



Mohammed V university , Faculty of sciences Rabat
Laboratoire de **Matière Condensés** et
Sciences **I**nterdisciplinaires

Thermodynamique: Concepts théoriques et application

Pr: ZAARI Halima

**8th Biennial African School of Fundamental
Physics and Applications (ASP 2024)**

Thermodynamique

Thermodynamique

COURS DE THERMODYNAMIQUE

Introduction

Introduction à la Thermodynamique: de température, chaleur ...

Equation d'état et gaz parfait

Echange de travail, échange de chaleur

Premier principe de la thermodynamique

Insuffisances du premier principe

Fonctions caractéristiques et relations de Maxwell, **2eme principe**

Potentiels thermodynamiques

Définition des machines thermiques

Hypothèse de la théorie cinétique des gaz

Transitions de phase

Conditions d'équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases

Etude thermodynamique

Courbes d'équilibre

Etude de l'équilibre liquide-gaz

0-2 Développement historique de la thermodynamique

- **Déf.** (Joule: 1858)

« La Thermodynamique c'est la science des relations entre la chaleur et la puissance »

- **Déf.** (plus générale)

« La thermodynamique actuellement est la science de toutes les transformations de l'énergie et de la matière »

- On distingue alors deux branches :

a) La thermodynamique de l'équilibre



➤ Classique

➤ Statistique

b) La thermodynamique des processus irréversibles



Syst. hors équilibre



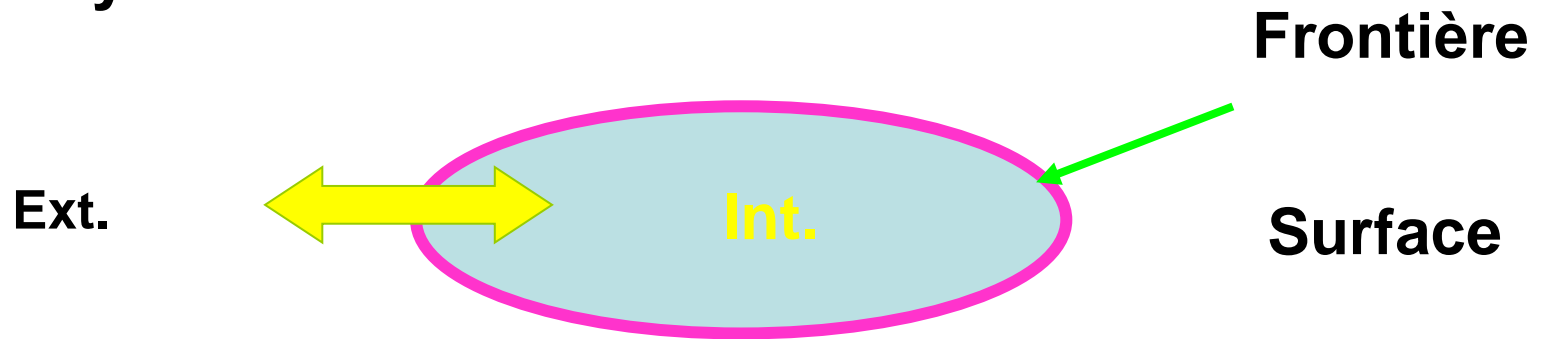
Évolution $f(t)$

Quelques Applications:

- l'isolation thermique et le stockage des gaz liquéfiés (cryogénie)
- le chauffage et la climatisation des locaux
- la conception et le choix des échangeurs de chaleur

0-4 Généralités

4.1- Système



- Constituants: ($q^{\text{quantité}}$ et nature)
- Domaine géométrique

4.2- Terminologie

- **Le système ouvert**
- **Le système fermé**
- **Le système isolé**
- **Le système homogène**
- **Phase**

4.3- Etat d'un système thermodynamique

➤ **Définition:**

la caractérisation d'un système à un instant donné définit son état. Les variables qui le décrivent sont appelées variables d'état. Une variable d'état prend la même valeur en tout point du système.

➤ Etat microscopique:

- caractérisé à l'échelle atomique par des propriétés telles que:
la vitesse ou la position des particules, les forces d'interactions entre elles ou encore leur structure électronique ...
- du point de vue microscopique fait l'objet de la physique statistique.

➤ Etat macroscopique

- décrit par des variables d'état directement mesurables, telle que la température T , la pression P , le volume V ...etc.
- le système est supposé comme un milieu continu.

➤ Caractère intensif ou extensif des variables d'état

■ les variables intensives

Elles sont indépendantes de la quantité de matière contenue dans le système étudié (exemple: P , T , ...).

■ les variables extensives

Elles dépendent de la masse du système (exemple: n , V , ...).

■ Exemple

| | | | | | |
|--------|---------------|--------|---------------|-------------|---------------|
| m_1 | <i>masse</i> | m_2 | <i>masse</i> | $m_1 + m_2$ | <i>masse</i> |
| n_1 | <i>moles</i> | n_2 | <i>moles</i> | $n_1 + n_2$ | <i>moles</i> |
| V_1 | <i>volume</i> | V_2 | <i>volume</i> | $V_1 + V_2$ | <i>volume</i> |
| P, T | | P, T | | P, T | |

➤ Fonction d'état, équation d'état:

- Caractérise l'état d'un système
- Seul un certain nombre de variables d'état sont indépendantes. et servent à décrire le système
- Exemple du gaz parfait : $PV = nRT$

2 Variables indép.



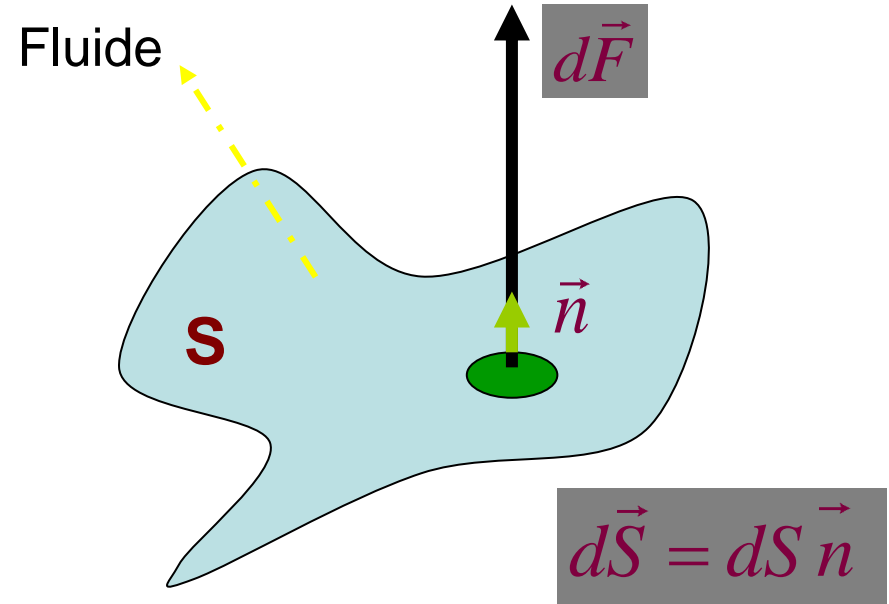
$$P = P(V, T)$$
$$\text{ou } V = V(P, T)$$
$$\text{ou } T = T(V, P)$$

O-5 Thermométrie

5-1 Pression d'un fluide

■ Déf.

$$P = \frac{|d\vec{F}|}{|d\vec{S}|}$$



■ Unités:

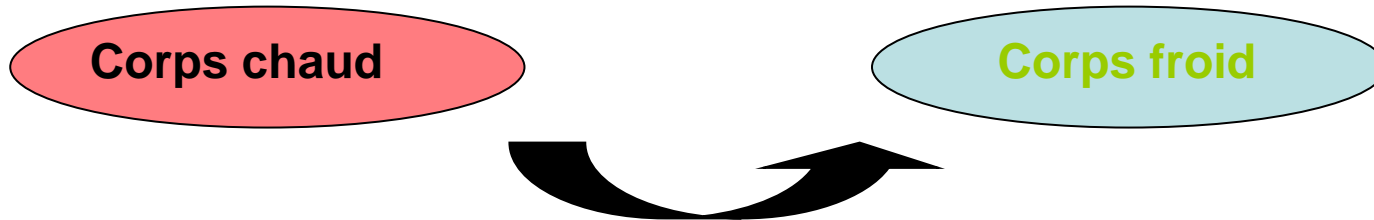
$$[P] = N/m^2 \quad \text{ou} \quad \text{Pascal (Pa) en (S.I)}$$

$$[P] = atm \quad 1 atm = 76 cm Hg = 1,01325 \cdot 10^5 Pa$$

■ 5-2 Température

- Approche est physiologique
- Approche thermodynamique

■ 5-3 Principe "zéro" de la thermodynamique

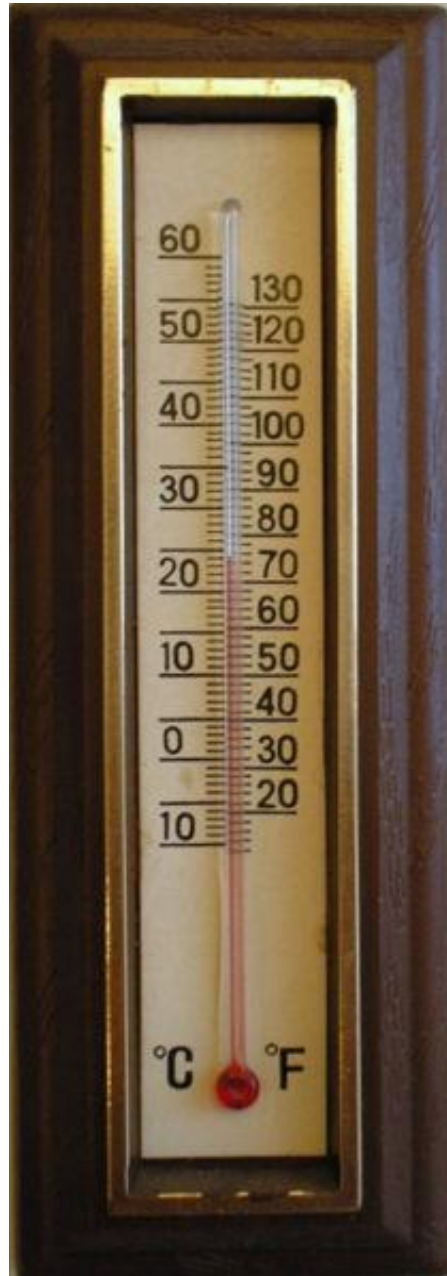


- Transitivité

$$\begin{cases} t_A = t_B \\ t_A = t_C \end{cases} \Rightarrow t_B = t_C$$



Anders CELSIUS
1701 – 1744
(Astronome Suédois)



| °C | °F |
|---------|--------|
| Celcius | Fahren |
| 100 | 212 |
| 90 | 194 |
| 80 | 176 |
| 70 | 158 |
| 60 | 140 |
| 50 | 122 |
| 40 | 104 |
| 30 | 86 |
| 20 | 68 |
| 10 | 50 |
| 0 | 32 |
| -10 | 14 |
| -20 | -4 |
| -30 | -22 |
| -40 | -40 |
| -50 | -58 |

b) Échelle absolue du gaz parfait (à 1 point fixe)

➤ Définitions :

❑ L'échelle de température est dite "*absolue*" lorsqu'elle n'est pas liée aux propriétés physiques d'un matériau particulier.

La "*température thermodynamique*", fournit une échelle absolue.

❑ Pour passer de l'échelle centigrade à l'échelle absolue du G.P. on pose:

$$T = t + 1/\beta = t + 273,15$$

The diagram shows the equation $T = t + 1/\beta = t + 273,15$ in a dark red box. Two arrows point downwards from the equation: one from T to a dark red box containing 'K', and another from t to a dark red box containing '°C'.

- Pour un gaz sous une très faible pression et à volume constant (G.P):

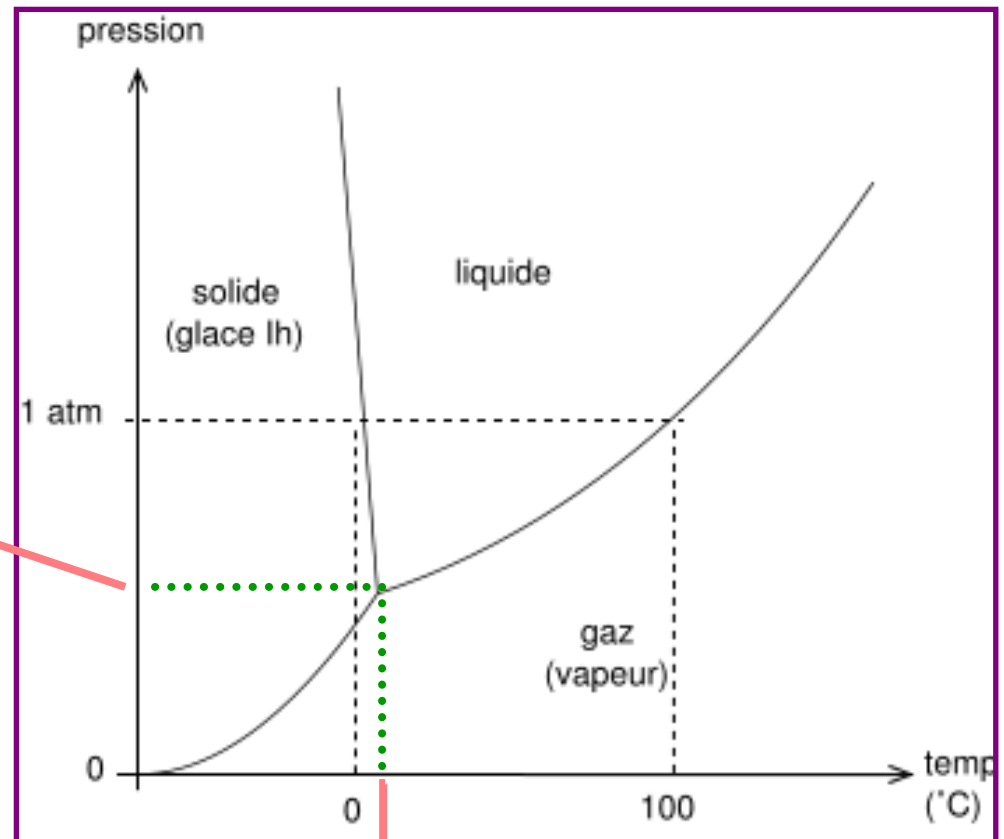
$$x = P \quad \rightarrow \quad P = P_0 (1 + \beta t) = P_0 \beta \left(t + \frac{1}{\beta} \right) = P_0 \beta T$$

$$A = P_0 \beta$$

Pour déterminer A ,
on considère le point
triple de l'eau

$$P = 611 \text{ Pa}$$

$$T = 273,16 \text{ K} \\ (0,01 \text{ } ^\circ\text{C})$$



Le premier principe de la Thermodynamique

Le premier principe de la Thermodynamique

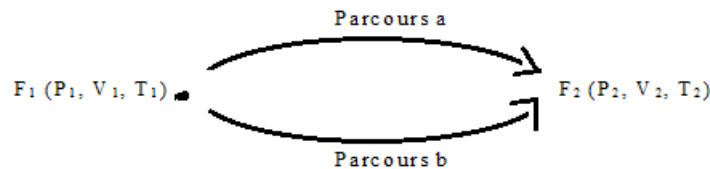
La thermodynamique est fondée sur trois principes, notés de 1 à 3.

- Le premier principe ou principe de conservation de l'énergie : énergie interne U ou enthalpie H
- Le second principe ou principe d'évolution : entropie S puis énergie libre F et enthalpie libre G
- Le 3eme principe fournissant une échelle (absolue) d'entropie : entropie S

Les réactions chimiques mettent en jeu de l'énergie sous forme de chaleur (Q), du travail des forces extérieures (W). Il est important de noter que l'énergie est aussi une variable d'état parmi les autres telles que la pression, le volume, la température.

I. Fonction d'état :

La fonction F des variables d'état (P, V, T) est une fonction d'état si les valeurs qu'elle prend pour un état du système dépendent uniquement des variables d'état et ne dépendent pas des transformations subies par le système



F_2 à la même valeur avec la parcours a ou b.

Exemple : Soit un morceau de métal qui passe de la température T_1 (ex : 20°C) à la température T_2 (ex : 40°C) :

- Par chauffage à l'aide d'une flamme
- Par frottement

les voies a et b, sont différentes, avec des états initiaux et finaux identiques et ΔT est la même dans les deux cas ; La chaleur est une fonction d'état.

I. 1. Aspect mathématique d'une fonction d'état d'un système:

Soit une fonction d'état $F(x,y)$ des variables x et y . La variation infinitésimale de cette fonction au cours d'une transformation s'écrit :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy$$

Avec $\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y$ représente la dérivée partielle de F par rapport à x avec y constante ; dF (ou ΔF) est indépendante du chemin suivi :

$$\Delta F = \int_1^2 dF(x,y) = F[\text{état2}_{(x,y)}] - F[\text{état1}_{(x,y)}]$$

Lors d'une transformation cyclique, on a : $\int dF = \Delta F = 0 = F_2 - F_1$ (l'état 1 et l'état 2 sont les mêmes).

Mathématiquement, une fonction F est une fonction d'état si sa différentielle dF est une différentielle totale exacte :

2. Différentielle totale exacte:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy$$

Soit

dF est une différentielle totale exacte si : $\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x$

$V(P,T)$ est-elle une DTE ?

Remarque :

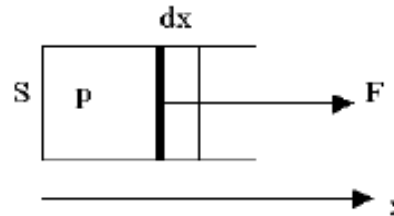
La notion de différentielle exacte ou inexacte est très importante en chimie, car :

Si la différentielle dy est exacte : $\int_{y_1}^{y_2} dy = y_2 - y_1$: l'intégrale dépend uniquement des bornes et non du chemin suivi pour aller de 1 à 2.

Si la différentielle dy est inexacte : $\int_{y_1}^{y_2} dy \neq y_2 - y_1$: l'intégrale dépend des bornes mais aussi du chemin suivi pour aller de 1 à 2.

II. Le Travail :

Soit une masse de gaz enfermée dans un cylindre muni d'un piston mobile sans frottement. A l'équilibre, la force de pression que le gaz développe sur la face intérieure du piston s'oppose exactement à la somme des forces extérieures F



on a $|\delta W| = |F \cdot dx|$ comme $P = \frac{F}{S}$ (S étant la surface du piston), alors : $|\delta W| = |P \cdot S \cdot dx| = |P \cdot dV|$,

P étant la pression exercée par la force extérieure : $|\delta W| = |P_{ext} \cdot dV|$, pour tenir compte du travail reçu et du travail cédé, on écrit l'équation précédente : $\delta W = -P_{ext} \cdot dV$

forme intégrée :

$$W = \int_{initial}^{final} \delta W = - \int_{initial}^{final} P_{ext} \times dV$$

Le travail reçu par un système est le travail des forces extérieures appliquées au système. Le travail des forces intérieures n'est pas pris en compte.

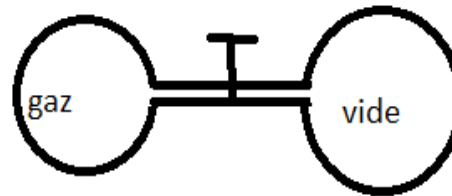
*Remarque :

- Le signe moins (-) est imposé par la convention de signe des énergies.
- si le piston se déplace vers la droite (détente) alors dV augmente ($dV > 0$) et le travail est cédé ou fourni au milieu extérieur (le travail de détente est < 0)



Cas particuliers :

- 1- Transformation isochore : $V = \text{cste}$, d'où $dV = 0$, soit : $\delta W = 0$
- 2 Un gaz contenu dans un ballon relié à un autre ballon vide par un robinet.

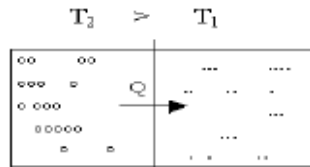


Quand on ouvre le robinet, le gaz occupe les deux ballons, comme $P_{\text{ext}} = 0$ (vide), alors $\delta W = 0$

III . La chaleur :

La chaleur est une forme spéciale de l'énergie :

- C'est une énergie exprimée en joule [J] ou [kcal].
- A l'échelle microscopique, c'est une énergie échangée sous forme désordonnée par agitation moléculaire (c.à.d par chocs entre les molécules en mouvement).
- Elle s'écoule toujours d'une source chaude vers une source froide.
- La chaleur n'est pas une fonction d'état.



On distingue deux types de chaleur :

1- Transformations avec changement de température :

i) En fonction de la masse :

Lors de l'apport d'une quantité de chaleur Q à un corps pur, on observe une augmentation de la température :

$$Q = m c \Delta T$$

Q = quantité de chaleur en J

m = masse en kg

c = chaleur massique ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$) : quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° 1 kg d'un corps i).

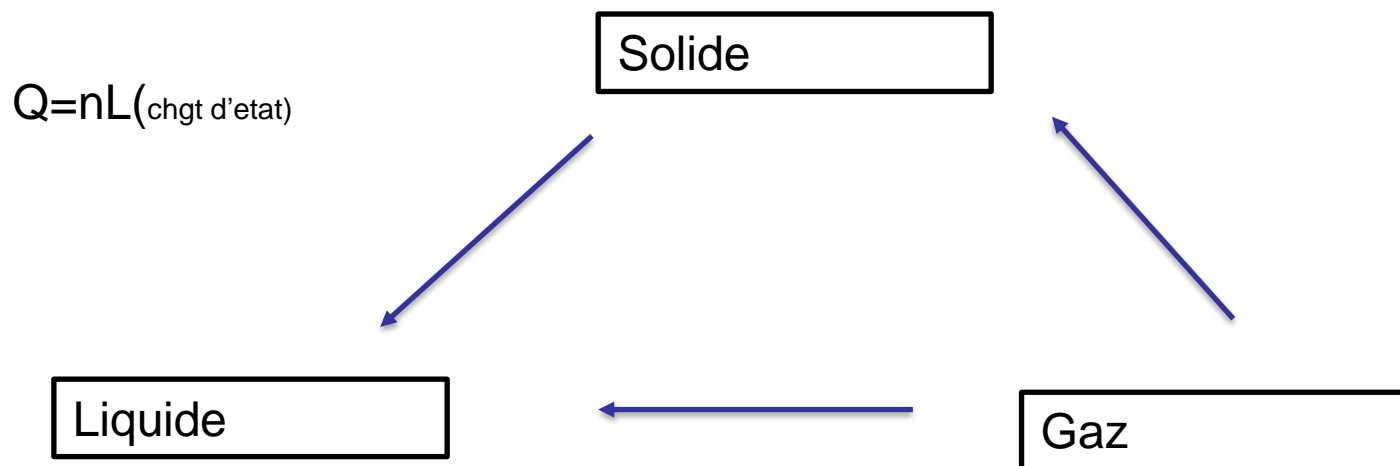
ii) En fonction de la quantité de matière :

$$Q = n C \Delta T$$

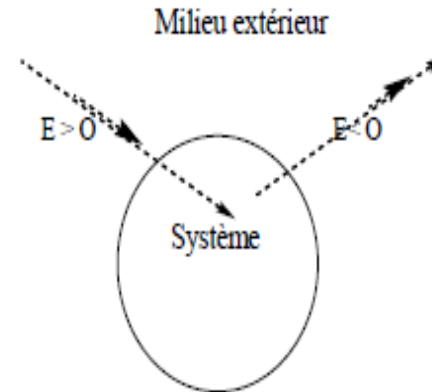
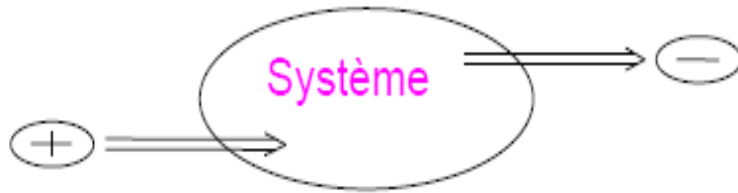
n = nombre de moles

C = Capacité calorifique molaire ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) : quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1° une mole du corps considéré.

Transformation sans changement de température:



IV. Conventions de signe :



Pour les échanges d'énergie sous forme de chaleur Q :

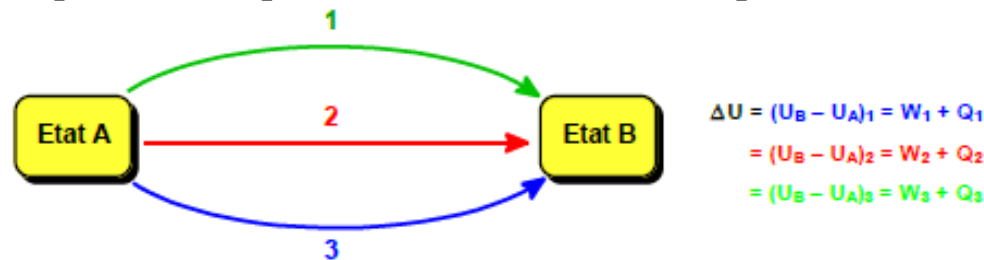
- Si $Q > 0$ réaction endothermique: le système absorbe de l'énergie calorifique
- Si $Q < 0$ réaction exothermique : le système dégage de l'énergie calorifique

Le premier principe de la thermodynamique

encore appelé principe de conservation de l'énergie peut s'exprimer de plusieurs façons. Un premier énoncé est le suivant : **L'énergie se conserve : elle ne peut être ni créée, ni détruite, elle ne peut que se transformer.**

$$\begin{array}{ll} \Delta U = W + Q & \text{Forme intégrée} \\ dU = \delta W + \delta Q & \text{Forme différentielle} \end{array}$$

Soit A et B deux états d'équilibre. On passe de A à B suivant des parcours 1, 2 et 3



La quantité $\Delta U = W + Q$ est donc la même quelque soit le trajet pour aller de A à B. La grandeur ΔU ne dépend donc pas du chemin suivi, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final, on dit alors que U est une fonction d'état.

V.1. Application aux systèmes particuliers :

1- Système isolé : $\delta W=0$ et $\delta Q=0 \implies dU=0 \implies U$ est une constante

2- Transformation isochore : V est constant, $dU=\delta W+\delta Q=0+\delta Q=\delta Q$, d'où :

$$\Delta U = Q_v$$

à volume constant, la chaleur échangée par le système avec le milieu extérieur est égale à ΔU

1- Transformation cyclique : $\Delta U = W + Q = \int_i^f dU = U_f - U_i = 0$

V.2. La Notion d'Enthalpie :

Supposons maintenant une transformation à pression constante :

$dU = \delta W + \delta Q = -PdV + \delta Q$ d'où $\Delta U = -p\Delta V + Q_p$ (p étant constante) $\implies Q_p = \Delta U + p\Delta V = U_B - U_A + P(V_B - V_A)$ or $P_B = P_A = P$ d'où $Q_p = (U_B - U_A + P_B V_B - P_A V_A) = (U_B + P_B V_B) - (U_A + P_A V_A)$,

la quantité $U + PV$ s'appelle **ENTHALPIE**, elle est notée **H**, c'est aussi une fonction d'état.

Soit une transformation faisant intervenir les quantités δW et δQ , on a :

$dH = dU + d(PV) = -PdV + \delta Q + PdV + VdP = \delta Q + VdP$, soit à pression constante ($P=Cste$),

on aura : $dH = \delta Q$ soit **$Q_p = \Delta H$**

La fonction enthalpie joue un rôle important en thermochimie, la majorité des réactions chimiques se font à pression constante

V.3. Energie interne et Enthalpie d'un gaz parfait (Loi de joule):

L'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendent que de la température, $U = f(T)$ et $H = f(T)$, elles sont indépendantes de la pression (donc du volume occupé).

On a alors :

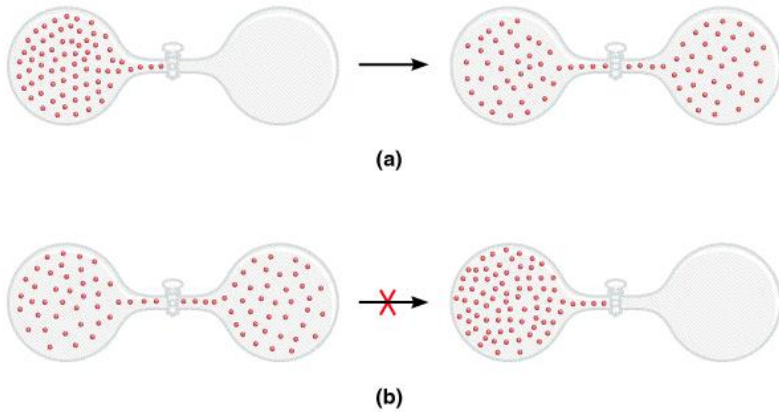
- A volume constant : $dU = nC_v dT$, C_v (capacité calorifique molaire à volume constant (J/mol/K))
- A pression constante : $dH = nC_p dT$, C_p (capacité calorifique molaire à pression constante (J/mol/K))

La thermodynamique II

Les processus spontanés

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Spontaneous and Nonspontaneous Processes



- on veut savoir si une réaction va se produire ou non, i.e., on veut savoir si la réaction est spontanée ou non-spontanée
- on sait qu'un processus (a) est spontané, i.e., il se produira naturellement
- on sait que le processus (b) est non-spontané, i.e., il ne se produira pas naturellement
- on veut une méthode générale afin de prédire si une réaction sera spontanée ou non spontanée

Les processus spontanés

- quelques exemples de processus spontanés:
 - dans une chute, l'eau tombe toujours, elle ne remonte jamais
 - un cube de sucre se dissout dans le café, mais le sucre dissout ne reprend pas la forme du cube
 - au-dessus de 0°C, la glace fond mais l'eau ne gèle pas
 - la chaleur passe d'un objet chaud à un objet froid, et jamais d'un objet froid à un objet chaud
 - le fer exposé à l'eau et l'oxygène forme de la rouille, mais la rouille ne redevient pas spontanément du fer
- N.B. une réaction spontanée n'est pas nécessairement rapide

L'entropie

- l'entropie (S) est une grandeur qui mesure directement le désordre d'un système
- plus le désordre est grand dans un système, plus son entropie sera grande
- l'entropie et la probabilité sont reliés
 - ex.; dans la figure sur la deuxième page, la probabilité de trouver toutes les (disons 100) molécules de gaz sur le même côté est $(1/2)^{100} = 8 \times 10^{-31}$
 - un système ordonné (basse entropie) est peu probable
 - un système désordonné (haute entropie) est très probable

L'entropie

- une autre définition d'entropie vient du travail de Carnot

$$\Delta S = Q / T$$

où ΔS est le changement d'entropie dans le système lors d'un transfert de chaleur, Q , à une température T

- les unités pour l'entropie sont J/K
- le troisième principe de la thermodynamique nous permet d'avoir une entropie absolue S° pour chaque composé (à comparer avec l'enthalpie où chaque composé a un ΔH_f° qui est relatif à un standard)

L'entropie

- en accord avec l'idée que l'entropie correspond au désordre, on observe que

- $S(\text{solide}) < S(\text{liquide}) < S(\text{gaz})$

i.e., le désordre augmente en allant de solide à liquide à gaz

- ex.; $S(\text{diamant}) < S(\text{graphite})$

i.e., le diamant a moins de désordre que le graphite

- pour une réaction où le désordre augmente, $\Delta S > 0$

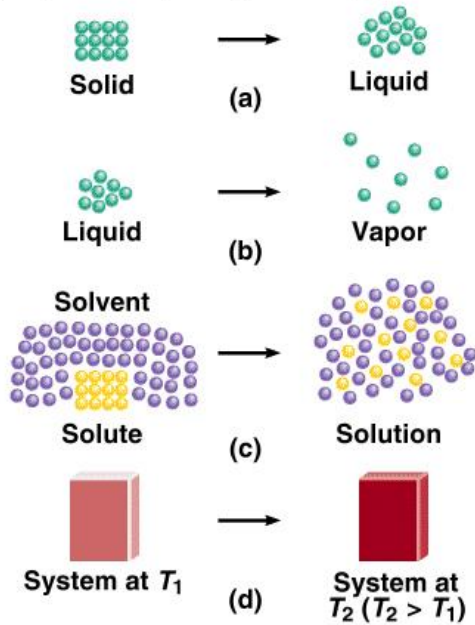
- pour une réaction où le désordre diminue, $\Delta S < 0$

- la valeur de ΔS est indépendante de la trajectoire choisie, i.e., S est une fonction d'état (raisonnable, car la différence dans le désordre des points initiaux et finaux ne devrait pas dépendre de la trajectoire choisie pour les joindre)

L'entropie

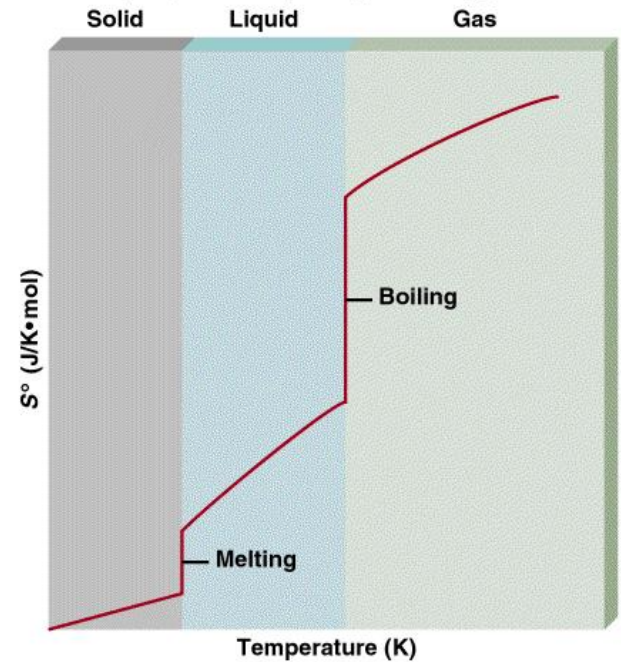
Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.

Processes that Lead to an Increase in Entropy of the System



Entropy Increase of a Substance

Copyright © The McGraw-Hill Companies, Inc. Permission required for reproduction or display.



Le deuxième principe de la thermodynamique

- le deuxième principe de la thermodynamique:

L'entropie de l'univers augmente dans un processus spontané et reste inchangée dans un processus à l'équilibre.

- l'entropie de l'univers ne peut jamais diminuer

Le deuxième principe de la thermodynamique

- mathématiquement, le deuxième principe dit
 - processus spontané: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0$
 - processus à l'équilibre: $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} = 0$
- N.B. pour un processus spontané, le changement dans l'entropie du système, ΔS_{syst} , peut être négatif tant que le changement dans l'entropie de l'environnement, ΔS_{ext} , est suffisamment positif pour que le changement dans l'entropie de l'univers, ΔS_{univ} , soit positif
- si une réaction, telle qu'elle est écrite, a un ΔS_{univ} négatif, la réaction inverse se produira spontanément

La fonction de Gibbs

- le deuxième principe nous dit que pour une réaction spontanée

$$\Delta S_{\text{syst}} + \Delta S_{\text{ext}} > 0$$

- cependant, on veut juste se concentrer sur le système qu'on étudie

- Carnot a montré qu'à température constante, $\Delta S = Q/T$, donc

$$\Delta S_{\text{ext}} = -Q/T$$

où Q est la chaleur qui rentre dans le système (donc $-Q$ est la chaleur qui rentre dans l'environnement)

La fonction de Gibbs

- le deuxième principe devient (remplaçant aussi ΔS_{syst} par ΔS)

$$\Delta S - \frac{Q}{T} > 0$$

- à pression constante, $Q = \Delta H$, donc

$$\Delta S - \frac{\Delta H}{T} > 0$$

$$T \Delta S - \Delta H > 0$$

$$\Delta H - T \Delta S < 0$$

- on définit la variation d'enthalpie libre (ΔG) à température constante

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0$$

La fonction de Gibbs

- G , la fonction de Gibbs, est une fonction d'état
- la dérivation précédente démontre qu'à température et à pression constantes
 - si $\Delta G < 0$: la réaction est spontanée
 - si $\Delta G > 0$: la réaction est non-spontanée (la réaction est spontanée dans le sens opposé)
 - si $\Delta G = 0$: le système est en équilibre
- on peut prédire si une réaction est spontanée ou non-spontanée en considérant seulement le système

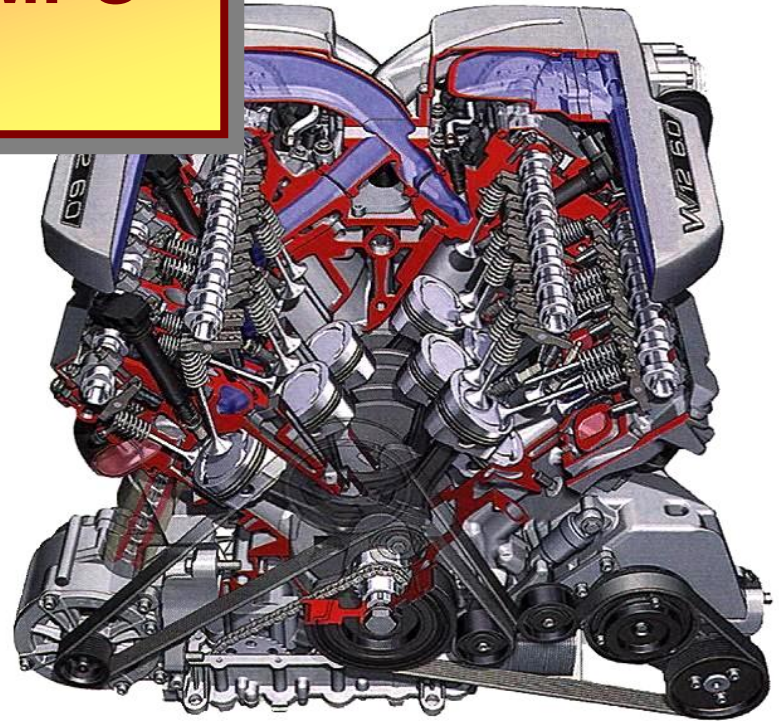
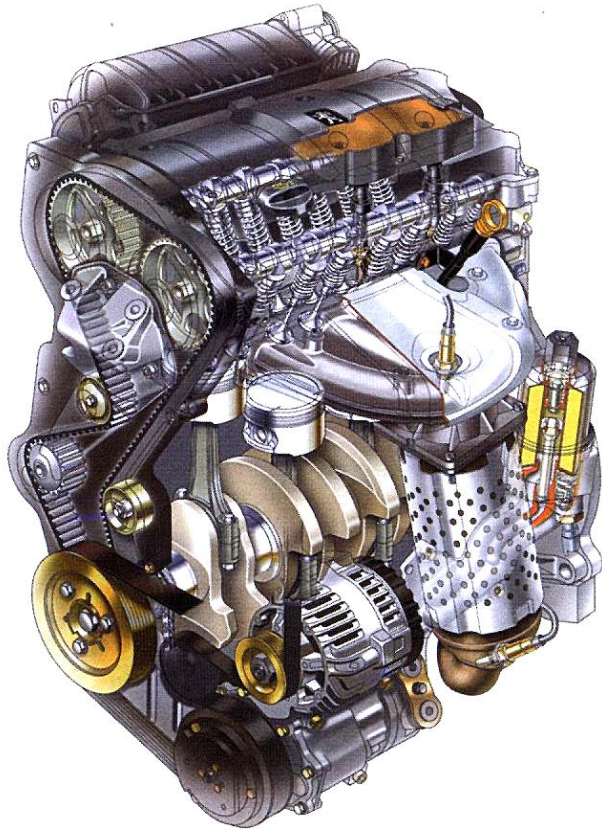
La thermodynamique II

cycle carnot

diagramme de phase

machine thermique

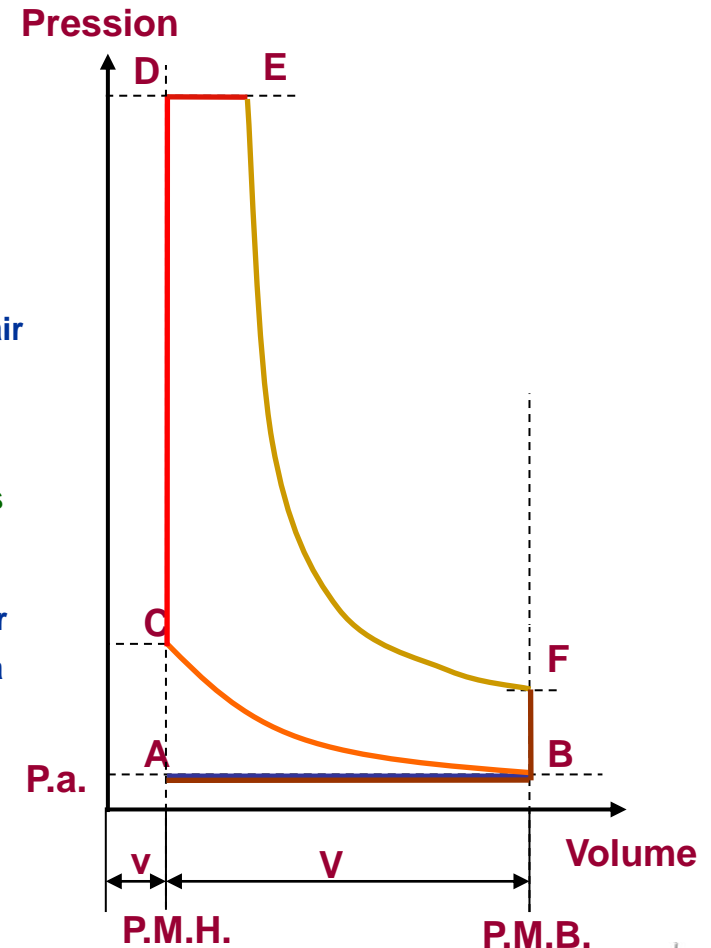
CYCLE A QUATRE TEMPS



MOTEUR DIESEL

Cycle mixte théorique

- A > B Admission:** le moteur aspire de l'air
- B > C Compression:** Le rapport volumétrique passe de $\sim 9/1$ (essence) à $\sim 22/1$. La pression en fin de compression atteint $\sim 40b$ et la température $\sim 700^{\circ}\text{C}$ ($15b$ et 350°C dans un moteur essence).
- C Injection:** Le carburant est pulvérisé dans la chambre de combustion. Il s'enflamme spontanément au contact de l'air chauffé par la compression.
- C > D Combustion à volume constant :** La première partie de la combustion se déroule si rapidement que le piston n'a pas le temps de se déplacer.
- D > E Combustion à pression constante :** La pression appuie sur le piston. L'augmentation de volume est compensée par la dilatation des gaz.
- E > F Détente :** La combustion a lieu tant que dure l'injection. La dilatation des gaz ne compense pas l'augmentation de volume.
- F > B > A Échappement**



Suite



Application : les machines thermiques

On considère une mole de gaz carbonique à la température $T_1 = 150^\circ\text{C}$ dans un volume $V_1 = 1\text{ litre}$, et sous une pression p_1 (état A). Cette mole subit une détente adiabatique réversible jusqu'à un état B où son volume vaut $V_2 = 10 V_1$, et sa température est T_2 . Le gaz subit ensuite une compression isotherme réversible qui l'amène à la pression initiale p_1 (état C).

Le gaz est ensuite réchauffé jusqu'à la température T_1 à pression constante.

1°/ Tracer le cycle suivi par le gaz dans un diagramme de Clapeyron (p, V). S'agit-il d'un cycle moteur ?

2°/ Calculer la pression initiale p_1 et la température T_2 de la source froide.

3°/ Calculer les quantités de chaleur reçues par le gaz au cours des trois transformations AB, BC et CA.

4°/ Établir le bilan entropique. Commenter le résultat.

5°/ Calculer le travail fourni au gaz au cours du cycle.

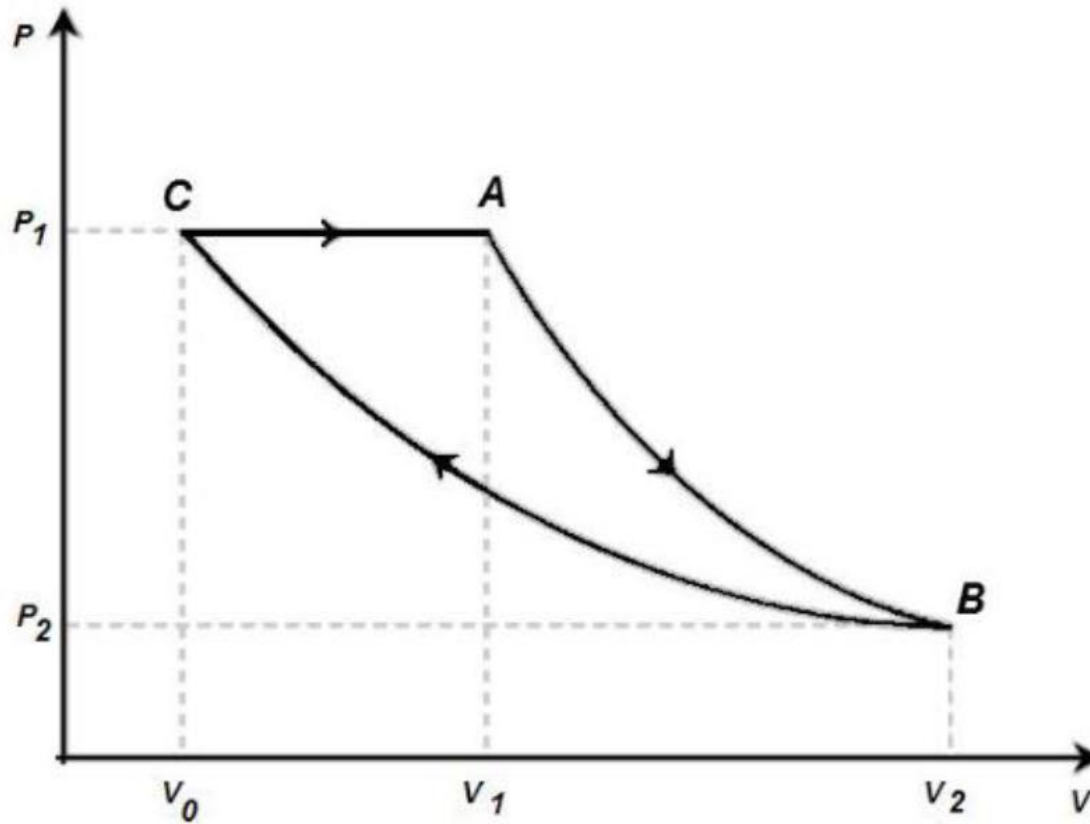
6°/ Calculer l'efficacité de cette machine, et évaluer son rendement en comparant cette efficacité à celle du cycle de Carnot fonctionnant entre les mêmes températures T_1 et T_2 .

On donne :

- la constante des gaz parfaits est $R = 8,31 \text{ J. mole/K}$.

- le gaz carbonique est assimilé à un gaz parfait pour lequel $\gamma = 1,33$.

1°/ Voir la figure ci-dessous.



Cycle du gaz en diagramme (p, V).

1°/ Le cycle thermodynamique est tracé dans un diagramme (p, V), voir la figure ci-dessus (sens horaire). Le calcul du travail du cycle par l'intégrale $-\int p dV$ est donc négative. Le système fournit un travail et le cycle est moteur.

2°/ La pression p se calcule à l'aide de la loi des gaz parfaits :

$$p_1 = \frac{n R T_1}{V_1} = 3,5210^6 \text{ Pa}$$

Soit $p_1 = 35, 2$ bars.

La transformation entre les états A et B est une détente adiabatique, au cours de laquelle la quantité $TV^{\gamma-1}$ est constante, $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$.

On en déduit : $T_2 = T_1 (V_1/V_2)^{\gamma-1}$

$$T_2 = 423(0.1)^{1/3} = 196 \text{ K.}$$

3°/ La transformation entre A et B est une détente adiabatique, donc $Q_{AB} = 0$.

La transformation entre B et C est une compression isotherme que l'on peut considérer quasi-statique. Donc, l'énergie interne du gaz est conservée et la pression extérieure agissante est à tout instant celle du gaz :

De manière infinitésimale, on a :

$$\delta Q = pdV \text{ et } Q_{BC} = \int \delta Q = nRT_2 \ln \frac{V_0}{V_2}$$

Le rapport des volumes est pour l'instant indéterminé. Mais puisque la compression est

$$p_2 V_2 = p_1 V_0$$

D'où

$$\frac{V_0}{V_2} = \frac{p_2}{p_1}$$

Par ailleurs,

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$
$$p_2 / p_1 = (V_1 / V_2)^\gamma$$

Finalement :

$$Q_{BC} = \gamma nRT_2 \ln \frac{V_0}{V_2} = \frac{4}{3} 8,31 \ln(0.1) = -5001 \text{ Joules.}$$

De C à A, le gaz est réchauffé à pression constante et la chaleur fournie au gaz vaut

$$Q_{BC} = nC_p(T_1 - T_2)$$

Avec :

$$\gamma = C_p / C_v \text{ et } R = C_p - C_v,$$

$$\text{On obtient : } C_p = \gamma R / (\gamma - 1)$$

Ainsi,

$$Q_{CA} = 4.8,31(423 - 196) = 7546 \text{ Joules.}$$

4°/ La transformation entre A et B est adiabatique et réversible donc isentropique :

$$\Delta S_{AB} = 0$$

Pendant la compression isotherme BC :

$$dU = dQ + dW = TdS - pdV = 0$$

Donc

$$dS = nR \frac{dV}{V}$$

Après intégration, on obtient :

$$S_{BC} = n R \ln \frac{V_0}{V_2} = \gamma n R \ln \frac{V_1}{V_2} = \frac{4}{3} 8,31 \ln(0.1) = -25,5 \text{ J/K.}$$

Au cours du réchauffement isobare, on a :

$$dH = n C_p dT = TdS$$

Donc, après intégration,

$$S_{CA} = n C_p \ln \frac{T_1}{T_2} = n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} R \ln \frac{T_1}{T_2} = 4 \cdot 8,31 \ln \left(\frac{423}{196} \right) = 25,5 \text{ J/K.}$$

La variation totale d'entropie sur le cycle vaut :

$$\Delta S_{\text{Cycle}} = \Delta S_{AB} + \Delta S_{BC} + \Delta S_{CA}$$

$$\Delta S_{\text{Cycle}} = 0 - 25,5 + 25,5 = 0$$

Elle est nulle car l'entropie est une fonction d'état.

5°/ Sur un cycle, la variation d'énergie interne du gaz est nulle :

$$W + \sum_i Q = 0$$

$$W = -Q_{BC} - Q_{CA} = 5001 - 7546 = -2535 \text{ J (travail négatif = travail positif).}$$

Le cycle produit donc du travail. L'efficacité de cette machine est quantifiée par le rapport entre travail généré et énergie dépensée sous forme de chaleur fournie au gaz :

$$\eta = \frac{|W|}{Q_{CA}} = \frac{4525}{7546} = 33,7\%$$

Le rendement r de cette machine s'évalue en comparant son efficacité à l'efficacité maximale du cycle de Carnot :

$$\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{196}{423} = 53,7\%$$

Donc,

$$r = \frac{33,7\%}{53,7\%} = 62,8\%$$



Fin