \text{ g d'eau de } 14,5 \text{ à } 15,5 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$1 \text{ kcal} = 1 \text{ Cal} = 4,18 \text{ kJ}, \quad 1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}.$$

1.7 Capacités thermiques et coefficients calorimétriques

1.7.1 Mise en évidence expérimentale

Stocker de la chaleur : certains corps sont plus difficiles à chauffer ; les corps n'ont donc pas tous la même efficacité pour stocker l'énergie reçue sous forme de chaleur.

Expérience. Deux corps distincts A et B , de même masse mais de nature différente, sont à la même température initiale T_0 . À chacun on fournit exactement la même quantité de chaleur Q . On mesure alors des températures finales T_A et T_B telles que $T_A < T_B$.

$\Rightarrow$ le corps A est **plus efficace** que B pour stocker cette énergie : l'absorption d'une même quantité de chaleur augmente *moins* sa température. On dit que A a une plus grande **capacité thermique**.

1.7.2 Définitions

L'augmentation de température de chacun de ces corps est proportionnelle à la quantité de chaleur reçue :

$$\Delta Q = m c \Delta T \quad \text{ou} \quad \Delta Q = n C \Delta T \quad \text{ou} \quad \Delta Q = C \Delta T$$

Grandeur	Nom	Unité SI
$C = m c = n C$	capacité thermique (du corps)	J K^{-1}
$c = C/m$	capacité thermique massique	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$C = C/n$	capacité thermique molaire	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

Pour une transformation infinitésimale :

$$C = \frac{\delta Q}{dT}, \quad C = \frac{1}{n} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right), \quad c = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right).$$

Puisque δQ dépend du chemin, la capacité thermique dépend elle aussi du chemin : il faut préciser **à quoi** on maintient constant. D'où les deux capacités fondamentales :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

Corps	$c \text{ (J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{)}$
Eau liquide	4180
Glace	2090
Vapeur d'eau	2010
Aluminium	896
Fer	460
Zinc	389
Cuivre	385

1.7.3 Les coefficients calorimétriques

Pour un système fermé décrit par deux variables d'état indépendantes, on peut exprimer δQ de trois façons selon le couple de variables choisi :

$$\begin{aligned}\delta Q &= C_V dT + l dV && \text{(variables } T, V) \\ \delta Q &= C_P dT + h dP && \text{(variables } T, P) \\ \delta Q &= \lambda dP + \mu dV && \text{(variables } P, V)\end{aligned}$$

Coeff.	Nom	Unité	Pour un gaz parfait
C_V	capacité isochore	J K^{-1}	$\frac{nR}{\gamma - 1}$
C_P	capacité isobare	J K^{-1}	$\frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$
l	chaleur latente de dilatation	Pa	$l = P$
h	chaleur latente de compression	m^3	$h = -V$
λ	—	m^3	$\lambda = C_V \frac{V}{nR}$
μ	—	Pa	$\mu = C_P \frac{P}{nR}$

Démonstration de λ et μ pour un gaz parfait (1 mole).

De $PV = RT$ on tire $dT = \frac{1}{R}(P dV + V dP)$. En reportant dans $\delta Q = C_V dT + P dV$:

$$\delta Q = \frac{C_V}{R}(P dV + V dP) + P dV = \underbrace{\frac{C_V V}{R} dP}_{\lambda} + \underbrace{\left(\frac{C_V}{R} + 1\right) P dV}_{\mu}.$$

Or $\frac{C_V}{R} + 1 = \frac{C_V + R}{R} = \frac{C_P}{R}$ (Mayer), d'où $\lambda = C_V \frac{V}{R}$ et $\mu = C_P \frac{P}{R}$.

C'est la relation utilisée pour le *chemin rectiligne* de l'exercice 2.

1.7.4 Changements d'état et chaleur latente

Lors d'un changement d'état physique (fusion, vaporisation, sublimation) la température reste **constante** alors que le système reçoit de la chaleur. On définit la **chaleur latente massique** L :

$$Q = m L \quad [L] = \text{J kg}^{-1}$$

Transition	Notation	Eau (valeur usuelle)
Fusion (solide → liquide)	$L_f > 0$	333 kJ kg ⁻¹ à 0°C
Solidification	$-L_f < 0$	-333 kJ kg ⁻¹
Vaporisation (liquide → gaz)	$L_v > 0$	2257 kJ kg ⁻¹ à 100°C
Liquéfaction	$-L_v < 0$	-2257 kJ kg ⁻¹

Méthode

Calculer la chaleur d'un échauffement avec changement d'état.

On découpe le trajet thermique en étapes, en n'oubliant aucun palier :

$$Q = \underbrace{m c_s (T_f - T_i)}_{\text{chauffage solide}} + \underbrace{m L_f}_{\text{fusion}} + \underbrace{m c_\ell (T_v - T_f)}_{\text{chauffage liquide}} + \underbrace{m L_v}_{\text{vaporisation}} + \underbrace{m c_g (T - T_v)}_{\text{chauffage vapeur}}$$

C'est la démarche des exercices 36 et 37.

1.7.5 Calorimétrie : le principe des mélanges

Pour un système **isolé** (calorimètre parfait), la somme algébrique des chaleurs échangées est nulle :

$$\sum_i Q_i = 0 \quad \Longleftrightarrow \quad \sum_i m_i c_i (T_f - T_i) = 0$$

d'où la **température finale d'équilibre** :

$$T_f = \frac{\sum_i m_i c_i T_i}{\sum_i m_i c_i} \quad (1.3)$$

C'est une moyenne pondérée par les capacités thermiques : le corps de plus grande capacité « tire » la température finale vers lui (cf. exercice 29).

1.8 Le premier principe de la thermodynamique

1.8.1 Énoncé

Premier principe (postulat).

Il existe une fonction d'état, notée U , **extensive** et **conservative**, appelée **énergie interne** du système thermodynamique.

Au cours d'une transformation quelconque d'un système fermé, la variation d'énergie interne est égale à la somme des quantités de travail et de chaleur reçues par le système :

$$\Delta U = W + Q$$

et, sous forme infinitésimale,

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

En ne considérant que le travail des forces de pression :

$$dU = \delta Q - P_{ext} dV \quad \xrightarrow{\text{réversible}} \quad dU = \delta Q - P dV$$

1.8.2 Interprétation et conséquences

- **Conservation de l'énergie.** L'énergie ne se crée pas et ne se détruit pas : elle se transforme ou se transfère. Le premier principe est un bilan comptable.
- **Impossibilité du mouvement perpétuel de 1^{re} espèce.** Aucune machine ne peut fournir du travail sans consommer d'énergie : sur un cycle $\Delta U = 0 \Rightarrow W = -Q$.
- **U est extensive :** $U_{\Sigma_1 \cup \Sigma_2} = U_{\Sigma_1} + U_{\Sigma_2}$.
- **U est définie à une constante additive près :** seules les variations ont un sens physique.

Entre les états 1 et 2 :

$$\Delta U = \int_1^2 dU = U_2 - U_1$$

Le calcul est **indépendant du chemin** entre les états 1 et 2 ; U_1 et U_2 ont un sens. En revanche

$$Q = \int_1^2 \delta Q \neq Q_2 - Q_1, \quad W = \int_1^2 \delta W \neq W_2 - W_1.$$

Q_1, Q_2, W_1, W_2 n'ont aucun sens physique : $\int_1^2 \delta Q$ dépend du chemin suivi lorsque le système passe de l'état 1 à l'état 2.

Méthode

Exploiter astucieusement le caractère de fonction d'état.

Si le chemin réel est compliqué (irréversible, brutal, inconnu), on **invente** un chemin fictif réversible reliant les mêmes états initial et final, et on calcule ΔU (ou ΔH , ou ΔS) sur ce chemin fictif. Le résultat est le même. *Cette astuce est utilisée dans presque tous les exercices du chapitre 2.*

1.8.3 Cas particuliers remarquables

Condition	Conséquence
Système isolé	$\Delta U = 0$
Transformation cyclique	$\Delta U = 0 \Rightarrow W = -Q$
Transformation adiabatique	$\Delta U = W$
Transformation isochore	$W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q_V$
Transformation isobare	$\Delta H = Q_P$ (voir §1.9)
Transformation isotherme d'un gaz parfait	$\Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$

1.9 L'enthalpie

1.9.1 Définition et intérêt

La plupart des transformations de la vie courante (chimie, cuisine, météorologie) se déroulent à l'air libre, donc à **pression constante**. Il est alors commode d'introduire une nouvelle fonction d'état :

$$H = U + PV \quad [H] = \text{J}$$

H est bien une fonction d'état car U , P et V en sont. Différentions :

$$dH = dU + P dV + V dP = (\delta Q - P dV) + P dV + V dP = \delta Q + V dP.$$

À pression constante ($dP = 0$) :

$$\Delta H = Q_P$$

de même qu'à volume constant

$$\Delta U = Q_V$$

Mnémotechnique : U est la « fonction des transformations isochores », H est la « fonction des transformations isobares ». C'est pourquoi les chimistes n'utilisent presque que H (enthalpies de réaction, de formation, de combustion...).

1.9.2 Enthalpie du gaz parfait

Pour un gaz parfait, $PV = nRT$, donc

$$H = U + PV = U(T) + nRT = H(T).$$

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température (2^e loi de Joule). Alors

$$dH = C_P dT \quad \text{et} \quad \Delta H = C_P \Delta T \quad (\text{quelle que soit la transformation !})$$

1.10 Énergie interne du gaz parfait, lois de Joule, relation de Mayer

1.10.1 Les deux lois de Joule

1^{re} loi de Joule. L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température : $U = U(T)$, soit $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$.

2^e loi de Joule. L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température : $H = H(T)$, soit $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$.

$$dU = C_V dT \quad \text{et} \quad dH = C_P dT \quad \text{pour toute transformation d'un gaz parfait}$$

Piège classique à éviter ! La relation $\Delta U = C_V \Delta T$ est valable pour *toutes* les transformations d'un gaz parfait, pas seulement les isochores. De même $\Delta H = C_P \Delta T$ vaut aussi hors des isobares. Ce sont les relations $Q_V = \Delta U$ et $Q_P = \Delta H$ qui, elles, sont conditionnées.

1.10.2 Interprétation microscopique : le théorème d'équipartition

Chaque **degré de liberté quadratique** d'une molécule contribue pour $\frac{1}{2}k_B T$ par molécule, soit $\frac{1}{2}RT$ par mole, à l'énergie interne. Si d désigne le nombre de degrés de liberté actifs :

$$U = \frac{d}{2} nRT \quad \Rightarrow \quad C_V = \frac{d}{2} nR.$$

Gaz	d	C_V	C_P	$\gamma = C_P/C_V$
Monoatomique (He, Ne, Ar)	3	$\frac{3}{2}nR$	$\frac{5}{2}nR$	$5/3 \approx 1,67$
Diatomique (O ₂ , N ₂ , H ₂ , air)	5	$\frac{5}{2}nR$	$\frac{7}{2}nR$	$7/5 = 1,40$
Polyatomique (CO ₂ , CH ₄)	6	$3nR$	$4nR$	$4/3 \approx 1,33$

Pour un gaz diatomique : 3 degrés de translation + 2 degrés de rotation = 5. Les degrés de vibration ne « se réveillent » qu'à haute température (effet quantique) : c'est pourquoi γ de l'air vaut 1,40 et non 4/3.

1.10.3 Relation de Mayer

Démonstration. Partons de $H = U + PV = U + nRT$ pour un gaz parfait et dérivons par rapport à T :

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR \quad \Rightarrow \quad C_P = C_V + nR.$$

$$C_P - C_V = nR \quad (\text{relation de Mayer}) \quad (1.4)$$

En définissant $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ (nécessairement $\gamma > 1$), on combine avec Mayer :

$$C_P - C_V = nR \quad \text{et} \quad C_P = \gamma C_V \quad \Rightarrow \quad C_V(\gamma - 1) = nR.$$

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}, \quad C_P = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$$

En grandeurs massiques ($r = R/M$) : $c_p - c_v = r$, $c_v = \frac{r}{\gamma - 1}$, $c_p = \frac{r\gamma}{\gamma - 1}$.

Vérification numérique pour l'air ($\gamma = 1,4$, $r = 287 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) :

$$c_v = \frac{287}{0,4} = 718 \approx 720 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad c_p = 1,4 \times 718 = 1005 \approx 1000 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Ce sont bien les valeurs données dans les exercices 8, 9 et 43.

1.11 Les quatre transformations de base

Il y a quatre transformations thermodynamiques de base, que l'on retrouve comme briques élémentaires de tous les cycles.

1.11.1 Transformation isotherme : $T = \text{Cte}$

$$PV = nRT = \text{Cte} \quad (\text{loi de Boyle-Mariotte})$$

Énergie interne. D'après la 1^{re} loi de Joule, $\Delta U = C_V \Delta T = 0$ (gaz parfait).

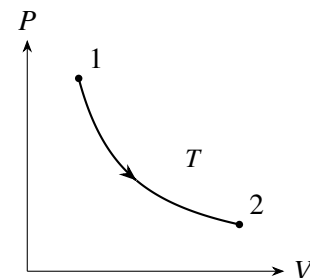
Travail.

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

$$W_{12} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = +nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Chaleur. Premier principe : $Q_{12} = \Delta U - W_{12} = -W_{12}$

$$Q_{12} = +nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$



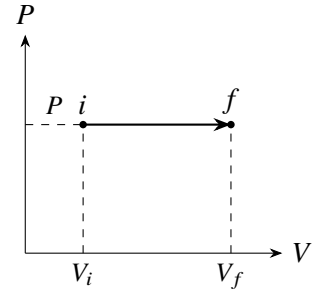
Discussion physique. Si $V_2 > V_1$ (détente) : $Q_{12} > 0$ et $W_{12} < 0$. Cette transformation permet au gaz de fournir un travail à son environnement *tout en absorbant exactement la même quantité de chaleur* à la source. L'énergie interne, elle, ne varie pas : le gaz n'est qu'un *convertisseur* de chaleur en travail.

1.11.2 Transformation isobare : $P = \text{Cte}$

Travail. P sort de l'intégrale :

$$\delta W = -P dV \Rightarrow W_{i \rightarrow f} = -P \int_i^f dV$$

$$W_{i \rightarrow f} = -P (V_f - V_i) = -nR(T_f - T_i)$$



Chaleur. Avec $\delta Q = C_P dT + h dP$ et $dP = 0$:

$$Q_{i \rightarrow f} = \Delta H = C_P (T_f - T_i)$$

Énergie interne.

$$\Delta U = W + Q = C_P(T_f - T_i) - P(V_f - V_i)$$

Or pour un gaz parfait, $V_i = \frac{nRT_i}{P}$ et $V_f = \frac{nRT_f}{P}$, d'où

$$\Delta U = C_P(T_f - T_i) - P \left(\frac{nRT_f}{P} - \frac{nRT_i}{P} \right) = C_P(T_f - T_i) - nR(T_f - T_i)$$

$$\Delta U = (C_P - nR)(T_f - T_i) = C_V (T_f - T_i)$$

On retrouve bien $\Delta U = C_V \Delta T$ grâce à la relation de Mayer : c'est un excellent **test de cohérence** de vos calculs.

1.11.3 Transformation isochore : $V = \text{Cte}$

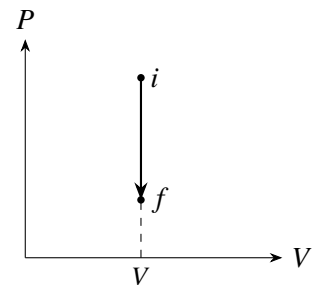
Premier principe : $dU = \delta Q + \delta W$.

Travail. $\delta W = -P dV$ avec $dV = 0$:

$$W = 0$$

Chaleur. $\delta Q = dU = C_V dT$:

$$Q_{i \rightarrow f} = \Delta U = C_V (T_f - T_i)$$



Pour un gaz parfait avec d degrés de liberté : $dU = \frac{d}{2} nR dT = C_V dT$, d'où

$$C_V = \frac{d}{2} nR \Rightarrow \begin{cases} C_V = \frac{3}{2} nR & (\text{gaz monoatomique}) \\ C_V = \frac{5}{2} nR & (\text{gaz diatomique}) \end{cases}$$

Avec $PV = nRT$ et $V = \text{Cte}$, la loi de Charles donne $T_f = \frac{P_f}{P_i} T_i$, d'où

$$Q_{i \rightarrow f} = \Delta U = C_V(T_f - T_i) = C_V \left(\frac{P_f - P_i}{P_i} \right) T_i$$

Dans une décompression isochore ($P_f < P_i$) on a $Q < 0$: le gaz perd de la chaleur au profit de l'environnement, ce qui cause une diminution égale de l'énergie interne. Il n'y aura aucun travail fait sur ou par le gaz.

1.11.4 Transformation adiabatique : $\delta Q = 0$

Aucun transfert thermique n'a lieu, soit parce que les parois sont calorifugées, soit parce que la transformation est **trop rapide** pour que la chaleur ait le temps de s'évacuer (cas d'une compression dans un moteur, exercice 8).

Établissement de la loi de Laplace

On a $\delta W = -P dV$ et $dU = C_V dT$. Le premier principe avec $\delta Q = 0$ donne

$$C_V dT + P dV = 0 \quad (i)$$

D'autre part, en différentiant l'équation d'état $PV = nRT$:

$$P dV + V dP = nR dT \quad (ii)$$

Éliminons dT entre (i) et (ii). De (i) : $dT = -\frac{P dV}{C_V}$. En reportant dans (ii) multipliée par C_V :

$$\begin{aligned} C_V(P dV + V dP) &= nR C_V dT = -nR P dV \\ C_V V dP &= -(nR + C_V) P dV \\ C_V V dP &= -C_P P dV \quad (\text{Mayer : } nR + C_V = C_P) \\ V dP &= -\gamma P dV \end{aligned}$$

En séparant les variables :

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \implies \int \frac{dP}{P} + \gamma \int \frac{dV}{V} = \text{Cte} \implies \ln P + \gamma \ln V = \text{Cte}$$

Lois de Laplace (adiabatique **réversible** d'un gaz parfait, γ constant) :

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

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

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{Cte}$$

Passage d'une forme à l'autre. On élimine une variable à l'aide de $PV = nRT$:

$$\text{— } P = \frac{nRT}{V} \text{ dans } PV^\gamma = \text{Cte} \implies TV^{\gamma-1} = \text{Cte};$$

$$\text{— } V = \frac{nRT}{P} \text{ dans } PV^\gamma = \text{Cte} \implies P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{Cte}, \text{ soit } T = \text{Cte} \times P^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}.$$

Cette dernière forme est celle utilisée dans les exercices 8, 13, 42 et 49.

Calcul du travail

Avec $P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma = K$:

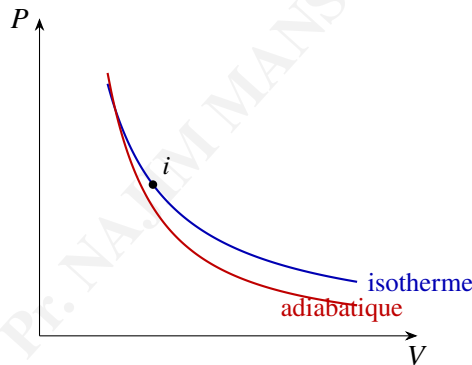
$$\delta W = -P dV = - \underbrace{PV^\gamma}_{K} V^{-\gamma} dV$$

$$\begin{aligned} W_{i \rightarrow f} &= -K \int_i^f V^{-\gamma} dV = -K \frac{1}{1-\gamma} \left[V^{1-\gamma} \right]_i^f = \frac{K}{\gamma-1} \left(V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma} \right) \\ &= \frac{1}{\gamma-1} \left(P_f V_f^\gamma V_f^{1-\gamma} - P_i V_i^\gamma V_i^{1-\gamma} \right) = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma-1} \end{aligned}$$

$$W_{i \rightarrow f} = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma-1} = \frac{nR}{\gamma-1} (T_f - T_i) = C_V (T_f - T_i) = \Delta U$$

Ce résultat était **prévisible sans calcul** : puisque $Q = 0$, le premier principe impose directement $W = \Delta U = C_V \Delta T$. En pratique, on utilisera toujours cette voie rapide plutôt que l'intégrale.

Comparaison isotherme / adiabatique



Puisque $\gamma > 1$, l'adiabatique est **plus pentue** que l'isotherme en tout point : $\left| \frac{dP}{dV} \right|_{adiab} = \gamma \left| \frac{dP}{dV} \right|_{isoth}$.

Physiquement : lors d'une détente adiabatique, le gaz fournit du travail uniquement au détriment de son énergie interne, donc **il se refroidit**, et sa pression chute plus vite que dans une détente isotherme où la source compense par un apport de chaleur.

1.11.5 Généralisation : la transformation polytropique

Toutes les transformations précédentes sont des cas particuliers de la **transformation polytropique** d'équation

$$P V^K = A \quad (A, K = \text{constantes})$$

Chaleur échangée (exercice 15). En différentiant $PV^K = \text{Cte}$ on obtient $K \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$, et l'équation d'état donne $\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$. En combinant : $(1 - K) \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$. Alors

$$\delta Q = nC_V dT + P dV = nC_V dT + \frac{nR}{1 - K} dT = nC_V \frac{\gamma - K}{1 - K} dT$$

$$Q = n C \Delta T \quad \text{avec} \quad C = C_V \frac{\gamma - K}{1 - K}$$

K	Capacité C	Transformation
0	$C = \gamma C_V = C_P$	isobare ($P = \text{Cte}$)
1	$C \rightarrow \infty$	isotherme ($PV = \text{Cte}$)
γ	$C = 0$	adiabatique réversible
∞	$C = C_V$	isochore ($V = \text{Cte}$)

Pour $K = 1$ (isotherme) : $C \rightarrow \infty$ alors que $\Delta T = 0$; le produit $C \Delta T$ reste fini. C'est une **forme indéterminée** $\infty \times 0$ qu'il faut lever en revenant à $Q = -W = nRT \ln(V_f/V_i)$.

1.11.6 Tableau récapitulatif des quatre transformations

	Isotherme	Isobare	Isochore	Adiabatique rév.
Condition	$T = \text{Cte}$	$P = \text{Cte}$	$V = \text{Cte}$	$\delta Q = 0$
Loi	$PV = \text{Cte}$	$\frac{V}{T} = \text{Cte}$	$\frac{P}{T} = \text{Cte}$	$PV^\gamma = \text{Cte}$
W	$-nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	$-P\Delta V = -nR\Delta T$	0	$C_V \Delta T$
Q	$+nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$	$C_P \Delta T$	$C_V \Delta T$	0
ΔU	0	$C_V \Delta T$	$C_V \Delta T$	$C_V \Delta T$
ΔH	0	$C_P \Delta T$	$C_P \Delta T$	$C_P \Delta T$
Allure (P, V)	hyperbole	horizontale	verticale	hyperbole raide

Les deux dernières lignes en gras du tableau ($\Delta U = C_V \Delta T$ et $\Delta H = C_P \Delta T$) sont valables **dans les quatre colonnes** : c'est la puissance des lois de Joule.

1.12 Les détente de Joule (compléments)

1.12.1 Détente de Joule–Gay-Lussac (dans le vide)

Un gaz occupe un compartiment A de volume V_1 ; le compartiment B (volume V_2) est vide. L'ensemble est rigide et calorifugé. On ouvre le robinet : le gaz se détend brutalement dans tout le volume $V_1 + V_2$.

- Parois rigides $\Rightarrow W = 0$ (aucune paroi mobile).
- Parois calorifugées $\Rightarrow Q = 0$.
- Donc $\Delta U = 0$: la détente de Joule–Gay-Lussac est **isoénergétique**.

Pour un gaz parfait ($U = U(T)$), $\Delta U = 0 \Rightarrow \Delta T = 0$: **le gaz parfait ne se refroidit pas** dans une détente dans le vide. Un gaz réel, lui, se refroidit légèrement (l'énergie sert à vaincre les forces attractives intermoléculaires). Cette détente est bien sûr **irréversible**.

1.12.2 Détente de Joule–Thomson (Joule–Kelvin)

Un gaz s'écoule lentement et de façon continue à travers une paroi poreuse séparant deux régions à pressions constantes $P_1 > P_2$. L'ensemble est calorifugé. Le bilan énergétique sur une masse élémentaire donne

$$H_1 = H_2 \quad (\text{détente isenthalpique})$$

Pour un gaz parfait ($H = H(T)$), on en déduit $T_1 = T_2$. Pour un gaz réel, la température varie : c'est le principe de la liquéfaction des gaz et des machines frigorifiques (détendeur).

1.13 Cycle thermodynamique

1.13.1 Définition et propriétés

Un **cycle** est une transformation à l'issue de laquelle le système revient à son état initial : $i \equiv f$.

$$\oint dU = 0 \Rightarrow \Delta U_{\text{cycle}} = 0 \quad \Rightarrow \quad W_{\text{cycle}} = -Q_{\text{cycle}}$$

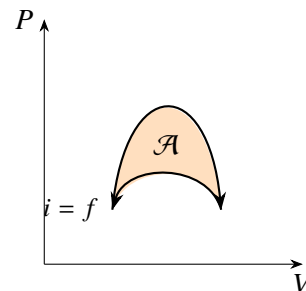
De même $\Delta H_{\text{cycle}} = 0$ et (chapitre 2) $\Delta S_{\text{cycle}} = 0$: toutes les fonctions d'état reviennent à leur valeur initiale.

Le travail échangé au cours d'un cycle vaut

$$W_{\text{cycle}} = - \oint P dV.$$

Remarque : le **sens de parcours** du cycle est essentiel. L'intégrale calculant le travail est égale, au signe près, à la **surface intérieure** à la courbe fermée représentant le cycle.

- **Sens horaire** : $W_{\text{cycle}} < 0$, le système *produit* un travail net $\Rightarrow$ **cycle moteur**.
- **Sens antihoraire (trigonométrique)** : $W_{\text{cycle}} > 0$, on *fournit* un travail net au système $\Rightarrow$ **cycle récepteur** (réfrigérateur, pompe à chaleur, compresseur).



$$|W_{\text{cycle}}| = \mathcal{A}_{\text{cycle}}$$

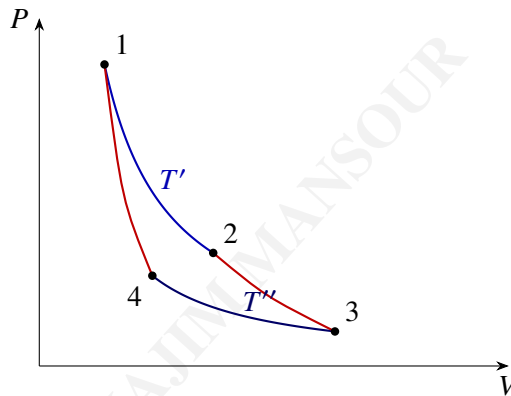
1.13.2 Machines thermiques : première approche

Machine	W_{cycle}	Sens	Rôle
Moteur thermique	< 0	horaire	convertir de la chaleur en travail
Réfrigérateur	> 0	antihoraire	extraire de la chaleur d'une source froide
Pompe à chaleur	> 0	antihoraire	fournir de la chaleur à une source chaude
Compresseur	> 0	antihoraire	élever la pression d'un gaz

Le chapitre 3 sera entièrement consacré à ces machines.

1.14 Exemple fondamental : le cycle de Carnot

1.14.1 Description du cycle



Le cycle est constitué de 4 transformations, ici représentées dans le sens horaire (moteur) :

- 1 → 2 : **détente isotherme** à la température T' (source chaude), le gaz reçoit $Q_{12} > 0$;
- 2 → 3 : **détente adiabatique réversible**, le gaz se refroidit de T' à T'' ;
- 3 → 4 : **compression isotherme** à la température T'' (source froide), le gaz cède $Q_{34} < 0$;
- 4 → 1 : **compression adiabatique réversible**, le gaz se réchauffe de T'' à T' .

Le cycle de Carnot est le **seul cycle ditherme réversible** : les seuls échanges thermiques ont lieu à température constante, donc le gaz est toujours à la température de la source avec laquelle il échange. C'est cette propriété qui le rend optimal.

1.14.2 Bilan des échanges

Isothermes ($\Delta U = 0$).

$$Q_{12} = -W_{12} = \int_1^2 P dV = \int_1^2 \frac{nRT'}{V} dV = nRT' \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

$$Q_{12} = nRT' \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) > 0 \quad (\text{chaleur reçue de la source chaude}) \quad (1.5)$$

$$Q_{34} = -W_{34} = nRT'' \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right) = -nRT'' \ln\left(\frac{V_3}{V_4}\right) < 0 \quad (1.6)$$

Adiabatiques. $Q_{23} = Q_{41} = 0$ et

$$W_{23} = nC_V(T'' - T'), \quad W_{41} = nC_V(T' - T'') = -W_{23}.$$

Les travaux des deux adiabatiques **se compensent exactement** : $W_{23} + W_{41} = 0$. Il ne reste donc que

$$W_C = W_{12} + W_{34}.$$

Bilan.

$$\begin{cases} Q_{12} = \text{chaleur reçue de la source chaude} (> 0) \\ Q_{34} = \text{chaleur cédée à la source froide} (< 0) \\ W_C = -(Q_{12} + Q_{34}) = \text{travail net fourni par le cycle} (< 0) \end{cases}$$

1.14.3 Rendement

Par définition, le rendement d'un moteur est le rapport de ce que l'on *veut* (le travail fourni) à ce que l'on *paie* (la chaleur reçue de la source chaude) :

$$\eta = \frac{|\text{travail fourni}|}{\text{chaleur reçue}} = -\frac{W_C}{Q_{12}} = \frac{Q_{12} + Q_{34}}{Q_{12}} = 1 + \frac{Q_{34}}{Q_{12}}.$$

En remplaçant :

$$\eta = \frac{nRT' \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nRT'' \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)}{nRT' \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)}. \quad (\star)$$

Relation entre les volumes. On relie $V_2 \leftrightarrow V_3$ et $V_1 \leftrightarrow V_4$ par la loi de Laplace appliquée aux deux adiabatiques, sous la forme $TV^{\gamma-1} = \text{Cte}$:

$$\begin{cases} 2 \rightarrow 3 : T'V_2^{\gamma-1} = T''V_3^{\gamma-1} \Rightarrow V_3 = \left(\frac{T'}{T''}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} V_2 \\ 4 \rightarrow 1 : T'V_1^{\gamma-1} = T''V_4^{\gamma-1} \Rightarrow V_4 = \left(\frac{T'}{T''}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} V_1 \end{cases}$$

En divisant membre à membre :

$$\frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1} \quad \Longleftrightarrow \quad \ln \frac{V_4}{V_3} = -\ln \frac{V_2}{V_1}$$

Conclusion. En reportant dans $(\star)$, le facteur $\ln \frac{V_2}{V_1}$ se simplifie :

$$\eta = \frac{T' \ln \frac{V_2}{V_1} - T'' \ln \frac{V_2}{V_1}}{T' \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$\eta_C = \frac{T' - T''}{T'} = 1 - \frac{T''}{T'}$$

1.14.4 Discussion

- Le rendement de Carnot ne dépend **que des températures des deux sources**, et **pas** de la nature du fluide ni des volumes : c'est une propriété universelle (théorème de Carnot, chapitre 3).
- $\eta_C < 1$ **strictement**, car $T'' > 0 \text{ K}$: il est *impossible* de convertir intégralement de la chaleur en travail (ce sera l'énoncé de Kelvin du second principe).
- $\eta_C \rightarrow 1$ seulement si $T'' \rightarrow 0 \text{ K}$ ou $T' \rightarrow \infty$: deux situations inaccessibles.
- Un cycle réel, irréversible, aura toujours $\eta < \eta_C = 1 - \frac{T''}{T'}$.

Application numérique. Une centrale thermique fonctionne entre $T' = 560 \text{ K}$ (vapeur surchauffée) et $T'' = 300 \text{ K}$ (fleuve de refroidissement) :

$$\eta_C = 1 - \frac{300}{560} = 0,46 = 46 \text{ \%}.$$

Le rendement réel des centrales est de l'ordre de 35 % : l'écart mesure les irréversibilités.

Le cycle de Carnot est peut-être le plus célèbre des cycles thermodynamiques, **mais nous ne savons pas le construire !** Les échanges isothermes réversibles exigeraient un temps infini. Il constitue néanmoins la **référence absolue** : aucun cycle opérant entre T' et T'' n'aura un rendement supérieur à η_C .

1.15 Méthodologie de résolution des exercices

Méthode

1. **Définir le système** et vérifier s'il est fermé, isolé, calorifugé.
2. **Dresser le tableau des états** : pour chaque état i , écrire (P_i, V_i, T_i) et compléter avec $PV = nRT$. Ne jamais commencer les calculs énergétiques avant d'avoir tous les états.
3. **Convertir les unités** : T en kelvins, P en pascals, V en m^3 . C'est la première source d'erreurs.
4. **Identifier la nature de chaque transformation** (isotherme, isobare, isochore, adiabatique, réversible ou non) et repérer les *simplifications* : $W = 0$ si isochore, $Q = 0$ si adiabatique, $\Delta U = 0$ si isotherme d'un gaz parfait.
5. **Tracer le diagramme de Clapeyron**, même grossièrement : il empêche les erreurs de signe et révèle le caractère moteur/récepteur.
6. **Calculer dans l'ordre le plus économique** : en général ΔU (fonction d'état, facile) puis la grandeur la plus simple (W ou Q), et déduire la troisième par le premier principe $\Delta U = W + Q$.
7. **Vérifier la cohérence des signes** : une compression donne $W > 0$; un refroidissement donne $Q < 0$; sur un cycle $\Delta U = 0$.
8. **Vérifier les ordres de grandeur** : quelques centaines à quelques milliers de joules pour une mole de gaz dans les conditions usuelles.

1.16 Formulaire du chapitre

Équations d'état

$$PV = nRT = \frac{m}{M}RT = mrT, \quad r = \frac{R}{M}, \quad R = 8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (\text{van der Waals})$$

Travail et chaleur

$$\delta W = -P_{ext} dV, \quad \delta Q = C_V dT + l dV = C_P dT + h dP = \lambda dP + \mu dV$$

$$Q = mc \Delta T = nC \Delta T, \quad Q_{\text{chgt d'état}} = mL$$

Premier principe

$$dU = \delta W + \delta Q, \quad \Delta U = W + Q, \quad H = U + PV, \quad \Delta H = Q_P, \quad \Delta U = Q_V$$

Gaz parfait

$$\Delta U = C_V \Delta T, \quad \Delta H = C_P \Delta T, \quad C_P - C_V = nR, \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}, \quad C_P = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}, \quad C_V = \frac{d}{2}nR$$

Adiabatique réversible (Laplace)

$$PV^\gamma = \text{Cte}, \quad TV^{\gamma-1} = \text{Cte}, \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{Cte}$$

$$W_{\text{adiab}} = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1} = C_V (T_f - T_i) = \Delta U$$

Cycle

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0, \quad W_{\text{cycle}} = -Q_{\text{cycle}}, \quad |W_{\text{cycle}}| = \mathcal{A}_{\text{cycle}}$$

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_{\text{froide}}}{T_{\text{chaude}}}$$

Chapitre 2

Deuxième principe de la thermodynamique

2.1 Pourquoi un second principe ? Les limites du premier

2.1.1 Le premier principe ne dit rien du sens d'évolution

Le premier principe est une loi de **conservation** : il impose un bilan comptable ($\Delta U = W + Q$) mais il est **parfaitement symétrique dans le temps**. Il autorise donc des phénomènes que l'expérience n'observe *jamais*.

Quatre expériences de pensée que le premier principe n'interdit pas.

1. Un morceau de fer chaud plongé dans l'eau froide : le fer se *réchaufferait* encore en refroidissant l'eau. Le bilan $Q_{\text{fer}} = -Q_{\text{eau}}$ serait respecté... et pourtant cela n'arrive jamais.
2. Un caillou posé au sol se refroidit spontanément et bondit en l'air, convertissant sa chaleur en énergie cinétique. ΔU est conservée.
3. Un gaz réparti dans une enceinte se rassemble spontanément dans la moitié gauche. Aucune énergie n'est créée ni détruite.
4. Un navire avance en refroidissant l'eau de mer, convertissant intégralement cette chaleur en travail de propulsion : ce serait un *mouvement perpétuel de deuxième espèce*. L'océan contient 10^{24} J d'énergie thermique...

Conclusion : le premier principe est *nécessaire* mais *insuffisant*. Il manque un principe qui indique le **sens d'évolution spontanée** des systèmes et qui quantifie la **dégradation de l'énergie**. C'est le rôle du second principe.

2.1.2 Toutes les transformations réelles sont irréversibles

Cause d'irréversibilité	Exemple typique
Frottements (solides ou visqueux)	piston qui frotte, agitateur dans un fluide
Effet Joule	résistance parcourue par un courant (ex. 32)
Transfert thermique sous ΔT fini	fer chaud dans l'eau froide (ex. 28–31)
Détente brutale (dans le vide)	détente de Joule–Gay-Lussac, ex. 27
Diffusion, mélange	deux gaz que l'on met en contact
Réaction chimique spontanée	combustion
Changement d'état hors équilibre	surfusion, ébullition violente

Le point commun de toutes ces situations : **on ne peut pas revenir en arrière sans laisser de trace dans l'univers**. Le film passé à l'envers est absurde. Le second principe introduit une grandeur, l'**entropie**, dont la croissance est la « flèche du temps » thermodynamique.

2.2 Les énoncés historiques du second principe

2.2.1 Énoncé de Clausius (1850)

Énoncé de Clausius.

La chaleur ne passe jamais spontanément d'un corps froid à un corps chaud.

Autrement dit : *il n'existe pas de transformation dont le seul effet serait de transférer de la chaleur d'une source froide vers une source chaude.*

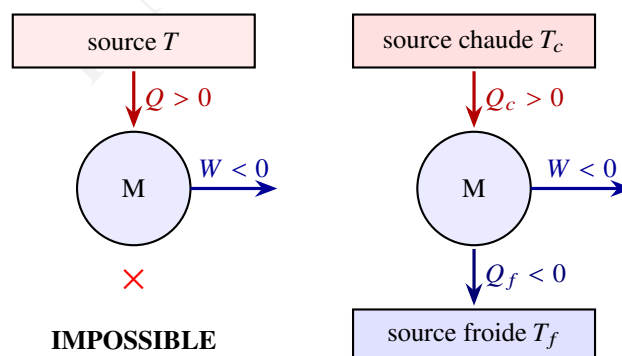
Le mot **spontanément** (ou « seul effet ») est capital : un réfrigérateur *fait* passer de la chaleur du froid vers le chaud, mais au prix d'un travail extérieur $W > 0$. Ce n'est donc pas « le seul effet ».

2.2.2 Énoncé de Kelvin–Planck (1851)

Énoncé de Kelvin.

Il est impossible d'extraire de la chaleur d'une substance (une seule source) et de la convertir intégralement en travail.

Autrement dit : *un moteur monotherme cyclique est impossible*. Il n'existe pas de **mouvement perpétuel de deuxième espèce**.



2.2.3 Équivalence des deux énoncés

Démonstration par l'absurde (Clausius $\Rightarrow$ Kelvin).

Supposons Kelvin faux : il existe un moteur monotherme $\mathcal{M}$ qui prélève $Q > 0$ à la source chaude T_c et produit $W = -Q$ intégralement.

Couplons $\mathcal{M}$ à un réfrigérateur $\mathcal{R}$ (parfaitement licite) alimenté par ce travail : $\mathcal{R}$ prélève Q_f à la source froide et cède $Q_f + |W|$ à la source chaude.

Bilan global du système $\{\mathcal{M} + \mathcal{R}\}$: la source chaude reçoit $Q_f + |W| - Q = Q_f$, la source froide cède Q_f , et le travail net est nul.

Le seul effet est donc un transfert de Q_f du froid vers le chaud $\Rightarrow$ **contradiction avec Clausius**. ■

Les énoncés de Clausius et de Kelvin sont **logiquement équivalents** : nier l'un revient à nier l'autre. Ils sont deux facettes de la même loi.

2.2.4 Énoncé de Carnot (1824)

Énoncé de Carnot.

Un cycle ditherme ne peut fournir du travail au milieu extérieur que s'il reçoit de la chaleur de la source chaude et en cède à la source froide.

C'est la forme la plus « pratique » : elle sera exploitée intégralement au chapitre 3.

2.3 Du cycle de Carnot à l'entropie

2.3.1 Le théorème de Carnot

Théorème de Carnot.

1. Tous les moteurs **réversibles** fonctionnant entre les deux mêmes sources (T_c , T_f) ont le **même** rendement :

$$\eta_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}.$$

2. Le rendement d'un moteur **irréversible** fonctionnant entre ces mêmes sources est **strictement inférieur** : $\eta < \eta_C$.

Le point remarquable est que η_C ne dépend **que des températures** : ni du fluide, ni de la géométrie, ni des volumes. C'est cette universalité qui suggère l'existence d'une nouvelle fonction d'état.

2.3.2 L'égalité de Clausius pour le cycle de Carnot

Pour le cycle de Carnot réversible (chapitre 1) :

$$\eta_C = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_f}{Q_c} = -\frac{T_f}{T_c}$$

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

(cycle de Carnot réversible)

(2.1)

La grandeur $\frac{Q}{T}$ se conserve sur un cycle réversible, alors que Q ne se conserve pas. La température absolue T joue le rôle de **facteur intégrant** : elle transforme la forme non exacte δQ en une différentielle exacte $\frac{\delta Q_{rev}}{T}$.

2.3.3 Généralisation : l'inégalité de Clausius

En découpant un cycle quelconque en une infinité de petits cycles de Carnot élémentaires, Clausius a démontré :

$$\oint \frac{\delta Q}{T_{ext}} \leq 0 \quad \begin{cases} = 0 & \text{cycle réversible} \\ < 0 & \text{cycle irréversible} \end{cases} \quad (2.2)$$

Attention : T_{ext} est la température de la **source** avec laquelle le système échange, pas nécessairement celle du système (elles ne coïncident que si la transformation est réversible).

Pour n sources discrètes, l'inégalité s'écrit sous la forme utilisée au chapitre 3 :

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (2.3)$$

2.3.4 S est bien une fonction d'état

Démonstration. Considérons deux chemins **réversibles** (C_1) et (C_2) reliant les états A et B . Le cycle $A \xrightarrow{C_1} B \xrightarrow{C_2} A$ est réversible, donc

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0 = \int_{A(C_1)}^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} + \int_{B(C_2)}^A \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

soit

$$\int_{A(C_1)}^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{A(C_2)}^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}.$$

L'intégrale ne dépend **pas du chemin** : elle définit donc la variation d'une **fonction d'état**. ■

2.4 L'entropie : définition et propriétés

2.4.1 Définition de Clausius

Il existe une fonction d'état S , **extensive**, appelée **entropie**, dont la variation au cours d'une transformation **réversible** est

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad \Rightarrow \quad \Delta S_{\text{système}} = \int_i^f \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (2.4)$$

Q en joules, T en kelvins, ΔS en J K^{-1}

Attention aux trois pièges de cette formule :

1. T doit être en **kelvins** (jamais en $^{\circ}\text{C}$);
2. T ne sort de l'intégrale que si la transformation est **isotherme**;
3. l'indice « rev » est essentiel : si la transformation réelle est irréversible, on **invente un chemin réversible fictif** entre les mêmes états (c'est légitime car S est une fonction d'état).

2.4.2 Propriétés de l'entropie

- **Fonction d'état** : ΔS ne dépend que des états initial et final. Sur un cycle, $\oint dS = 0$.
- **Extensive** : $S_{\Sigma_1 \cup \Sigma_2} = S_{\Sigma_1} + S_{\Sigma_2}$. On peut donc additionner les entropies du système et de l'extérieur.
- **Additive pour des sous-systèmes** : c'est ce qui permet d'écrire $\Delta S_{univers} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext}$.
- **Définie à une constante près** (levée par le troisième principe).
- Unité : J K^{-1} ; entropie molaire en $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$, massique en $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$.

2.5 Énoncé moderne : entropie échangée et entropie créée

2.5.1 Le bilan entropique

La formulation la plus opérationnelle du second principe est un **bilan**, analogue au bilan de matière :

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S^c \quad \text{avec} \quad S^c \geq 0 \quad (2.5)$$

ΔS	variation d'entropie du système ; fonction d'état, se calcule sur un chemin réversible fictif.
$S_{\text{éch}} = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$	entropie échangée avec l'extérieur, <i>via</i> les transferts thermiques. Peut être > 0 , < 0 ou nulle.
S^c	entropie créée par les irréversibilités à l'intérieur du système. Toujours ≥ 0 .

$$\begin{cases} S^c = 0 & \text{transformation } \mathbf{réversible} \\ S^c > 0 & \text{transformation } \mathbf{irréversible} \\ S^c < 0 & \text{transformation } \mathbf{impossible} \end{cases}$$

L'entropie n'est pas une grandeur conservative : contrairement à l'énergie, elle peut être *créée* (jamais détruite). C'est la différence fondamentale entre le premier et le second principe.

2.5.2 Forme « univers » (celle du polycopié)

En regroupant le système et le milieu extérieur, on obtient la formulation équivalente employée dans tous les exercices :

$$\Delta S_{(univers)} \geq 0 \quad \text{avec} \quad \Delta S_{(univers)} = \Delta S_{(système)} + \Delta S_{(milieu extérieur)} \quad (2.6)$$

$$\begin{cases} \Delta S_{(univers)} = 0 & \text{pour un processus } \mathbf{réversible} \\ \Delta S_{(univers)} > 0 & \text{pour un processus } \mathbf{irréversible} \end{cases}$$

$\Delta S_{univers} = S^c$: les deux formulations sont identiques. Dans les exercices, on calcule séparément ΔS_{syst} et ΔS_{ext} , puis on conclut sur la réversibilité en regardant le signe de leur somme.

2.5.3 Le cas fondamental du thermostat

Un **thermostat** (ou source de chaleur, ou réservoir) est un système de capacité thermique **infinie** : sa température T_0 reste constante quels que soient les échanges. Tout échange avec un thermostat est **réversible de son point de vue interne** (pas de gradient en son sein).

$$\Delta S_{\text{thermostat}} = \frac{Q_{\text{reçue par le thermostat}}}{T_0} = \frac{-Q_{\text{reçue par le système}}}{T_0} \quad (2.7)$$

Erreur à ne jamais commettre : confondre le signe. Si le système reçoit $Q > 0$ de l'extérieur, alors l'extérieur a *cédé* Q , donc $\Delta S_{\text{ext}} = -\frac{Q}{T_{\text{ext}}}$.

2.6 Identités thermodynamiques

2.6.1 Les deux identités fondamentales

Pour une transformation **réversible** : $\delta Q_{\text{rev}} = T dS$ et $\delta W_{\text{rev}} = -P dV$. Le premier principe $dU = \delta W + \delta Q$ donne alors

$$dU = T dS - P dV \quad (\text{première identité thermodynamique}) \quad (2.8)$$

Et avec $H = U + PV$, $dH = dU + P dV + V dP$:

$$dH = T dS + V dP \quad (\text{deuxième identité thermodynamique}) \quad (2.9)$$

Point crucial : ces identités ne relient que des **fonctions d'état**. Elles sont donc valables pour **toute** transformation, réversible *ou non*. C'est ce qui permet de calculer ΔS dans tous les cas.

On en déduit immédiatement les expressions de dS :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \quad \text{et} \quad dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP \quad (2.10)$$

2.7 Calcul pratique des variations d'entropie

2.7.1 Gaz parfait : les trois expressions

Partons de $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$ avec $dU = C_V dT$ et $\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$:

Variables (T, V) :

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad \Rightarrow \quad \Delta S = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (2.11)$$

De même à partir de $dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP$:

Variables (T, P) :

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i} \quad (2.12)$$

Et en éliminant T grâce à $PV = nRT$:

Variables (P, V) :

$$\Delta S = C_V \ln \frac{P_f}{P_i} + C_P \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (2.13)$$

Méthode

Quelle formule choisir ? Celle dont les deux variables sont données dans l'énoncé.

- On connaît T et $V \Rightarrow$ formule (10)
- On connaît T et $P \Rightarrow$ formule (11)
- On connaît P et $V \Rightarrow$ formule (12)

Les trois donnent évidemment le même résultat.

2.7.2 Cas particuliers pour le gaz parfait

Transformation	Variation d'entropie du gaz
Isotherme	$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = -nR \ln \frac{P_f}{P_i}$
Isochore	$\Delta S = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} = C_V \ln \frac{P_f}{P_i}$
Isobare	$\Delta S = C_P \ln \frac{T_f}{T_i} = C_P \ln \frac{V_f}{V_i}$
Adiabatique réversible	$\Delta S = 0$ (isentropique)
Adiabatique irréversible	$\Delta S > 0$

Vérification de la loi de Laplace. Une adiabatique réversible est isentropique : $\Delta S = 0$ donne $C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} = 0$, soit $\ln(T V^{nR/C_V}) = \text{Cte}$, c'est-à-dire $TV^{\gamma-1} = \text{Cte}$. **On retrouve Laplace :** c'est un excellent test de cohérence entre les deux chapitres.

2.7.3 Phases condensées (solides et liquides)

Pour un solide ou un liquide, on néglige la dilatation : $V \simeq \text{Cte}$, donc $C_P \simeq C_V \simeq C = mc$. Alors $\delta Q = mc dT$ et

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} mc \frac{dT}{T} = mc \ln \frac{T_f}{T_i} \quad (c \text{ supposée constante}) \quad (2.14)$$

Cette formule est utilisée dans les exercices 28, 29, 30, 31, 33 et 37. Le signe est immédiat : si le corps se refroidit ($T_f < T_i$), alors $\Delta S < 0$; s'il se réchauffe, $\Delta S > 0$.

2.7.4 Changement d'état

À température constante T_{ch} , la chaleur latente L est échangée de façon **réversible** (les deux phases coexistent à l'équilibre) :

$$\Delta S_{\text{chgt d'état}} = \frac{m L}{T_{ch}} \quad (2.15)$$

Transition	Signe de ΔS	Interprétation
Fusion (solide $\rightarrow$ liquide)	> 0	le désordre augmente
Vaporisation (liquide $\rightarrow$ gaz)	$\gg 0$	désordre maximal
Solidification	< 0	le système s'ordonne
Liquéfaction	< 0	le système s'ordonne

2.7.5 Trajet complet avec changements d'état

Méthode

Pour calculer ΔS d'un corps passant de T_1 (solide) à T_3 (liquide) en traversant la fusion à T_2 :

$$\Delta S = \underbrace{\int_{T_1}^{T_2} mc_s \frac{dT}{T}}_{\text{chauffage solide}} + \underbrace{\frac{mL_f}{T_2}}_{\text{fusion}} + \underbrace{\int_{T_2}^{T_3} mc_\ell \frac{dT}{T}}_{\text{chauffage liquide}} = mc_s \ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{mL_f}{T_2} + mc_\ell \ln \frac{T_3}{T_2}$$

C'est exactement la démarche de l'exercice 37.

2.7.6 Entropie de mélange de deux gaz parfaits

Deux gaz parfait différents, initialement séparés dans les volumes V_1 et V_2 à même T et même P , sont mis en contact. Chaque gaz se détend de V_i à $V_1 + V_2$:

$$\Delta S_{\text{mel}} = -R \sum_i n_i \ln x_i > 0 \quad \text{avec} \quad x_i = \frac{n_i}{n_{\text{tot}}} \quad (2.16)$$

Comme $x_i < 1$, $\ln x_i < 0$ et $\Delta S_{\text{mel}} > 0$: le mélange est **spontané et irréversible**. On ne « démélange » jamais spontanément deux gaz.

2.8 Exemples canoniques traités en détail

2.8.1 Compression isotherme quasi-statique (réversible)

Situation (exercice 26). n moles de gaz parfait dans un cylindre en contact avec l'air ambiant à T_{ext} constante. On comprime *très lentement* de P_1 à $P_2 > P_1$, de sorte que $T = T_{\text{ext}}$ à chaque instant.

Système : $\Delta U = 0$ (isotherme, gaz parfait) donc $Q = -W = -nRT \ln \frac{P_2}{P_1} < 0$.

$$\Delta S_{\text{gaz}} = \int \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_{\text{ext}}} = \frac{Q}{T_{\text{ext}}} = -nR \ln \frac{P_2}{P_1} < 0$$

Extérieur : l'air ambiant est un thermostat qui reçoit $-Q > 0$:

$$\Delta S_{\text{ext}} = \frac{-Q}{T_{\text{ext}}} = +nR \ln \frac{P_2}{P_1} > 0$$

Bilan :

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{gaz}} + \Delta S_{\text{ext}} = 0$$

Conclusion : l'entropie perdue par le gaz est *intégralement* gagnée par la source froide $\Rightarrow$ la transformation est **réversible**.

2.8.2 Compression isotherme brutale (irréversible)

Situation (exercice 27). Même état initial et même état final, mais on comprime *brutalement* en appliquant d'un coup $P_{ext} = P_2$.

Système : ΔS est une fonction d'état, donc **inchangée** :

$$\Delta S_{gaz} = -nR \ln \frac{P_2}{P_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} < 0$$

Extérieur : mais la chaleur échangée, elle, a changé !

$$W_{brusq} = -P_2(V_2 - V_1) = nRT_{ext} \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right) \Rightarrow Q_{brusq} = -W_{brusq} = -nRT_{ext} \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right)$$

$$\Delta S_{ext} = \frac{-Q_{brusq}}{T_{ext}} = +nR \left(\frac{P_2}{P_1} - 1 \right)$$

Bilan :

$$\Delta S_{univers} = nR \left[\frac{P_2}{P_1} - 1 - \ln \frac{P_2}{P_1} \right] > 0$$

car $x - 1 > \ln x$ pour tout $x \neq 1$. **Conclusion :** transformation **irréversible**.

Comparaison des deux exemples. Même état initial, même état final, donc **même** $\Delta S_{système}$. Mais l'entropie échangée diffère, donc S^c diffère. C'est la signature de l'irréversibilité.

2.8.3 Contact thermique entre deux corps

Situation (exercices 29 et 31). Deux solides de capacités $C_1 = m_1 c_1$ et $C_2 = m_2 c_2$, initialement à T_1 et T_2 , sont mis en contact dans une enceinte isolée.

Étape 1 — température finale (premier principe). $Q_{tot} = 0$:

$$m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2) = 0 \Rightarrow T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

Cas particulier $m_1 c_1 = m_2 c_2$: $T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$ (moyenne arithmétique).

Étape 2 — entropies.

$$\Delta S_1 = m_1 c_1 \ln \frac{T_f}{T_1} > 0 \quad \Delta S_2 = m_2 c_2 \ln \frac{T_f}{T_2} < 0$$

Étape 3 — bilan. Le système étant isolé, $S_{éch} = 0$ donc

$$S^c = \Delta S_{univers} = m_1 c_1 \ln \frac{T_f}{T_1} + m_2 c_2 \ln \frac{T_f}{T_2} > 0$$

Démonstration que ce résultat est toujours positif. Pour $m_1 c_1 = m_2 c_2 = C$:

$$S^c = C \ln \frac{T_f^2}{T_1 T_2} = C \ln \frac{\left(\frac{T_1 + T_2}{2}\right)^2}{T_1 T_2} > 0$$

car la **moyenne arithmétique** est toujours supérieure à la **moyenne géométrique** : $\frac{T_1 + T_2}{2} \geq \sqrt{T_1 T_2}$, avec égalité uniquement si $T_1 = T_2$. ■

2.8.4 Effet Joule dans une résistance

Situation (exercice 32). Une résistance R plongée dans un grand bain d'huile à T_0 est parcourue par un courant I pendant t .

L'énergie dissipée $Q = RI^2 t$ est intégralement transférée au bain.

Résistance : son état initial est identique à son état final (même T , même volume) donc $\Delta S_{\text{résistance}} = 0$.

Bain (thermostat) : il reçoit Q à T_0 constante :

$$\Delta S_{\text{bain}} = \frac{RI^2 t}{T_0} > 0$$

Bilan : $\Delta S_{\text{univers}} = \frac{RI^2 t}{T_0} > 0$: l'effet Joule est **intrinsèquement irréversible** (du travail électrique ordonné est intégralement dégradé en chaleur désordonnée).

2.8.5 Détente de Joule–Gay-Lussac

Un gaz parfait occupant V_1 se détend dans le vide jusqu'à $V_2 > V_1$, dans une enceinte rigide et calorifugée.

Premier principe : $W = 0$, $Q = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow T_f = T_i$ (gaz parfait).

Entropie : on *invente* un chemin réversible isotherme reliant les mêmes états :

$$\Delta S_{\text{gaz}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$$

Extérieur : aucun échange $\Rightarrow \Delta S_{\text{ext}} = 0$.

Bilan : $\Delta S_{\text{univers}} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} > 0$: la détente dans le vide est **totalelement irréversible**, bien que $Q = 0$.

Contre-exemple instructif : ici $S_{\text{éch}} = 0$ (car $Q = 0$) et pourtant $\Delta S > 0$: *toute l'entropie a été créée*. Ne jamais confondre « adiabatique » et « isentropique » !

2.9 Le diagramme entropique (T, S)

2.9.1 Intérêt du diagramme

Dans un diagramme (S, T), pour une transformation **réversible** :

$$\delta Q_{\text{rev}} = T dS \quad \Rightarrow \quad Q_{\text{rev}} = \int_i^f T dS$$

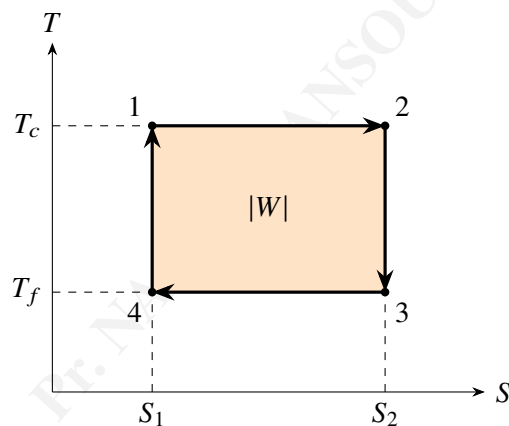
L'aire sous la courbe dans le diagramme entropique représente la **chaleur échangée** (de la même façon que l'aire sous $P(V)$ représente le travail dans le diagramme de Clapeyron).

2.9.2 Allure des transformations

Transformation	Allure dans (S, T)
Isotherme	segment horizontal
Adiabatique réversible (isentropique)	segment vertical
Isochore	exponentielle $T = T_0 e^{S/C_V}$ (pente forte)
Isobare	exponentielle $T = T_0 e^{S/C_P}$ (pente plus douce)

Puisque $C_P > C_V$, la courbe **isobare** est **moins pentue** que l'**isochore** dans le diagramme (S, T) : c'est le résultat démontré dans l'exercice 41 (cycle Diesel).

2.9.3 Le cycle de Carnot dans le diagramme entropique



Le cycle de Carnot est un **rectangle** dans le diagramme (S, T) : deux isothermes horizontales et deux isentropiques verticales. Cette propriété rend le calcul du rendement immédiat :

$$Q_c = T_c \Delta S, \quad Q_f = -T_f \Delta S, \quad \eta = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{T_f}{T_c}.$$

L'aire du rectangle est $|W| = (T_c - T_f)\Delta S$.

2.10 Interprétation statistique de l'entropie

2.10.1 La formule de Boltzmann

$$S = k_B \ln \Omega \quad \text{avec} \quad k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \quad (2.17)$$

où Ω est le **nombre de micro-états** (configurations microscopiques) compatibles avec le macro-état observé.

L'entropie mesure le désordre, ou plus précisément le **manque d'information** sur l'état microscopique du système. Plus un macro-état peut être réalisé de façons différentes, plus il est probable, plus son entropie est grande.

2.10.2 Pourquoi un logarithme ?

Pour deux systèmes indépendants, les configurations se **multiplient** : $\Omega_{1 \cup 2} = \Omega_1 \times \Omega_2$. Or l'entropie doit être **additive** (extensive) :

$$S_{1 \cup 2} = k_B \ln(\Omega_1 \Omega_2) = k_B \ln \Omega_1 + k_B \ln \Omega_2 = S_1 + S_2$$

Le logarithme est la *seule* fonction qui transforme un produit en somme.

2.10.3 Retrouver l'entropie de détente d'un gaz parfait

Considérons N molécules dans un volume V . Le nombre de positions accessibles à une molécule est proportionnel à V , donc pour N molécules $\Omega \propto V^N$. Alors

$$\Delta S = k_B \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = k_B \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^N = N k_B \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

On retrouve exactement l'expression thermodynamique ! Les deux approches, macroscopique (Clausius) et microscopique (Boltzmann), sont cohérentes.

2.10.4 Le sens du temps

Le second principe est un principe **statistique**, pas absolu. Il n'est pas *impossible* que toutes les molécules d'air d'une pièce se rassemblent dans un coin : c'est seulement d'une probabilité de l'ordre de $2^{-10^{25}}$ — soit jamais à l'échelle de l'âge de l'univers. C'est la raison profonde de l'irréversibilité macroscopique.

2.11 Le troisième principe (principe de Nernst)

Troisième principe.

L'entropie d'un cristal parfait est nulle au zéro absolu :

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} S = 0$$

Interprétation statistique : à $T = 0 \text{ K}$, le système est dans son unique état fondamental, $\Omega = 1$, donc $S = k_B \ln 1 = 0$.

- Ce principe lève l'indétermination de la constante d'intégration : il permet de définir des **entropies absolues** $S(T)$ (tabulées en chimie).
- Conséquence : le zéro absolu est **inatteignable** en un nombre fini d'opérations.
- Conséquence : $C_P \rightarrow 0$ et $C_V \rightarrow 0$ quand $T \rightarrow 0 \text{ K}$ (sinon l'intégrale $\int C_P dT/T$ divergerait).

2.12 Fonctions thermodynamiques et critères d'évolution

2.12.1 Énergie libre et enthalpie libre

Travailler avec $\Delta S_{univers}$ est peu commode en pratique. On définit deux nouvelles fonctions d'état permettant de raisonner *uniquement* sur le système :

$$F = U - TS \quad \text{énergie libre (Helmholtz)} \quad (2.18)$$

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad \text{enthalpie libre (Gibbs)} \quad (2.19)$$

2.12.2 Critères d'évolution spontanée

Conditions	Critère d'évolution	Équilibre
Système isolé (U, V fixés)	$\Delta S \geq 0$	S maximale
T et V fixés	$\Delta F \leq 0$	F minimale
T et P fixés	$\Delta G \leq 0$	G minimale

En chimie, la quasi-totalité des réactions se déroulent à T et P fixés : c'est pourquoi le critère $\Delta G < 0$ (réaction spontanée) y est omniprésent.

2.12.3 Travail maximal récupérable

$$|W_{utile}| \leq |\Delta F| \quad (T, V \text{ fixés}), \quad |W_{utile}| \leq |\Delta G| \quad (T, P \text{ fixés}) \quad (2.20)$$

L'égalité n'est atteinte que pour une transformation **réversible** : les irréversibilités « gaspillent » une part $T S^c$ de l'énergie disponible. C'est le **théorème de Gouy–Stodola** :

$$W_{perdu} = T_0 S^c.$$

2.13 Méthodologie de calcul d'une variation d'entropie

Méthode

1. **Définir clairement le système** et repérer s'il est isolé, calorifugé, en contact avec un ou plusieurs thermostats.
2. **Déterminer l'état final** en appliquant *d'abord* le premier principe (température d'équilibre, masse fondue, etc.).
3. **Calculer** $\Delta S_{système}$ en *oubliant complètement* le chemin réel : choisir le chemin réversible le plus simple reliant les mêmes états.
 - gaz parfait : une des trois formules (10), (11), (12) ;
 - solide/liquide : $mc \ln \frac{T_f}{T_i}$;
 - changement d'état : $\frac{mL}{T_{ch}}$;
 - trajet composite : découper en étapes et **sommer**.

4. **Calculer** $\Delta S_{exterieur}$ avec la chaleur *réellement* échangée :

$$\Delta S_{ext} = \sum_i \frac{-Q_i}{T_i}$$

(attention au signe : $-Q$ car le système reçoit Q).

5. **Faire le bilan** : $\Delta S_{univers} = \Delta S_{syst} + \Delta S_{ext} = S^c$.
6. **Conclure** : $S^c = 0$ réversible ; $S^c > 0$ irréversible ; $S^c < 0$ **erreur de calcul** (ou transformation impossible).
7. **Vérifier l'unité** : J K^{-1} , et l'ordre de grandeur (quelques J K^{-1} à quelques centaines).

Les cinq erreurs les plus fréquentes

1. Utiliser T en degrés Celsius au lieu de kelvins.
2. Écrire $\Delta S = \frac{Q_{rel}}{T}$ pour une transformation irréversible. Faux : il faut Q_{rev} ou un chemin fictif.
3. Oublier le signe – dans $\Delta S_{ext} = -\frac{Q}{T_{ext}}$.
4. Affirmer « adiabatique donc $\Delta S = 0$ ». Vrai seulement si en plus la transformation est réversible.
5. Croire que $\Delta S_{système}$ est toujours positive : c'est $\Delta S_{univers}$ qui l'est.

2.14 Formulaire du chapitre

Définition et second principe

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}, \quad \Delta S = S_{\text{éch}} + S^c, \quad S_{\text{éch}} = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}, \quad S^c \geq 0$$

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} \geq 0 \quad (= 0 \text{ si réversible})$$

Inégalité de Clausius

$$\oint \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \leq 0 \quad \text{soit} \quad \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Identités thermodynamiques

$$dU = T dS - P dV, \quad dH = T dS + V dP$$

Gaz parfait

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} = C_P \ln \frac{T_f}{T_i} - nR \ln \frac{P_f}{P_i} = C_V \ln \frac{P_f}{P_i} + C_P \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Phase condensée / changement d'état / thermostat

$$\Delta S = mc \ln \frac{T_f}{T_i}, \quad \Delta S = \frac{mL}{T_{ch}}, \quad \Delta S_{th} = \frac{Q_{th}}{T_0}$$

Contact thermique de deux corps

$$T_f = \frac{m_1 c_1 T_1 + m_2 c_2 T_2}{m_1 c_1 + m_2 c_2}, \quad S^c = m_1 c_1 \ln \frac{T_f}{T_1} + m_2 c_2 \ln \frac{T_f}{T_2} > 0$$

Statistique et troisième principe

$$S = k_B \ln \Omega, \quad k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, \quad \lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Fonctions libres

$$F = U - TS, \quad G = H - TS, \quad W_{\text{perdu}} = T_0 S^c$$

Rendement de Carnot

$$\eta_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Chapitre 3

Machines thermiques

3.1 Généralités

3.1.1 Définition

On appelle **machine thermique** un système échangeant des transferts thermiques (chaleur) avec une ou plusieurs **sources** et du travail avec le milieu extérieur, pour transformer de l'énergie thermique en d'autres formes d'énergie utile. Pour cela, la machine soumet un **agent matériel** (un fluide) à une **transformation cyclique**.

Trois éléments caractérisent donc toute machine thermique :

Le fluide	appelé agent thermique, fluide caloporteur ou fluide moteur. Il subit un cycle : eau/vapeur, air, mélange air-carburant, fluide frigorigène.
Les sources	thermostats de températures T_i imposées et constantes, avec lesquels le fluide échange Q_i .
Le milieu extérieur mécanique	piston, turbine, arbre moteur, avec lequel le fluide échange W .

Exemples.

- La **machine à vapeur**, qui transforme de la chaleur en travail mécanique, utilise comme agent matériel l'eau ;
- les **moteurs à combustion interne** (essence, Diesel) emploient un mélange combustible-air ;
- les **turbines à gaz** et turbo réacteurs utilisent l'air ;
- les **machines frigorifiques** et **pompes à chaleur**, qui permettent d'enlever de la chaleur à une source déjà froide, utilisent un fluide frigorigène (ammoniac, R134a, CO₂)...

3.1.2 Notion de source de chaleur (thermostat)

Une **source de chaleur** (ou thermostat, ou réservoir thermique) est un système de capacité thermique **très grande** devant celle du fluide : sa température T_i reste **constante** quelle que soit la quantité de chaleur qu'elle échange.

En pratique : l'atmosphère, un fleuve, l'océan, le sol, une grande masse d'eau, la chambre de combustion entretenue à température fixe.

Attention : dans les exercices 39, 40 et 45, les « sources » ont au contraire une capacité thermique **finie** ; leur température varie donc au cours du fonctionnement. La machine finit par s'arrêter (voir §3.8).

3.1.3 Classification selon le nombre de sources

Nom	Nombre de sources	Exemple
Monotherme	1	agitateur de Joule (récepteur seulement)
Ditherme	2	moteur, réfrigérateur, pompe à chaleur
Tritherme	3	réfrigérateur à absorption (sans compresseur)
Polytherme	$n > 2$	installations industrielles complexes

3.1.4 Convention et vocabulaire

On conserve la convention du banquier : W , Q_i sont comptés **algébriquement** du point de vue du **fluide**.

Machine motrice (moteur)	le fluide fournit du travail : $W < 0$
Machine réceptrice	le fluide reçoit du travail : $W > 0$

3.2 Les deux relations fondamentales

Pour pouvoir fonctionner, toute machine thermique doit « vérifier » deux relations.

3.2.1 Relation I : conséquence du premier principe

Le fluide décrit une transformation **cyclique** : la variation de la fonction d'état énergie interne U est nulle, $\Delta U = 0$.

Or, pour un système fermé, immobile, échangeant avec l'extérieur du travail W et de la chaleur avec n sources, le premier principe s'écrit

$$\Delta U = \sum_{i=1}^n Q_i + W = 0.$$

Relation I :

$$\sum_{i=1}^n Q_i + W = 0$$

3.2.2 Relation II : conséquence du second principe

Pour ce même système subissant une transformation cyclique, $\Delta S = 0$ (S est aussi une fonction d'état). Le bilan entropique donne

$$\Delta S = \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}}_{S_{\text{éch}}} + S^c = 0 \quad \Rightarrow \quad \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = -S^c.$$

Or $S^c \geq 0$ (nulle si toutes les transformations sont réversibles). Donc :

Relation II :

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

(inégalité de Clausius)

Lecture des deux relations.

- La relation I est une **égalité comptable** : elle dit combien d'énergie circule.
- La relation II est une **inégalité** : elle dit ce qui est *possible* et fixe la limite de performance.
- L'égalité dans II caractérise une machine **réversible** : c'est la machine *idéale*, la plus performante.

3.2.3 Cas particulier fondamental : la machine ditherme

Avec deux sources seulement (source chaude T_c , source froide $T_f < T_c$) :

$$(I) \quad Q_c + Q_f + W = 0 \quad (II) \quad \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0 \quad (3.1)$$

Toute la suite du chapitre découle de la discussion de ce système de deux relations.

3.3 Impossibilité du moteur monotherme

3.3.1 Démonstration

Le système n'échange de la chaleur (Q_1) qu'avec une seule source de température T_1 et doit fournir du travail au milieu extérieur.

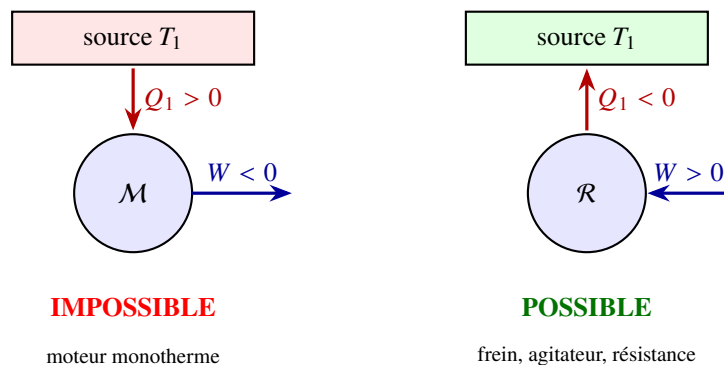
- D'après la **relation I** : $Q_1 + W = 0$, soit $Q_1 = -W$. W étant négatif (moteur), on doit avoir $Q_1 > 0$.
- D'après la **relation II** : $\frac{Q_1}{T_1} \leq 0$; comme $T_1 > 0$, cela impose $Q_1 \leq 0$.

Les deux conditions $Q_1 > 0$ et $Q_1 \leq 0$ sont **incompatibles**. Le système ne peut donc pas fournir du travail en recevant de la chaleur d'une seule source.

C'est exactement l'**énoncé de Kelvin** du second principe : il n'existe pas de **mouvement perpétuel de deuxième espèce**. C'est l'objet de l'exercice 25.

3.3.2 Le récepteur monotherme est possible

En revanche, si $W > 0$ alors $Q_1 = -W < 0$: les deux relations sont satisfaites.



Interprétation physique : on peut toujours transformer *intégralement* du travail en chaleur (frottements, effet Joule, agitateur de Joule). L'inverse est impossible. Le travail est une forme d'énergie « noble », ordonnée ; la chaleur est dégradée, désordonnée. Le second principe mesure cette **dissymétrie**.

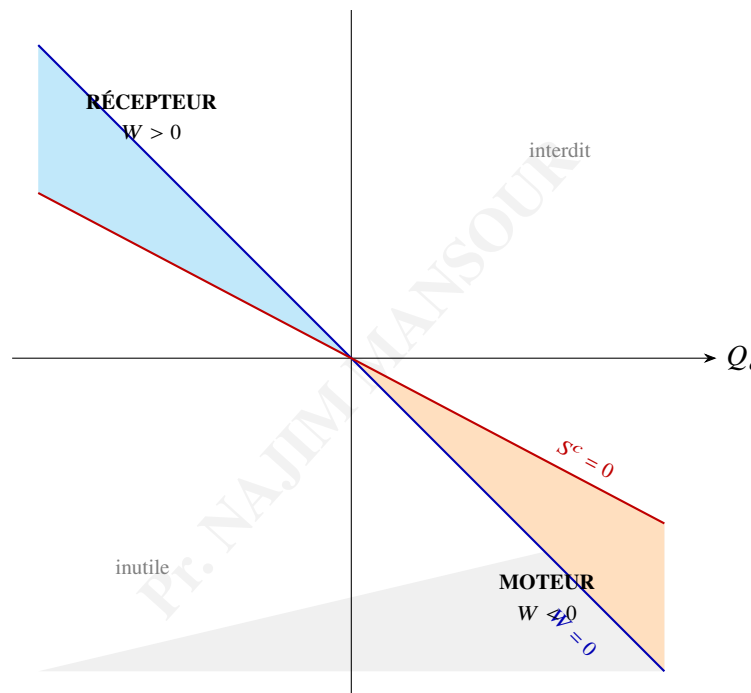
3.4 Étude générale des machines dithermes : le diagramme de Raveau

3.4.1 Construction

Représentons dans le plan (Q_c, Q_f) les deux relations :

- la droite $W = 0$ d'équation $Q_f = -Q_c$ (pente -1);
- la droite de Clausius $S^c = 0$ d'équation $Q_f = -\frac{T_f}{T_c} Q_c$ (pente $-T_f/T_c$, moins raide car $T_f < T_c$).

Le second principe impose de se placer **sous** la droite de Clausius.



3.4.2 Les quatre cas possibles

Q_c	Q_f	W	Interprétation
> 0	< 0	< 0	Moteur : convertit de la chaleur en travail
< 0	> 0	> 0	Récepteur : PAC ou machine frigorifique
> 0	> 0	< 0	Impossible (violerait Clausius)
< 0	< 0	> 0	Possible mais sans intérêt (dissipation pure)

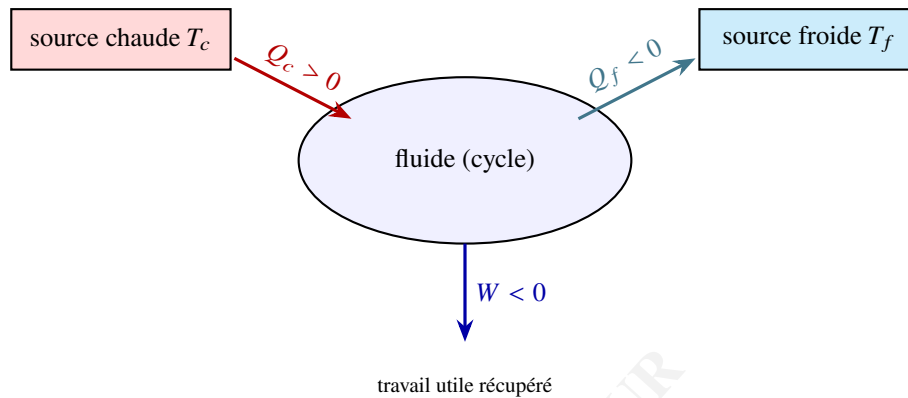
Conséquence majeure. Une machine ditherme ne peut être que **motrice** ($Q_c > 0, Q_f < 0$) ou **réceptrice** ($Q_c < 0, Q_f > 0$). Dans les deux cas, les échanges avec les deux sources sont **de signes opposés**.

3.5 Le moteur ditherme

3.5.1 Principe

Le système fournit du travail au milieu extérieur et échange de la chaleur avec deux sources de chaleur.

Un tel fonctionnement n'est possible que si le système reçoit un transfert thermique Q_c de la source chaude ($Q_c > 0$) et fournit une quantité de chaleur Q_f à la source froide ($Q_f < 0$).



Un cycle ditherme ne peut fournir du travail au milieu extérieur que s'il reçoit de la chaleur de la source chaude et en fournit à la source froide (énoncé de Carnot du second principe).

Conséquence pratique fondamentale. Il est *impossible* de construire un moteur qui transformerait toute la chaleur reçue en travail : une part $|Q_f|$ doit **obligatoirement** être rejetée à la source froide. C'est pourquoi toute centrale thermique possède une tour de refroidissement ou un fleuve, et toute automobile un radiateur.

3.5.2 Rendement du moteur ditherme

$$\eta = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie coûteuse}} = \frac{|W|}{Q_c} = -\frac{W}{Q_c} \quad (3.2)$$

W : produit par la machine ($W < 0$) Q_c : transfert thermique fourni au système par la source chaude ($Q_c > 0$)

À l'aide de la relation I, $W = -(Q_c + Q_f)$:

$$\eta = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{|Q_f|}{Q_c} \quad (3.3)$$

Puisque $Q_f < 0$, on a immédiatement $\eta < 1$: **le rendement d'un moteur thermique est toujours strictement inférieur à 1**, avant même d'invoquer le théorème de Carnot.

3.5.3 Théorème de Carnot

Théorème de Carnot. Le rendement de tous les cycles dithermes **réversibles** fonctionnant entre les mêmes sources, respectivement aux températures T_c et T_f , est le même :

$$\eta_C = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (3.4)$$

Le rendement de tout cycle **irréversible** fonctionnant entre les deux mêmes sources est strictement inférieur : $\eta < \eta_C$.

Démonstration générale à partir des deux relations.

Relation II : $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$. Comme $Q_c > 0$, divisons par $Q_c > 0$:

$$\frac{1}{T_c} + \frac{1}{T_f} \cdot \frac{Q_f}{Q_c} \leq 0 \implies \frac{Q_f}{Q_c} \leq -\frac{T_f}{T_c}$$

$$\implies \eta = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c} = \eta_C \blacksquare$$

L'égalité a lieu si et seulement si $S^c = 0$, c'est-à-dire si le cycle est réversible.

Trois remarques capitales sur η_C .

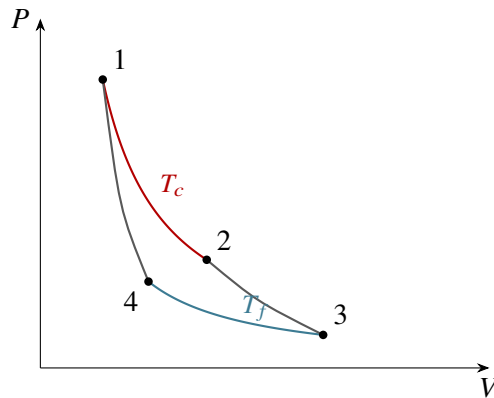
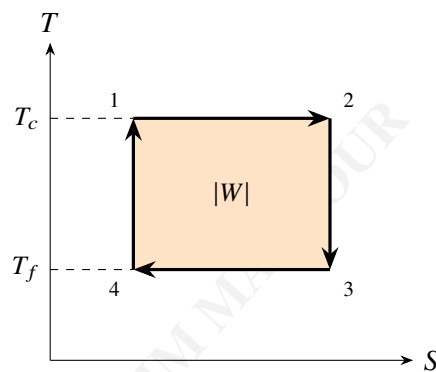
1. η_C ne dépend **que des températures** des sources : ni du fluide, ni de la géométrie, ni des pressions. C'est une propriété **universelle**.
2. $\eta_C < 1$ strictement, car $T_f > 0$ K. On ne peut approcher 1 qu'en faisant $T_f \rightarrow 0$ ou $T_c \rightarrow \infty$: deux impossibilités pratiques.
3. Pour **améliorer** un moteur, il faut **augmenter** T_c (la limite est la tenue des matériaux) ou **abaisser** T_f (la limite est la température ambiante).

Ordres de grandeur réels.

Machine	T_c (K)	T_f (K)	η_C
Centrale thermique classique	830	300	64 %
Centrale nucléaire (REP)	570	300	47 %
Moteur essence	2000	350	82 %
Moteur Diesel	2300	350	85 %

Les rendements *réels* valent respectivement 40, 33, 30 et 40 % : l'écart mesure les irréversibilités (frottements, combustion, transferts sous ΔT fini).

3.5.4 Le cycle de Carnot, machine idéale



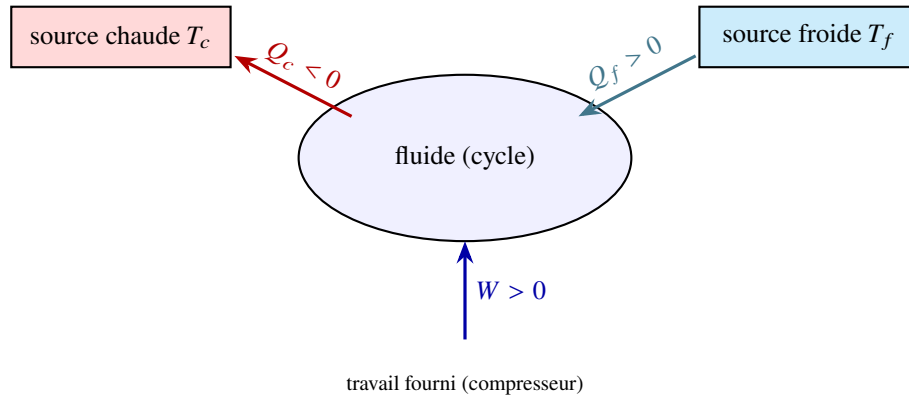
Dans le diagramme entropique, le cycle de Carnot est un **rectangle**, ce qui rend le calcul immédiat :

$$Q_c = T_c \Delta S, \quad Q_f = -T_f \Delta S, \quad |W| = (T_c - T_f) \Delta S, \quad \eta_C = 1 - \frac{T_f}{T_c}.$$

Le cycle de Carnot est la **référence absolue**, mais il est **irréalisable** : les échanges isothermes réversibles demanderaient un temps infini, et sa *puissance* serait donc nulle. Tous les cycles réels (Otto, Diesel, Brayton, Rankine, Stirling) sont des compromis entre rendement et puissance.

3.6 Les récepteurs : pompe à chaleur et machine frigorifique

3.6.1 Principe commun



Cycle récepteur (sens des transferts réels)

Un cycle ditherme récepteur (c'est-à-dire qui reçoit du travail du milieu extérieur) fournit de la chaleur à la source chaude et en reçoit de la source froide.

Le récepteur est le **moteur parcouru en sens inverse** : il « remonte » la chaleur du froid vers le chaud, ce qui n'est pas spontané (Clausius) et exige donc un travail extérieur.

3.6.2 Pompe à chaleur (PAC)

C'est un dispositif qui permet de **fournir de la chaleur** ($Q_c < 0$) à la source chaude (la maison à chauffer) en recevant un travail ($W > 0$) et de la chaleur de la source froide ($Q_f > 0$: l'air extérieur, le sol, un lac).

Coefficient d'efficacité (ou de performance, COP).

$$e_{PAC} = \frac{|Q_c|}{W} = -\frac{Q_c}{W} \quad (3.5)$$

Q_c : quantité de chaleur donnée à la source chaude (**utile**)
 W : travail fourni à la pompe à chaleur (l'énergie « **coûteuse** »)

Valeur maximale. Avec $W = -(Q_c + Q_f)$:

$$e_{PAC} = \frac{-Q_c}{-(Q_c + Q_f)} = \frac{1}{1 + \frac{Q_f}{Q_c}}$$

La relation II ($Q_c < 0$) donne cette fois $\frac{Q_f}{Q_c} \geq -\frac{T_f}{T_c}$, d'où

$$e_{PAC} \leq \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_c}} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

$e_{PAC} > 1$ **toujours!** Ce n'est pas une violation du premier principe : la PAC ne *crée* pas d'énergie, elle en **déplace**. Pour $T_c = 293\text{ K}$ et $T_f = 273\text{ K}$, $e_{max} = \frac{293}{20} \simeq 14,7$: un joule électrique permet d'apporter jusqu'à 14,7 J de chaleur dans la maison. En pratique on obtient $e \simeq 3$ à 5.

Remarque : une pompe à chaleur est d'autant plus efficace « qu'elle fournit beaucoup de chaleur » à la pièce à chauffer.

3.6.3 Machine frigorifique

C'est un dispositif qui permet de maintenir une basse température dans une zone froide en enlevant de la chaleur à la source froide ($Q_f > 0$), en recevant du travail ($W > 0$) et en donnant de la chaleur à la source chaude ($Q_c < 0$).

La source froide est donc généralement l'intérieur de la machine frigorifique, la source chaude la pièce dans laquelle se trouve la machine.

Coefficient d'efficacité.

$$e_F = \frac{Q_f}{W} \quad (3.6)$$

Q_f : transfert thermique pris à la source froide (**utile**)

W : travail fourni à la machine frigorifique (**coûteux**)

Valeur maximale.

$$e_F = \frac{Q_f}{-(Q_c + Q_f)} = \frac{1}{-\frac{Q_c}{Q_f} - 1} \leq \frac{1}{\frac{T_c}{T_f} - 1} \quad \Rightarrow \quad e_F \leq \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

Une machine frigorifique est d'autant plus performante « qu'elle enlève beaucoup de chaleur » à la source froide.

Relation entre les deux efficacités.

$$e_{PAC} - e_F = \frac{-Q_c - Q_f}{W} = \frac{W}{W} = 1 \quad \Rightarrow \quad e_{PAC} = e_F + 1$$

La PAC est toujours « meilleure » d'une unité : c'est logique, puisqu'elle récupère en plus le travail du compresseur sous forme de chaleur. C'est ce que l'on vérifie à l'exercice 46 ($e_{PAC} = 21$, $e_F = 20$).

3.7 Récapitulatif

	Moteur	Pompe à chaleur	Machine frigorifique
Signe des transferts énergétiques	$W < 0$ $Q_c > 0$ $Q_f < 0$	$W > 0$ $Q_c < 0$ $Q_f > 0$	$W > 0$ $Q_c < 0$ $Q_f > 0$
Sens du cycle en (P, V)	horaire	antihoraire	antihoraire
Grandeur utile	W	Q_c	Q_f
Grandeur coûteuse	Q_c	W	W
Rendement ou efficacité	$\eta = -\frac{W}{Q_c}$	$e = -\frac{Q_c}{W}$	$e = \frac{Q_f}{W}$
Valeur maximale (Carnot)	$\eta \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$	$e \leq \frac{T_c}{T_c - T_f}$	$e \leq \frac{T_f}{T_c - T_f}$
Valeur typique	< 1	> 1	> 1 possible

Mnémotechnique universelle.

$$\text{performance} = \frac{\text{ce que l'on veut}}{\text{ce que l'on paie}}$$

On écrit toujours un **rapport de valeurs absolues**, puis on ajuste le signe pour que le résultat soit positif.

3.8 Sources de capacité thermique finie

Dans les exercices 39, 40 et 45, les sources ne sont plus des thermostats : leur température évolue et la machine finit par s'arrêter.

3.8.1 Mise en équations

Soit une source de capacité C dont la température passe de T à $T + dT$; elle cède à la machine la chaleur élémentaire $\delta Q = -C dT$.

Méthode

Méthode générale (machine réversible).

1. Écrire le premier principe sous forme élémentaire : $\delta W + \delta Q_1 + \delta Q_2 = 0$.
2. Écrire la relation de Clausius sous forme élémentaire : $\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$.
3. Substituer $\delta Q_i = -C_i dT_i$ et **intégrer** l'équation différentielle obtenue.
4. Le fonctionnement cesse lorsque $T_1 = T_2 = T_\ell$.

3.8.2 Deux sources identiques : la température limite

Exercices 40 et 45. Deux solides de même capacité C , initialement à T_1^0 et T_2^0 .

Clausius pour une machine réversible :

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0 \implies \frac{-C dT_1}{T_1} + \frac{-C dT_2}{T_2} = 0 \implies \frac{dT_1}{T_1} + \frac{dT_2}{T_2} = 0$$

Intégration : $\ln(T_1 T_2) = \text{Cte}$, soit $T_1 T_2 = K = T_1^0 T_2^0$. À l'arrêt, $T_1 = T_2 = T_\ell$:

$$T_\ell = \sqrt{T_1^0 \cdot T_2^0} \quad (\text{moyenne géométrique}) \quad (3.7)$$

Le travail total récupéré vaut alors

$$W + Q_1 + Q_2 = 0 \quad \text{avec} \quad Q_i = C(T_i^0 - T_\ell)$$

$$\xi = |W| = C \left(T_1^0 + T_2^0 - 2\sqrt{T_1^0 T_2^0} \right) = C \left(\sqrt{T_1^0} - \sqrt{T_2^0} \right)^2 > 0 \quad (3.8)$$

Comparaison très instructive.

- Si l'on met simplement les deux corps **en contact** (sans machine), la température finale est la **moyenne arithmétique** $\frac{T_1 + T_2}{2}$ et le travail récupéré est **nul**.
- Avec une machine **réversible**, la température finale est la **moyenne géométrique** $\sqrt{T_1 T_2}$, qui est **plus basse**, et l'on récupère du travail.

La différence $C \left(\frac{T_1 + T_2}{2} - \sqrt{T_1 T_2} \right)$ est exactement l'énergie qu'on a « gaspillée » en laissant les corps se mettre en contact directement : c'est du **travail perdu**.

3.8.3 Travail maximal récupérable sur une source qui se refroidit

Exercice 39. Source chaude de capacité mc_p passant de T_1 à T_0 , source froide = thermostat à T_0 .

Quand la source chaude passe de T à $T + dT$, elle fournit $\delta Q = -mc_p dT$ à une machine de Carnot de rendement instantané $\rho = 1 - \frac{T_0}{T}$. Le travail élémentaire récupéré est

$$\delta W = - \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) mc_p dT$$

En intégrant de T_1 à T_0 :

$$W = mc_p (T_1 - T_0) + mc_p T_0 \ln \frac{T_0}{T_1} \quad (3.9)$$

Et le rendement global de l'opération :

$$\rho_t = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{T_0}{T_1 - T_0} \ln \frac{T_1}{T_0} \quad (3.10)$$

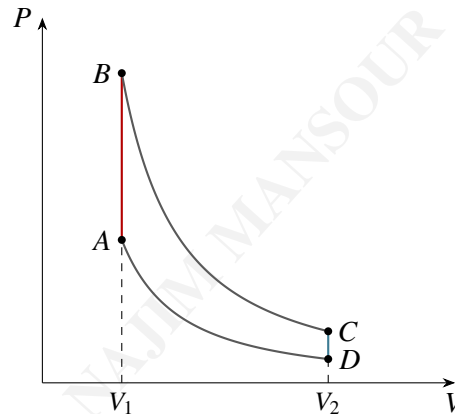
Numériquement, pour $T_1 = 400$ K et $T_0 = 300$ K : $\rho_t = 0,137$, à comparer à $\eta_C = 1 - 300/400 = 0,25$.
Le rendement chute car la source chaude se refroidit progressivement.

3.9 Les cycles moteurs usuels

3.9.1 Tableau de synthèse

Cycle	Composition	Application	Exo
Carnot	2 isothermes + 2 adiabatiques	référence théorique	22, 46
Beau de Rochas (Otto)	2 isochores + 2 adiabatiques	moteur essence	35
Diesel	1 isobare + 1 isochore + 2 adiab.	moteur Diesel	41
Mixte (Sabathé)	1 isochore + 1 isobare + 2 adiab.	Diesel rapide	42
Brayton (Joule)	2 isobares + 2 adiabatiques	turbine à gaz	44
Stirling	2 isothermes + 2 isochores	moteur Stirling	48
Rankine	avec changement d'état	centrale à vapeur	—

3.9.2 Cycle de Beau de Rochas (moteur à essence)



Quatre temps : $A \rightarrow B$ explosion isochore (apport $Q_{AB} > 0$), $B \rightarrow C$ détente adiabatique motrice, $C \rightarrow D$ échappement isochore ($Q_{CD} < 0$), $D \rightarrow A$ compression adiabatique.

Rendement. Les travaux sont nuls sur les isochores :

$$W = W_{BC} + W_{DA} = nC_V(T_C - T_B + T_A - T_D)$$

$$\eta = -\frac{W}{Q_{AB}} = 1 - \frac{T_C - T_D}{T_B - T_A}$$

Avec $T_B V_1^{\gamma-1} = T_C V_2^{\gamma-1}$ et $T_A V_1^{\gamma-1} = T_D V_2^{\gamma-1}$:

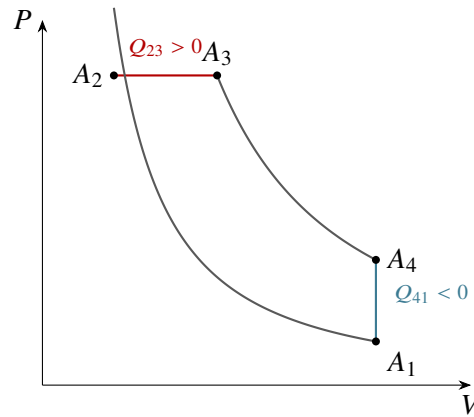
$$\frac{T_C}{T_B} = \frac{T_D}{T_A} = \frac{T_C - T_D}{T_B - T_A} = a^{1-\gamma}$$

$$\boxed{\eta = 1 - a^{1-\gamma} = 1 - \frac{1}{a^{\gamma-1}}} \quad \text{avec} \quad a = \frac{V_2}{V_1} \text{ (taux de compression)} \quad (3.11)$$

Pour $a = 9$ et $\gamma = 1,4$: $\eta = 0,585$.

Le rendement ne dépend que du **taux de compression** a . On voudrait donc a le plus grand possible... mais au-delà de $a \approx 10$ le mélange air–essence s’auto-enflamme avant l’étincelle : c’est le **cliquetis**. C’est précisément ce que le moteur Diesel exploite.

3.9.3 Cycle Diesel



Rendement (exercice 41). L’apport de chaleur est isobare ($Q_{23} = nC_P\Delta T$), le rejet est isochore ($Q_{41} = nC_V\Delta T$) :

$$\eta = 1 + \frac{Q_{41}}{Q_{23}} = 1 + \frac{C_V(T_1 - T_4)}{C_P(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

En posant $x = \frac{V_1}{V_2}$ (taux de compression) et $y = \frac{V_1}{V_3}$ (taux de détente) :

$$\eta = 1 - \frac{y^{-\gamma} - x^{-\gamma}}{\gamma \left(\frac{1}{y} - \frac{1}{x} \right)} \quad (3.12)$$

Pour $x = 21$, $y = 7$, $\gamma = 1,4$: $\eta \simeq 0,62$.

Le moteur Diesel fonctionne **sans bougie** : le taux de compression élevé ($x \approx 20$) porte l’air à $T_2 \approx 900$ K, très au-dessus de la température d’inflammation du gazole injecté. L’auto-allumage remplace l’étincelle.

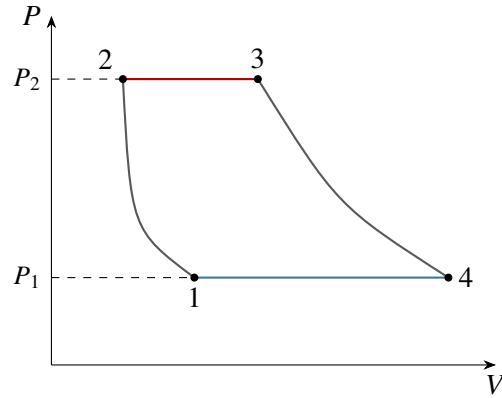
3.9.4 Cycle mixte (Sabathé)

C’est le modèle réaliste du Diesel rapide : la combustion est d’abord **isochore** ($2 \rightarrow 3$) puis **isobare** ($3 \rightarrow 4$), comme dans l’exercice 42. Il interpole entre Otto ($y = 1$) et Diesel pur.

$$\eta = 1 + \frac{T_1 - T_5}{T_3 - T_2 + \gamma(T_4 - T_3)} \quad (3.13)$$

3.9.5 Cycle de Brayton–Joule (turbine à gaz)

Deux adiabatiques et deux isobares : c’est le cycle des turboréacteurs et des centrales à gaz (exercice 44).



Rendement. Les deux échanges thermiques sont isobares : $Q_{23} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_3 - T_2) > 0$ et $Q_{41} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_1 - T_4) < 0$.

$$\eta = 1 + \frac{Q_{41}}{Q_{23}} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

Or les lois de Laplace donnent $\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$, d'où

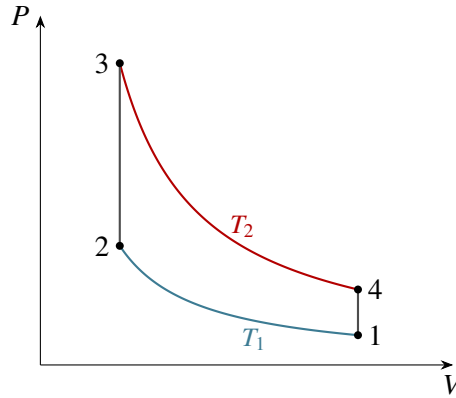
$$\eta = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad (3.14)$$

Le rendement ne dépend que du **rapport de pression** P_2/P_1 .

On vérifie bien $\eta < \eta_C = 1 - \frac{T_1}{T_3}$, puisque $T_2 < T_3$.

3.9.6 Cycle de Stirling avec régénération

Deux isothermes et deux isochores (exercice 48). Sa particularité : un **régénérateur** interne stocke la chaleur Q_{23} libérée lors du refroidissement isochore et la restitue lors de l'échauffement isochore.



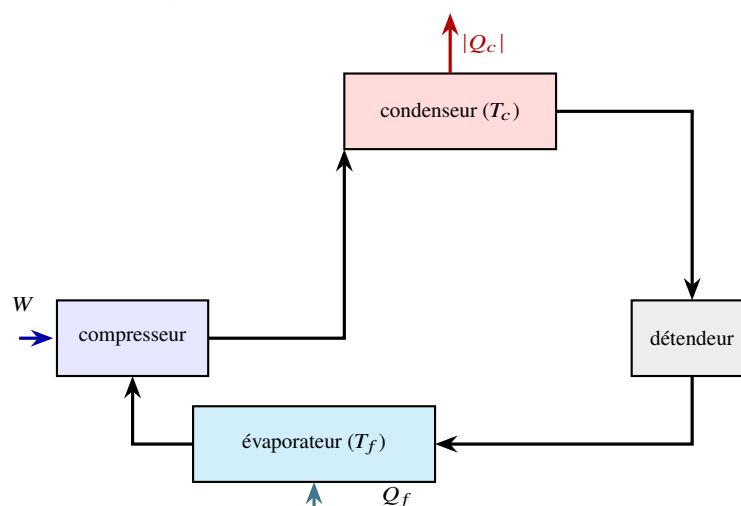
Les chaleurs isochores se compensent exactement : $Q_{41} = -Q_{23}$. Il ne reste que les échanges isothermes, exactement comme dans un cycle de Carnot :

$$\eta = \frac{|W|}{Q_{34}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \eta_{Carnot} \quad (3.15)$$

Le moteur de Stirling **idéal atteint le rendement de Carnot** tout en étant *constructible* : c'est son immense intérêt théorique. Ses limites pratiques sont la difficulté d'étanchéité et la faible puissance massique.

3.10 La machine frigorifique réelle

3.10.1 Les quatre organes



Organe	Transformation	Échange	Rôle
Compresseur	adiabatique (quasi)	$W > 0$	élever P et T
Condenseur	isobare	$Q_c < 0$	céder la chaleur au dehors
Détendeur	isenthalpique	—	chute de P et T
Évaporateur	isobare	$Q_f > 0$	prélever la chaleur au froid

C'est exactement la structure du cycle de l'**exercice 49** (compression adiabatique → refroidissement isobare → détente adiabatique → réchauffement isobare). Le fluide subit en réalité des changements d'état (vaporisation dans l'évaporateur, liquéfaction dans le condenseur), ce qui permet d'échanger beaucoup de chaleur à température constante.

3.10.2 Puissance et régime permanent

Pour une machine fonctionnant en continu, on raisonne en **puissances** (énergies par unité de temps) :

$$\mathcal{P}_W + \mathcal{P}_{Q_c} + \mathcal{P}_{Q_f} = 0, \quad e = \frac{|\mathcal{P}_{utile}|}{\mathcal{P}_W} \quad (3.16)$$

Exercice 47 — chauffage d'un appartement.

Les fuites thermiques s'écrivent $\delta Q = -aC(T - T_0) dt$. En régime permanent, la PAC doit compenser exactement ces pertes :

$$\mathcal{P}_{Q_c} = a C (T_1 - T_0) \quad \Rightarrow \quad \boxed{\mathcal{P} = \frac{a C (T_1 - T_0)}{e_{réelle}}}$$

Avec $e_{th} = \frac{T_1}{T_1 - T_0} = 29$, $e_{réelle} = 0,40 \times 29 = 11,6$, on trouve $\mathcal{P} = 850$ W. Un chauffage électrique direct aurait demandé 9,6 kW!

3.11 Irréversibilités et travail perdu

3.11.1 Entropie créée d'une machine

Pour une machine ditherme, le bilan entropique sur un cycle s'écrit

$$\Delta S_{fluide} = 0 = \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} + S^c$$

$$\boxed{S^c = -\left(\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f}\right) \geq 0} \quad (3.17)$$

S^c mesure quantitativement le « défaut de qualité » de la machine.

3.11.2 Théorème de Gouy–Stodola

$$\boxed{W_{perdu} = |W_{rev}| - |W_{réel}| = T_f S^c} \quad (3.18)$$

Chaque unité d'entropie créée détruit T_f joules de travail exploitable. Optimiser une machine, c'est **traquer les sources d'entropie créée** : frottements, pertes de charge, transferts thermiques sous ΔT fini, mélange de fluides à températures différentes.

3.11.3 Rendement isentropique

Pour comparer une machine réelle à son équivalent réversible, les ingénieurs définissent :

$$\eta_{is} = \frac{\eta_{réel}}{\eta_C} \quad (\text{rendement de second principe, ou exergetique}) \quad (3.19)$$

Une centrale avec $\eta = 0,40$ et $\eta_C = 0,64$ a $\eta_{is} = 0,63$: elle exploite 63 % du potentiel théorique.

3.12 Méthodologie

Méthode

Résoudre un problème de machine thermique.

1. **Identifier la nature de la machine** : compter les sources, repérer le signe de W (ou le sens de parcours dans (P, V) : horaire = moteur).
2. **Dresser le tableau des états** (P_i, V_i, T_i) en exploitant l'équation d'état et les lois de chaque transformation (Laplace, Mariotte, Charles).
3. **Calculer Q et W transformation par transformation** en utilisant les résultats du chapitre 1 :
 - isochore : $W = 0, Q = C_V \Delta T$
 - isobare : $W = -P \Delta V, Q = C_P \Delta T$
 - isotherme : $\Delta U = 0, Q = -W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$
 - adiabatique : $Q = 0, W = C_V \Delta T$
4. **Vérifier** : $\sum W_i + \sum Q_i = 0$ (indispensable !).
5. **Identifier les chaleurs reçues** ($Q > 0$) et **cédées** ($Q < 0$) : seules les chaleurs **reçues** figurent au dénominateur du rendement.
6. **Calculer la performance** : $\eta = \frac{|W|}{\sum Q_{reçues}}$ ou $e = \frac{|Q_{utile}|}{W}$.
7. **Comparer à Carnot** avec les températures **extrêmes** du cycle : on doit toujours trouver $\eta < \eta_C$.

Les six erreurs les plus fréquentes

1. Mettre au dénominateur la chaleur *totale* au lieu de la chaleur *reçue*.
2. Oublier qu'un cycle a $\Delta U = 0$ et $\Delta S = 0$.
3. Utiliser $\eta_C = 1 - T_f/T_c$ avec les températures du *fluide* au lieu de celles des *sources*.
4. Confondre efficacité (> 1 possible) et rendement (< 1 toujours).
5. Oublier la valeur absolue : une efficacité est toujours *positive*.
6. Travailler en degrés Celsius.

3.13 Formulaire du chapitre

Les deux relations fondamentales

$$\sum_i Q_i + W = 0 \quad \text{et} \quad \sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

$$\text{ditherme : } Q_c + Q_f + W = 0, \quad \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} = -S^c \leq 0$$

Performances

$$\eta_{\text{moteur}} = -\frac{W}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

$$e_{PAC} = -\frac{Q_c}{W} \leq \frac{T_c}{T_c - T_f}, \quad e_{\text{frigo}} = \frac{Q_f}{W} \leq \frac{T_f}{T_c - T_f}, \quad e_{PAC} = e_{\text{frigo}} + 1$$

Cycles moteurs

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_f}{T_c}, \quad \eta_{\text{Otto}} = 1 - a^{1-\gamma}, \quad \eta_{\text{Brayton}} = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\eta_{\text{Diesel}} = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}, \quad \eta_{\text{Stirling}} = \eta_{\text{Carnot}}$$

Sources de capacité finie

$$T_\ell = \sqrt{T_1^0 T_2^0}, \quad |W| = C \left(\sqrt{T_1^0} - \sqrt{T_2^0} \right)^2$$

Irréversibilités

$$S^c = -\left(\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f}\right) \geq 0, \quad W_{\text{perdu}} = T_f S^c$$