

Physique 1

TEMPÉRATURE, CHALEUR

Prof. André Perrenoud

T A B L E D E S M A T I E R E S

PAGE

1. INTRODUCTION.....	1
1.1 NOTIONS DE TEMPÉRATURE ET DE CHALEUR	1
1.2 LES ÉCHANGES THERMIQUES.....	2
1.3 LE PRINCIPE ZÉRO ET LES THERMOMÈTRES	2
1.4 ÉCHELLES DE TEMPÉRATURE	3
1.4.1 Échelle Celsius (Centigrade).....	3
1.4.2 Échelle Fahrenheit.....	3
1.4.3 Échelle absolue (Kelvin, thermodynamique).....	4
1.5 RAPPEL CONCERNANT LA PRESSION	4
1.5.1 Compressibilité d'un liquide.....	5
1.6 EXERCICES.....	6
2. TEMPÉRATURE	7
2.1 LES SOLIDES	7
2.1.1 Dilatation linéique	7
2.1.2 Dilatation volumique.....	8
2.2 LES LIQUIDES.....	9
2.3 LES GAZ	11
2.3.1 Loi de Boyle-Mariotte et compressibilité isotherme.....	11
2.3.2 Coefficient de dilatation d'un gaz à pression constante.....	11
2.3.3 L'échelle absolue de température	13
<i>2.3.3.1 Les conditions normales de température et de pression.....</i>	<i>13</i>
2.4 AUGMENTATION DE PRESSION À VOLUME CONSTANT	14
2.5 EQUATIONS D'ÉTAT DES GAZ	15
2.5.1 Les gaz parfaits.....	15
2.5.2 Les gaz réels	17
2.5.3 Relation entre les coefficients thermoélastiques.....	18
2.5.4 Exercice.....	18
3. CHALEUR.....	19
3.1 LA CALORIMÉTRIE	19
3.2 LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	20
3.2.1 Energie interne d'un gaz parfait	21
3.3 CHALEUR SPÉCIFIQUE DES SOLIDES ET DES LIQUIDES.....	22
3.4 CHALEUR SPÉCIFIQUE DES GAZ	24
3.5 ÉLÉMENTS DE THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ.....	27
3.5.1 Energie interne de translation	27
3.5.2 Calcul de la pression	29
3.5.3 Distribution de Maxwell-Boltzmann	30
3.6 L'ENTHALPIE	31
3.7 CHALEUR LATENTE DE FUSION ET DE VAPORISATION.....	33
3.8 DIAGRAMME PVT D'UNE SUBSTANCE PURE	34
3.9 TRANSFERT DE CHALEUR PAR CONDUCTION	35
3.9.1 Régime stationnaire	35
3.9.2 Régime variable.....	36
3.10 RAYONNEMENT.....	38

4. PROCESSUS ET CYCLES THERMODYNAMIQUES	39
4.1 LES PROCESSUS ÉLÉMENTAIRES	40
4.1.1 Processus isobare.....	40
4.1.2 Processus isochore.....	41
4.1.3 Processus isotherme	42
4.1.4 Processus adiabatique.....	43
4.2 QUELQUES CYCLES THERMODYNAMIQUES	44
4.2.1 Le cycle de Carnot.....	45
4.2.2 Le moteur d’Otto.....	47
4.2.3 Le moteur Diesel.....	49
4.2.4 Réfrigération, pompe à chaleur.....	51
4.2.5 Turbine à gaz	53
LISTE DE LIVRES.....	55
ANNEXES	56
A CALCUL DE LA DISTRIBUTION DE MAXWELL-BOLTZMANN.....	56
<i>Note sur le calcul des intégrales définies de fonction gaussiennes</i>	<i>59</i>
B RÉOLUTION DE L’ÉQUATION DE LA CHALEUR À UNE DIMENSION	60
<i>Etude d’un cas particulier.....</i>	<i>61</i>

1. INTRODUCTION

1.1 NOTIONS DE TEMPÉRATURE ET DE CHALEUR

La notion de température est d'abord une notion subjective. Par le sens du toucher, nous constatons que certains corps sont plus ou moins chauds, c'est-à-dire que leur température est plus ou moins élevée. Pour chauffer un corps matériel, nous savons tous qu'il faut lui fournir de la chaleur. Les notions de température et de chaleur ne sont pas synonymes, comme pourrait le laisser entendre certaines expressions courantes comme « il fait chaud » ou « quelle chaleur ! ».

Historiquement, ce n'est qu'au XIX^e siècle que les notions de température et de chaleur ont été progressivement expliquées de manière satisfaisante au niveau microscopique¹. En fait, la chaleur d'un corps matériel s'interprète comme étant la somme des énergies d'agitation désordonnée des molécules (ou atomes) qui le composent. La température, elle, mesure le niveau d'agitation : plus **l'agitation moléculaire** croît, plus la température est élevée. Une manifestation directe de l'agitation moléculaire est le **mouvement brownien**. En 1827, Robert Brown, botaniste anglais a observé au microscope que des particules de pollen en suspension dans l'eau, étaient animées d'un mouvement désordonné. L'explication est que les particules de pollen, qui ont une taille de l'ordre du micron, sont continuellement frappées par les molécules d'eau animées d'un mouvement désordonné. Ainsi, même si l'on ne peut pas voir directement les molécules d'eau au microscope, on peut observer l'effet de leur agitation sur de petites particules.

L'expérience quotidienne nous montre que les corps matériels ont la propriété de conduire plus ou moins bien la chaleur. Spontanément, la chaleur passe du corps chaud au corps froid. Le premier traité consacré à la **conduction** de la chaleur a été publié en 1822 par Joseph Fourier². La propagation de la chaleur dans les corps solides possède quelques analogies avec la propagation d'un fluide, mais, en réalité ce n'en est pas un. La propagation de la chaleur peut se comprendre comme étant l'agitation de constituants élémentaires (molécules, atomes, électrons) qui est communiquée de proche en proche d'une partie à l'autre d'un corps matériel.

Pour étudier le comportement de la matière en fonction de la température, deux approches peuvent être envisagées :

- L'approche macroscopique : on cherche à décrire les phénomènes observés au moyen de variables globales (pression, volume, température, etc..) ;
- L'approche microscopique : la matière étant faite de constituants élémentaires liés par des forces de cohésion, son comportement doit finalement pouvoir s'expliquer à partir des positions de ses constituants élémentaires, de leurs vitesses et des forces qui les régissent. Cependant, même pour un petit échantillon de matière, le nombre d'équations à traiter est démesurément grand. Seule une théorie statistique s'avère praticable : les grandeurs macroscopiquement observables s'expliquent par des moyennes prises au niveau

¹ Bien qu'on ne puisse pas voir les atomes et molécules avec un microscope optique, on emploie le terme « microscopique » par opposition à « macroscopique », qui signifie global, à notre échelle.

² Théorie analytique de la chaleur, Joseph Fourier (1768 – 1830). C'est pour résoudre l'équation de la chaleur que Fourier a inventé les fameuses séries qui portent son nom.

microscopique. Le fondement de cette théorie est l'oeuvre de Ludwig Boltzmann³ et porte de nom de **mécanique statistique**.

L'expérience montre que les propriétés des corps matériels varient avec leur température. Lorsqu'elle s'élève, ils se dilatent ; dans certaines conditions précises (qui dépendent aussi de la pression) on observe aussi des **transitions de phase**, par exemple liquéfaction, vaporisation, ou bien le passage d'un système de cristallisation à un autre. Toutes ces transitions sont explicables en définitive par le rapport entre les énergies de liaison au niveau atomique et le niveau d'agitation thermique.

Ce cours est une brève introduction à la **thermodynamique**, qui s'intéresse surtout aux propriétés macroscopiques de la matière, sans chercher à savoir en détail ce qui se passe au niveau microscopique. Dans le cas des gaz, nous verrons la liaison avec les variables microscopiques.

La thermodynamique a vu son essor au XIX^e siècle avec l'invention de la machine à vapeur, qui a révolutionné les méthodes de production et les moyens de transports terrestres et maritimes. Les principes de la thermodynamique clarifient et expliquent comment la chaleur, qui est une énergie désordonnée peut être convertie en travail utile. Le XX^e siècle a vu le développement des moteurs à combustion interne (moteurs à explosion) et des turbines à gaz, ce qui a permis, entre autres, l'essor de l'aviation. La thermodynamique est donc à la base de l'étude et de la conception des machines thermiques et de l'énergétique en général.

1.2 LES ÉCHANGES THERMIQUES

On distingue trois formes d'échanges thermiques :

- La **conduction** : la chaleur se propage à travers les corps, principalement les solides, sans mouvement de matière ;
- La **convection** : sous l'effet des différences de température, des masses de matières liquides ou gazeuses se mettent en mouvement et propagent ainsi la chaleur.
- Le **rayonnement** : tout corps chauffé émet spontanément de l'énergie sous forme de radiations électromagnétiques. Inversement, ces radiations peuvent être absorbées et contribuer à chauffer un corps récepteur.

1.3 LE PRINCIPE ZÉRO ET LES THERMOMÈTRES

Ce principe formalise la constatation expérimentale que dans les échanges thermiques la chaleur passe spontanément du corps chaud au corps froid jusqu'à l'équilibre thermique.

Si deux systèmes A et B sont en équilibre thermique avec un troisième, C, alors ils sont en équilibre entre eux.

Cela conduit tout naturellement à l'emploi de thermomètres. Il suffit de choisir comme système C un système dont l'une des observables varie de manière simple et univoque avec la température. Tout le monde connaît les thermomètres à mercure dont le principe repose sur la

³ Ludwig Boltzmann, (Vienne, 1844 – Duino, près de Trieste, 1906)

mesure de la dilatation au moyen de graduations. La température d'un système est mesurée lorsqu'il est en équilibre thermique avec le thermomètre. Le principe zéro affirme alors que si les systèmes A et B ont la même température, ils n'échangeront pas de chaleur une fois mis en contact.

Evidemment un thermomètre à mercure n'est utilisable que pour autant que le mercure reste liquide. Pour d'autres plages de température, on est conduit à utiliser d'autres fluides (alcool par exemple, ou carrément d'autres propriétés physiques de la matière. Citons :

- Dilatation différentielle de deux métaux (thermomètres bilames) ;
- Variation de la résistivité électrique (sondes PT100) ;
- Mesure d'un potentiel électrique entre deux métaux différents (thermocouples) ;
- Variation de couleur de la lumière émise (pyromètres) ;
- Mesure du volume d'un gaz à pression constante ;
- Mesure de la pression d'un gaz à volume constant.

1.4 ÉCHELLES DE TEMPÉRATURE

1.4.1 Échelle Celsius (Centigrade)

Par définition le 0°C correspond à la température de la glace fondante et 100°C à celle de l'eau bouillante, à la pression atmosphérique normale⁴. Entre ces deux limites, les températures sont mesurées par interpolation au moyen des graduations du thermomètre. L'observable température en °C est notée θ . (Nous réservons T à la température absolue, que nous verrons plus loin, et nous gardons t pour le temps.)

$$[\theta] = ^\circ\text{C} \quad (\text{degré Celsius, ou centigrade}^5)$$

1.4.2 Échelle Fahrenheit

Cette échelle est utilisée dans les pays anglo-saxons. La température de la glace fondante correspond à 32°F et celle de l'eau bouillante à 212°F.

$$[\theta_F] = ^\circ\text{F} \quad (\text{degré Fahrenheit}^6)$$

Relation avec les degrés Celsius :

$$\theta = \frac{\theta_F - 32}{1,8}$$

[°C]

(1.1)

⁴ Pression atmosphérique normale : 101 325 Pa

⁵ Anders Celsius, physicien suédois (Uppsala, 1701 – 1744)

⁶ Daniel Gabriel Fahrenheit (Dantzig, 1686 – La Haye, 1736)

1.4.3 Échelle absolue (Kelvin, thermodynamique)

Cette échelle est basée sur la dilatation des gaz parfaits. Elle part du zéro absolu. Un intervalle de température de 1°K , ou simplement 1 K est égal à 1°C .

$$[T] = \text{K} \quad (\text{kelvin}^7)$$

Relation avec les degrés Celsius : $\theta = T - 273,15$ [°C] (1.2)

L'existence du zéro absolu ne peut être comprise que sur la base de l'agitation moléculaire. Si la température absolue est proportionnelle à l'agitation des molécules, ou en utilisant un terme plus physique, à leur énergie cinétique, elle doit être nulle lorsque cette énergie est nulle.

1.5 RAPPEL CONCERNANT LA PRESSION

Par définition la pression est le quotient de la force par unité de surface. Dans le système SI, l'unité de pression est le pascal, Pa en abrégé.

$$1\text{ N/m}^2 = 1\text{ Pa}$$

Les fluides au repos ont la propriété de transmettre intégralement la pression. C'est le **principe de Pascal**, utilisé dans des applications telles que vérins hydrauliques et commandes pneumatiques.

Soumis à la gravitation terrestre, un fluide voit sa pression $P(h)$ diminuer avec l'altitude h . Pour de petites variations de hauteur :

$$\Delta P = P(h) - P(h + \Delta h) = \rho g \Delta h \quad [\text{Pa}] \quad (1.3)$$

Avec :

- Δh = différence d'altitude [m]
- ρ = masse volumique du fluide [kg/m^3]
- g = accélération terrestre, $g = 9,806\,65\text{ m/s}^2$

Un fluide placé dans le champ de pesanteur terrestre exerce donc une pression sur les parois du récipient qui le contient. Tout corps immergé dans ce fluide ressentira aussi l'effet de la pression. Le **théorème d'Archimède** énonce que la résultante des forces de pression est égale au poids du fluide déplacé.

⁷ William Thomson (1824 – 1907), anobli sous le nom de Lord Kelvin par la Reine Victoria en 1892.

1.5.1 Compressibilité d'un liquide

En première approximation, les liquides peuvent être considérés comme incompressibles. Lorsqu'on est amené à tenir compte des effets de la pression sur leur volume, on définit le coefficient de compressibilité comme suit :

$$\kappa = -\frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta P} \quad [\text{Pa}^{-1}] \quad (1.4)$$

Cette définition traduit simplement le fait que la diminution de volume ΔV est proportionnelle au volume initial V_0 et à l'accroissement de pression appliquée ΔP .

Quelques valeurs :

Liquide à 20°C	κ [Pa ⁻¹]
Eau	$4,58 \cdot 10^{-10}$
Mercure	$4,0 \cdot 10^{-10}$
Ethanol	$11 \cdot 10^{-10}$

1.6 EXERCICES

- 1) Exprimer en degrés Fahrenheit :
 - a) la température normale du corps humain, 37°C ;
 - b) la température du zéro absolu, $-273,15^{\circ}\text{C}$.

- 2) A quelle température les échelles centigrade et Fahrenheit indiquent-elles la même valeur ?

- 3) Unités de pression
A l'aide des tables, convertir les unités suivantes en pascals :
 - a) Atmosphère technique : $1 \text{ at} \equiv 1 \text{ kp/cm}^2$
(kp = kilo poids)
 - b) Pression d'une colonne d'eau de 1 mm de hauteur : 1 mm H₂O
 - c) Pression d'une colonne de mercure de 1 mm de hauteur : 1 mm Hg \equiv 1 torr
 - d) 1 barye = 1 dyne par cm²
dyne = unité de force du système CGS = g·cm/s²
 - e) 1 bar = 10⁶ baryes
 - f) 1 psi = 1 pound-force per square inch

- 4) A Yverdon-les-Bains, un baromètre à mercure indique en moyenne 721,5 mm Hg. Convertir cette pression en millibars.

- 5) Un automobiliste contrôle la pression des pneus de sa voiture dans une station-service. Le manomètre indique 2,5 bars. Quelle est la pression absolue dans les pneus ?

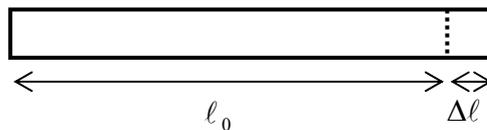
- 6) Un sous-marin navigue à 100 m sous l'eau. Calculer la pression subie par sa coque en tonnes-poids par m².

2. TEMPÉRATURE

2.1 LES SOLIDES

2.1.1 Dilatation linéique

La dilatation est la variation des dimensions géométriques des corps sous l'effet d'une augmentation de leur température. Nous considérons dans ce chapitre la dilatation à pression constante (isobare) autrement dit, lorsque que le corps est libre de se dilater, sans autre contrainte mécanique. Voyons tout d'abord le cas à une dimension d'un barreau solide.



Soit ℓ_0 la longueur du barreau à la température initiale θ_0 , et ℓ sa longueur à la température θ . Lorsqu'on mesure l'allongement spécifique, c'est-à-dire, le quotient de l'allongement par la longueur initiale, on constate expérimentalement qu'il dépend de la température. En première approximation, pour de petites différences de température, on peut admettre que l'allongement spécifique est proportionnel à la différence de température.

Allongement spécifique

$$\varepsilon = \frac{\Delta \ell}{\ell_0} = \alpha_1 (\theta - \theta_0) \quad (2.1)$$

Le coefficient de proportionnalité α_1 , appelé **coefficient de dilatation linéique**, dépend du matériau considéré. La table ci-dessous donne quelques valeurs. (Pour d'autres matériaux, voir, par exemple, le formulaire CRM⁸ ou le Handbook of Chemistry and Physics.)

à 25°C	α_1 [°C ⁻¹]	à 20°C	α_1 [°C ⁻¹]
Aluminium	$23,1 \cdot 10^{-6}$	Béton	$10 \cdot 10^{-6}$
Cuivre	$16,5 \cdot 10^{-6}$	Verre	$68 \cdot 10^{-6}$
Fer	$11,8 \cdot 10^{-6}$	Verre pyrex	$2 \cdot 10^{-6}$
Platine	$8,8 \cdot 10^{-6}$	Téflon (PTFE)	$195 \cdot 10^{-6}$

Table 1 - Coefficient de dilatation linéique de quelques solides

Pour des variations de température importantes, la formule (2.1) n'est pas valable ; il faut tenir compte de la variation de α_1 avec la température. La figure 1 montre graphiquement l'évolution de α_1 pour quelques matériaux. L'explication détaillée de la dilatation thermique au niveau microscopique est du ressort de la physique du solide. Elle fait intervenir la structure du réseau cristallin, les distances moyennes entre atomes (ions), qui sont fonctions des forces d'attraction

⁸ Dans les tables CRM, ce coefficient est noté α . Nous mettons l'indice 1 pour signifier « à une dimension ».

et de répulsion, et bien sûr de leur énergie cinétique moyenne (température). Pour compliquer les choses, la structure cristalline peut changer à certaines températures, et dans le cas de alliages (par ex. acier, bronze) avec les proportions des constituants, ce qui influence naturellement la valeur de α_1 .

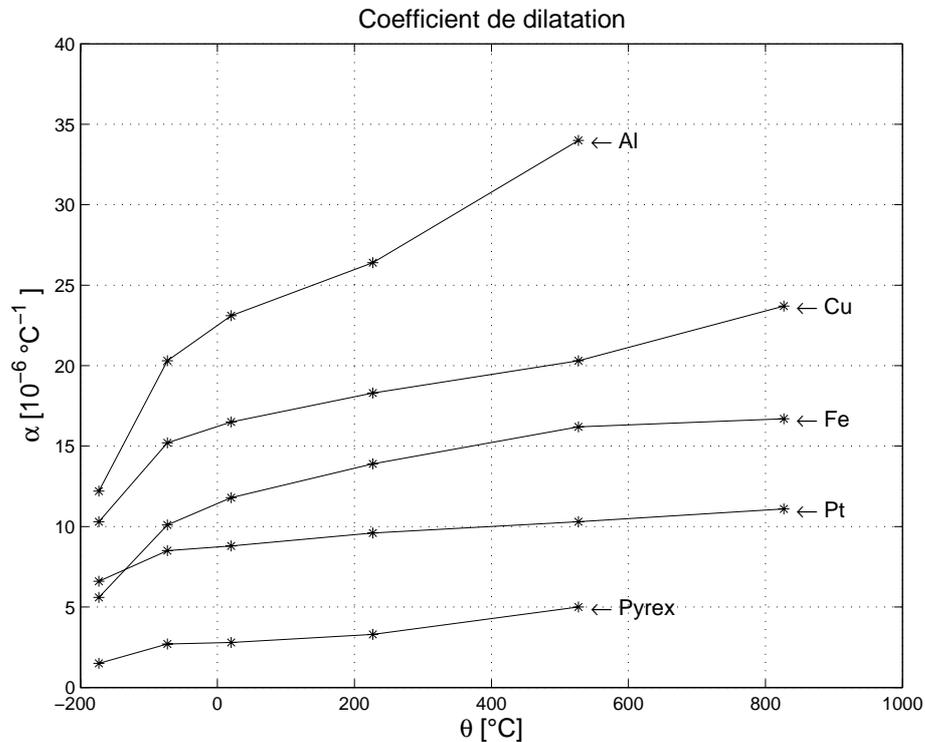


Fig.1 – Coefficient de dilatation linéique de quelques matériaux en fonction de la température

En ingénierie, la connaissance du comportement thermique des solides est de première importance pour la construction des machines ou dispositifs devant fonctionner dans une large gamme de température. Par exemple, dans une turbine, il faut tenir compte de la dilatation différentielle entre les ailettes du rotor et les parties fixes (stator) afin d'éviter des contacts potentiellement destructeurs.

2.1.2 Dilatation volumique

Pour de petites différences de température, la longueur du solide est donc donnée par :

$$\ell = \ell_0 + \Delta\ell = \ell_0 (1 + \alpha_1 (\theta - \theta_0))$$

Considérons un solide parallélépipédique ; en admettant que sa largeur (b) et sa hauteur (h) se dilatent dans les mêmes proportions, son volume est donnée par :

$$V = \ell b h = (\ell_0 + \Delta\ell)(b_0 + \Delta b)(b_0 + \Delta h) = \ell_0 b_0 h_0 (1 + \alpha_1 (\theta - \theta_0))^3$$

Pour de petites variations :

$$V \cong V_0(1 + 3\alpha_1(\theta - \theta_0))$$

En définissant le **coefficient de dilatation volumique**⁹ $\alpha \equiv 3\alpha_1$, il vient finalement :

$$\boxed{\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha(\theta - \theta_0)} \quad (2.2)$$

2.2 LES LIQUIDES

Dans les liquides, les forces de cohésion au niveau moléculaire sont inférieures à celles régnant dans les solides. On s'attend donc à ce que leur coefficient de dilatation volumique soit supérieur en général à ceux des solides.

Liquide	α [$^{\circ}\text{C}^{-1}$]	Liquide	α [$^{\circ}\text{C}^{-1}$]	Liquide	α [$^{\circ}\text{C}^{-1}$]
Alcool à 20°C	$11 \cdot 10^{-4}$	Eau à 0°C	$-0,6 \cdot 10^{-4}$	Hg à 0°C	$1,814 \cdot 10^{-4}$
Huile à 20°C	$7 \cdot 10^{-4}$	Eau à 20°C	$2,1 \cdot 10^{-4}$	Hg à 100°C	$1,805 \cdot 10^{-4}$
Mercure à 20°C	$1,811 \cdot 10^{-4}$	Eau à 40°C	$3,8 \cdot 10^{-4}$	Hg à 200°C	$1,818 \cdot 10^{-4}$
		Eau à 60°C	$5,2 \cdot 10^{-4}$	Hg à 300°C	$1,856 \cdot 10^{-4}$

Table 2 - Coefficient de dilatation volumique de quelques liquides

En pratique, on caractérise aussi un fluide par son **volume spécifique** ou par son inverse, la **masse volumique**.

Unités usuelles :

Volume spécifique : $[v] = \text{m}^3/\text{kg}$ ou cm^3/g

Masse volumique : $[\rho] = \text{kg}/\text{m}^3$ ou g/cm^3

Soit v_0 le volume spécifique du fluide à la température θ_0 et $\rho_0 = 1/v_0$ sa masse volumique. Pour de petites différences de température autour de θ_0 on peut écrire.

Volume spécifique
$$\boxed{v = v_0(1 + \alpha(\theta - \theta_0))} \quad (2.3a)$$

Masse volumique
$$\boxed{\rho = \frac{\rho_0}{1 + \alpha(\theta - \theta_0)} \cong \rho_0(1 - \alpha(\theta - \theta_0))} \quad (2.3b)$$

⁹ Le coefficient de dilatation volumique est noté γ dans les tables CRM. Nous réservons γ pour le rapport C_p/C_v qui sera introduit ultérieurement.

Pour des variations de température importantes, la relation entre l'accroissement de volume et la différence de température n'est pas toujours linéaire, comme on peut le constater sur la figure 2. Le cas de l'eau est intéressant, puisque sa densité passe par un maximum vers 4°C ; entre 0° et 4°C, le coefficient de dilatation volumique de l'eau est négatif.

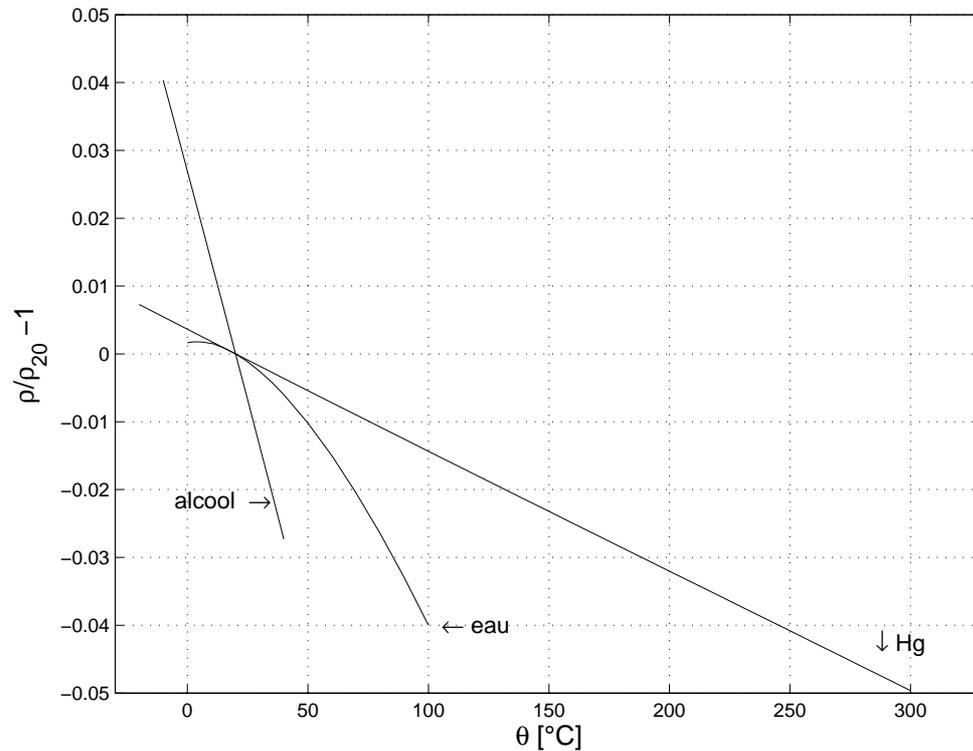


Fig. 2 - Variation de la masse volumique de quelques liquides par rapport à 20°C

Dans le cas général, il faut donc bien admettre que, le coefficient de dilatation dépend de la température. Partant des relations (2.3a) et (2.3b), une définition plus générale peut s'écrire :

$$\alpha = \frac{1}{v} \frac{dv}{d\theta} = -\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{d\theta}$$

En toute rigueur, il faut préciser comment se fait la mesure de la variation (dérivée) dans la définition ci-dessus. Le volume d'un liquide dépend non seulement de sa température, mais aussi de sa pression. Le coefficient α ci-dessus est mesuré à pression constante. On est amené à introduire la notion de dérivée partielle. On calcule (mesure) une grandeur (ici, le volume) en ne faisant varier qu'une observable à la fois (ici, la température). En notations mathématiques :

Coefficient de
dilatation volumique
isobare

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial \theta} \right)_P = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \theta} \right)_P$$

$$[^\circ\text{C}^{-1}] \text{ ou } [\text{K}^{-1}] \quad (2.4)$$

L'indice P signifiant à pression constante.

2.3 LES GAZ

2.3.1 Loi de Boyle-Mariotte et compressibilité isotherme

Le gaz parfait est une idéalisation vers laquelle tendent tous les gaz lorsque leur pression est faible et que leur état est loin de la liquéfaction. A des pressions inférieures à 10 bars, les gaz légers tels que l'hydrogène, l'hélium, l'oxygène, l'azote, suivent la loi de Boyle-Mariotte : **à température fixe, le produit de la pression par le volume d'une quantité de gaz donnée est constant.**

Loi de Boyle-Mariotte $PV = Cste$ [J] (2.5)

Pour mémoire : 1 bar = 10^5 Pa (N/m^2)
pression atmosphérique normale $P_0 = 101\,325$ Pa = 760 mm Hg (baromètre)

Dans l'introduction (§ 1.5.1), nous avons rappelé la définition du coefficient de compressibilité.

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta P}$$

Lorsque la température est maintenue constante, nous pouvons écrire :

Coefficient de compressibilité isotherme $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ [Pa^{-1}] (2.6)

L'indice T signifiant à température constante.

A noter que pour un gaz parfait, ce « coefficient » vaut $1/P$. En effet :

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial \left(\frac{Cste}{P} \right)}{\partial P} = -\frac{1}{V} \left(-\frac{Cste}{P^2} \right) = \frac{Cste}{P^2 V} = \frac{PV}{P^2 V} = \frac{1}{P}$$

2.3.2 Coefficient de dilatation d'un gaz à pression constante

Au début du XIX^e siècle, en effectuant des mesures sur plusieurs gaz dans différentes conditions, le physicien français Gay-Lussac est arrivé à la conclusion que le coefficient de dilatation volumique d'un gaz, α , ne dépendait ni de la pression, ni de la nature du gaz. A la température de la glace fondante, ce coefficient, noté α_0 , est égal à $1/273$.

Loi de Gay Lussac : $\alpha_0 = \text{constante}$

À 0°C $\alpha_0 = 0,00366$ ($\approx 1/273$)

En réalité, il s'agit d'une loi approchée. En répétant les expériences de l'époque avec des moyens modernes, on constaterait des déviations. Dans la table ci-dessous, on voit néanmoins que le coefficient de dilatation se rapproche d'une même constante lorsque la pression diminue.

Pression	Coefficient de dilatation α_0 [$^{\circ}\text{C}^{-1}$]		
	H ₂	O ₂	CO ₂
$P_0 \cdot 10$	$3,6476 \cdot 10^{-3}$	$3,7687 \cdot 10^{-3}$	$4,1018 \cdot 10^{-3}$
$P_0 = 101\,325 \text{ Pa}$	$3,6597 \cdot 10^{-3}$	$3,6717 \cdot 10^{-3}$	$3,7000 \cdot 10^{-3}$
$P_0/10$	$3,6609 \cdot 10^{-3}$	$3,6621 \cdot 10^{-3}$	$3,6649 \cdot 10^{-3}$
$P_0/100$	$3,6610 \cdot 10^{-3}$	$3,6611 \cdot 10^{-3}$	$3,6614 \cdot 10^{-3}$

Table 3 - Coefficient de dilatation de 3 gaz à 0°C

$$\alpha_0 = \frac{V - V_0}{V_0(\theta - \theta_0)} \text{ avec } V = \text{volume à } \theta = 100^{\circ}\text{C} \text{ et } V_0 = \text{volume à } \theta_0 = 0^{\circ}\text{C}.$$

L'hydrogène à faible pression est le gaz qui se rapproche le plus d'un gaz parfait.

A pression constante, en fonction de la température, le volume d'un gaz parfait est donné par une relation du type (2.3a).

$$V = V_0(1 + \alpha_0(\theta - \theta_0)) \quad (2.7)$$

En extrapolant vers les basses températures, on constate que ce volume s'annule pour :

$$\theta_a = \theta_0 - 1/\alpha_0.$$

Numériquement :

$$\theta_a = 0 - 1/(3,6610 \cdot 10^{-3}) = -273,15^{\circ}\text{C}$$

Ces considérations rendent plausible l'existence d'un **zéro absolu**. Etant donné que le volume du gaz ne peut pas devenir négatif, il ne saurait exister de température inférieure à $-273,15^{\circ}\text{C}$.

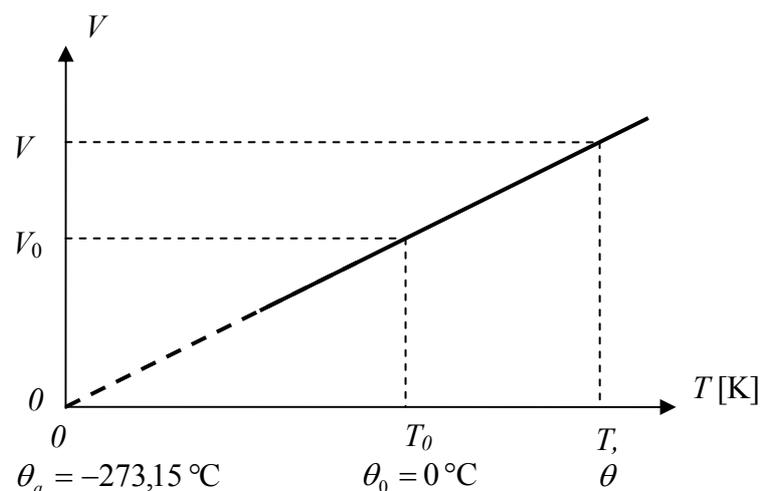


Fig. 3 - Loi de Gay-Lussac. A pression constante V est proportionnel à T .
L'extrapolation à basse température est indiquée en pointillés car les gaz réels finissent tous par se liquéfier.

2.3.3 L'échelle absolue de température

Ainsi, en se basant sur la dilatation d'un gaz parfait (en pratique un gaz sous faible pression), on peut construire une échelle de température absolue avec un seul point fixe, le zéro absolu. La relation de la température absolue avec l'échelle Celsius est donnée par :

$$\boxed{T = \theta + 273,15} \quad [\text{K}] \quad (2.8)$$

Avec $\theta_0 = 0$ et $1/\alpha_0 = 273,15$ la relation (2.3a) donnant le volume du gaz devient :

$$V = V_0(1 + \alpha_0(\theta - \theta_0)) = V_0(1 + \alpha_0\theta) = V_0(1 + \alpha_0(T - 1/\alpha_0)) = V_0\alpha_0 T.$$

A température T_0 : $V_0 = V_0\alpha_0 T_0$

Il est donc possible de construire un thermomètre à partir d'un volume V_0 de gaz (parfait) à température T_0 . A pression constante, lorsqu'on mesure un volume V du gaz, cela correspond à la température :

$$T = \frac{V}{V_0} T_0$$

A pression constante, que vaut le coefficient de dilatation d'un gaz parfait à température T ?

Partant de $V = V_0 \frac{T}{T_0}$ on obtient : $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V_0} \frac{T_0}{T} \frac{V_0}{T_0} = \frac{1}{T}$

Coefficient de dilatation isobare d'un gaz parfait à température T $\boxed{\alpha = \frac{1}{T}}$ $[\text{K}^{-1}]$ (2.9)

A pression constante, pour un gaz parfait : **Loi de Gay-Lussac**¹⁰ $\boxed{\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} = Cste}$ (2.10)

2.3.3.1 Les conditions normales de température et de pression

Conditions normales $\boxed{T_0 = 273,15 \text{ K} \quad P_0 = 101\,325 \text{ Pa}}$ (2.11)

Pour l'atmosphère, au niveau de la mer :

Conditions standard $\boxed{T_0 = 288,15 \text{ K} \quad P_0 = 101\,325 \text{ Pa}}$ (2.12)
(15°C)

¹⁰ Louis-Joseph Gay-Lussac, physicien et chimiste français (1778 – 1850)

2.4 AUGMENTATION DE PRESSION À VOLUME CONSTANT

Considérons une certaine masse de gaz à température T , à pression P et occupant un volume V constant. Lorsqu'on élève la température du gaz de ΔT , on constate que sa pression augmente de ΔP . On peut donc définir un coefficient moyen d'augmentation de pression à volume constant comme :

$$\beta = \frac{\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)}{P}$$

En considérant la pression comme fonction de T et de V , avec une notation plus rigoureuse :

Coefficient d'augmentation de pression à volume constant

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad [\text{K}^{-1}] \quad (2.13)$$

Ce coefficient est en général très grand pour les solides et les liquides. (Voir exercice.)

Pour les gaz, lorsqu'on mesure β à des pressions de plus en plus faibles, on constate que β tend vers une constante qui est indépendante de la nature du gaz. A la température de la glace fondante, ce coefficient, β_0 , a la même valeur que α_0 . C'est la loi de Charles¹¹.

Loi de Charles : $\beta_0 = \text{constante}$

À 0°C $\beta_0 = 0,00366 (\approx 1/273)$

Tout comme la loi de Gay-Lussac, des mesures précises sur des gaz réels font apparaître des déviations. Dans la table ci-dessous, on constate néanmoins que le coefficient β_0 se rapproche d'une même constante lorsque la pression diminue.

Pression	Coefficient β_0 [$^{\circ}\text{C}^{-1}$]		
	H ₂	O ₂	CO ₂
$P_1 = P_0 \cdot 10$	$3,6784 \cdot 10^{-3}$	$3,7616 \cdot 10^{-3}$	$3,9558 \cdot 10^{-3}$
$P_1 = P_0 = 101\,325 \text{ Pa}$	$3,6628 \cdot 10^{-3}$	$3,6709 \cdot 10^{-3}$	$3,6876 \cdot 10^{-3}$
$P_1 = P_0 / 10$	$3,6612 \cdot 10^{-3}$	$3,6620 \cdot 10^{-3}$	$3,6644 \cdot 10^{-3}$
$P_1 = P_0 / 100$	$3,6610 \cdot 10^{-3}$	$3,6611 \cdot 10^{-3}$	$3,6613 \cdot 10^{-3}$

Table 4 - Coefficient d'augmentation de pression à volume constant de 3 gaz à 0°C

$$\beta_0 = \frac{P - P_1}{P_1(\theta - \theta_0)} \quad \text{avec } P = \text{pression à } \theta = 100^{\circ}\text{C} \quad \text{et } P_1 = \text{pression à } \theta_0 = 0^{\circ}\text{C}.$$

Pour un gaz de plus en plus dilué, le coefficient β_0 tend vers 1/273,15

¹¹ Jacques Charles, physicien français (1746 – 1823)

A volume constant, en fonction de la température, la pression d'un gaz parfait est donné par ..

$$P = P_0(1 + \beta_0(\theta - \theta_0)) \quad (2.14)$$

Avec $\theta_0 = 0$ et $1/\beta_0 = 273,15$ la relation donnant le volume du gaz devient :

$$P = P_0(1 + \beta_0(\theta - \theta_0)) = P_0(1 + \beta_0\theta) = V_0(1 + \beta_0(T - 1/\beta_0)) = P_0\beta_0T .$$

A température T_0 :

$$P_0 = P_0\beta_0T_0$$

Donc :

$$T = \frac{P}{P_0}T_0$$

Que vaut le coefficient β d'un gaz parfait à température T ?

Partant de $P = P_0 \frac{T}{T_0}$ on obtient : $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{P_0} \frac{T_0}{T} \frac{P_0}{T_0} = \frac{1}{T}$

Coefficient d'augmentation de pression à volume constant d'un gaz parfait à température T

$$\beta = \frac{1}{T}$$

[K⁻¹]

(2.15)

Ce qui établit que $\alpha = \beta$ à toutes les températures.

A volume constant, pour un gaz parfait : **Loi de Charles**

$$\frac{P}{T} = \frac{P_0}{T_0} = Cste$$

(2.16)

2.5 EQUATIONS D'ÉTAT DES GAZ

2.5.1 Les gaz parfaits

Déf. Un gaz parfait est un gaz idéal qui suit les lois de Boyle-Mariotte, Gay-Lussac et Charles quels que soient son volume, sa pression et sa température.

Ces 3 lois peuvent être regroupée en une seule :

$$\frac{PV}{T} = Cste \quad (2.17)$$

Lorsque l'une des 3 grandeurs (T, P, V) est constante (2.17) redonne bien (2.5), (2.10) et (2.16).

La constante qui intervient dans (2.17) est proportionnelle au nombre d'atomes ou de molécules contenues dans le volume V . Ce nombre étant en général très grand, on considère plutôt le nombre de moles de gaz. La mole est la 6^{ème} unité fondamentale du système SI.

Déf. La mole est la quantité de matière (masse) d'un système contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 12 g de carbone 12.

Le nombre d'atomes dans 12 g de carbone 12 est connu sous le nom de **nombre d'Avogadro**.

Nombre d'Avogadro $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ [mol⁻¹]

La masse de N_A atomes ou molécules d'un corps pur est appelée **masse molaire**.

Exemple : Masse molaire de l'hydrogène (H₂): $M = 2,016$ g
Masse molaire de l'oxygène (O₂): $M = 31,999$ g

Soit n le nombre de moles contenues dans le volume V . L'équation d'état¹² des gaz parfaits prend alors la forme :

Equation des gaz parfaits $PV = nRT$ [J] 1^{ère} forme (2.18)

La constante R est la constante universelle des gaz parfaits.

Constante des gaz parfaits $R = 8,3145$ [J·mol⁻¹·K⁻¹]

La masse du gaz valant $m = nM$, où M est la masse molaire et n le nombre de moles, on peut mettre (2.18) sous la forme :

Equation des gaz parfaits $PV = \frac{m}{M} RT$ [J] 2^{ème} forme (2.18')

On peut aussi formuler l'équation des gaz parfaits directement en fonction du nombre N d'atomes ou de molécules contenus dans le volume V .

Equation des gaz parfaits $PV = NkT$ [J] 3^{ème} forme (2.18'')

où la constante $k = R / N_A$ est la **constante de Boltzmann** : $k = 1,38065 \cdot 10^{-23}$ J·K⁻¹

Aux conditions normales de température et de pression, une mole de gaz parfait occupe un volume :

$$V_0 = \frac{RT_0}{P_0} = \frac{8,3145 \cdot 273,15}{101325} = 0,022414 \text{ m}^3 = 22,414 \text{ } \ell$$

¹² En thermodynamique, une équation d'état est une relation qui lie les observables macroscopiques.

2.5.2 Les gaz réels

Il existe plusieurs équations d'état qui rendent mieux compte du comportement des gaz que l'équation des gaz parfaits. Elles font intervenir des coefficients qui dépendent de la nature du gaz. L'équation des gaz réels la plus connue est celle de Van der Waals.

Equation de Van der Waals pour n moles

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad [J] \quad (2.19)$$

	H ₂	N ₂	O ₂	Ar	CO ₂	CH ₄
a [bar·ℓ ² /mol ²]	0.2452	1.3700	1.3820	1.3550	3.6580	2.5030
b [ℓ/mol]	0.0265	0.0387	0.0319	0.0320	0.0429	0.0431

Table 5 – Valeurs des coefficients a et b pour quelques gaz
(ℓ = litre = dm³ ; bar = 10⁵ Pa)

Dans l'équation de Van der Waals, $(V - nb)$ est le volume propre à disposition de chaque molécule. Le terme an^2/V^2 rend compte de l'accroissement de pression due aux collisions internes par rapport à la pression P mesurée avec un manomètre.

Les coefficients thermoélastiques κ_T , α , β peuvent se calculer à partir de leurs définitions et de l'équation d'état. Les calculs sont vite compliqués ! A titre d'exemple, calculons le coefficient de compressibilité isotherme $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$.

Partant de (2.19) pour une mole, exprimons P en fonction de T et V : $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$

On en tire :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = -\frac{1}{V-b} \left(P + \frac{a}{V^2} \right) + \frac{2a}{V^3}$$

D'où :

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} = -\frac{1}{V} \frac{1}{-\frac{1}{V-b} \left(P + \frac{a}{V^2} \right) + \frac{2a}{V^3}}$$

$$\kappa_T = \frac{1}{\frac{V}{V-b} \left(P + \frac{a}{V^2} \right) - \frac{2a}{V^2}}$$

Si l'on voulait obtenir κ_T en fonction de P et de T , il faudrait résoudre (2.19) par rapport à V , ce qui mène à une équation du 3^e degré.

2.5.3 Relation entre les coefficients thermoélastiques

Th. Si P, T, V satisfont à une équation d'état $f(P, T, V) = 0$, alors, les coefficients thermo-élastiques κ_T, α, β obéissent à la relation $\alpha = P\beta\kappa_T$.

Pour mémoire : $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ $\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

Dém.

Si $f(P, T, V) = 0$, alors on peut en principe résoudre par rapport à P . Donc $P = P(T, V)$.

Prenons la dérivée totale :
$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

Sur la surface $P = P(T, V) = \text{Cste}$, $dP = 0$ et $\frac{dV}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Donc :
$$0 = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

En remplaçant :
$$0 = P\beta + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T V\alpha$$

D'où l'on tire :
$$\alpha = -\frac{P\beta}{V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = -P\beta\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = P\beta\kappa_T$$

Cqfd.

2.5.4 Exercice

Un morceau de cuivre est pris à 20°C sous une pression de 1 atm. Déterminer la pression qu'il faut exercer sur ce morceau pour que son volume reste constant lorsque sa température passe à la valeur de 30°C.

Note : utiliser la relation $\alpha = P\beta\kappa_T$ avec $\kappa_T = 1/E$, où E est le module d'élasticité.

(Loi de Hooke : $\varepsilon = \frac{\sigma}{E}$, avec ε = allongement spécifique et σ = contrainte)

Pour le cuivre : $E = 1,25 \cdot 10^{11}$ Pa

3. CHALEUR

L'expérience montre que la chaleur passe spontanément du corps chaud au corps froid jusqu'à l'équilibre de la température. D'un point de vue microscopique, l'agitation moléculaire se transmet par contact. On constate que certaines matières conduisent mieux la chaleur que d'autres : par exemples, les métaux conduisent bien la chaleur, alors que les plastiques, le verre, sont des isolants. Il existe trois modes de propagation de la chaleur :

- la conduction,
- la convection,
- le rayonnement.

On parle de convection lorsqu'il y a déplacement de matière. Par exemple, un radiateur chaud transmet sa chaleur à l'air qui a tendance à monter ; ensuite, en se refroidissant cet air retombe et circule donc dans la pièce. On distingue la convection naturelle et la convection forcée. En utilisant une pompe ou un ventilateur pour faire circuler plus vite le fluide chaud, on augmente la rapidité de l'échange thermique.

La propagation par rayonnement résulte de la propriété de tout corps de rayonner de l'énergie électromagnétique (photons) dès que sa température dépasse le zéro absolu.

La production de chaleur peut résulter de divers processus :

- réaction chimique, flamme,
- passage du courant électrique dans une résistance,
- frottement, usure, usinage de pièces,
- absorption de rayonnement,
- réaction nucléaire,

etc...

3.1 LA CALORIMÉTRIE

Hors équilibre thermique, les trois modes de propagation de la chaleur interviennent en général dans des proportions diverses. Pour mesurer correctement la propagation de la chaleur selon un seul mode, il faut s'arranger pour supprimer, ou au moins atténuer les deux autres. La figure ci-contre schématise un **calorimètre**, qui est un instrument qui sert à mesurer les échanges thermiques entre fluides et matériaux étudiés.

Les premières expériences sérieuses de calorimétrie datent du XIX^e siècle¹³. Pour mesurer la chaleur nécessaire à élever la température de diverses

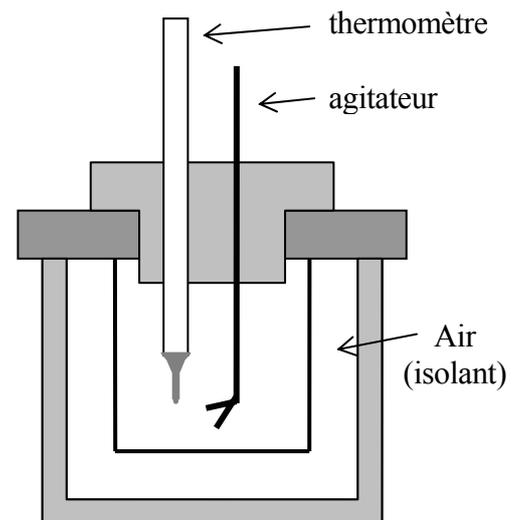


Fig. 4 . Calorimètre

¹³ Pierre-Eugène Marcelin Berthelot (1827 – 1907)

substances, on a tout naturellement utilisé l'eau comme référence, ce qui a conduit à la définition d'une unité pratique, la calorie.

Déf. La calorie est la chaleur nécessaire pour élever un gramme d'eau de 14,5°C à 15,5°C, à pression normale.

Aujourd'hui cette unité n'a plus cours légal ; la chaleur est en fait une forme d'énergie, au même titre que l'énergie mécanique, électrique ou chimique. Elle est donc mesurée en joules.

Expérience de Joule¹⁴ (1850)

Cette expérience établit l'équivalence entre le travail mécanique et la chaleur. L'appareil utilisé est un calorimètre à l'intérieur duquel se trouve de l'eau brassée par des ailettes tournant grâce à un mécanisme entraîné par un poids. (Voir figure ci-contre.) Il est donc possible de mettre en relation le travail mécanique et l'élévation de température de l'eau, dont on connaît la masse M .

- Travail cédé par le poids : $\Delta W = mgh$
- Chaleur gagnée par l'eau : $\Delta Q = Mc\Delta T$

où $c = 1 \text{ cal/g}$ et $\Delta T =$ différence de température mesurée.

L'expérience doit naturellement être réalisée très soigneusement. Aujourd'hui, le facteur de conversion entre calories et joules est donné par :

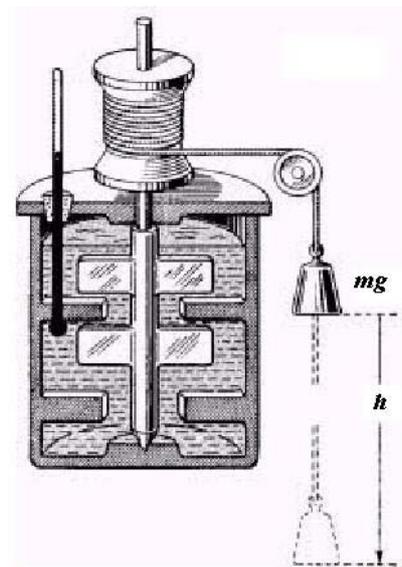


Fig. 5

$$1 \text{ cal} = 4,1868 \text{ J}$$

(3.1)

3.2 LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Ce qui précède montre qu'il existe plusieurs façons de chauffer un système matériel, c'est-à-dire de le faire passer d'une température T_1 à une température T_2 . On peut lui fournir dans des proportions diverses, soit de la chaleur, soit du travail, qui se transforme en chaleur via les forces de frottement internes. Les deux apports ne contribuent finalement qu'à une seule chose, augmenter l'**énergie interne** du système. Appelons U cette énergie interne et ΔW et ΔQ les apports sous formes de travail et de chaleur respectivement.

Premier principe

Entre deux états 1 et 2

$$U_2 - U_1 = \Delta W + \Delta Q$$

[J]

Variation infinitésimale

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

[J]

(3.2)

¹⁴ James Prescott Joule (1818 – 1879)

Le premier principe exprime donc la conservation de l'énergie. Du point de vue microscopique, on peut se représenter l'énergie interne d'un système comme étant la somme des énergies cinétiques et potentielles de ses constituants. Il faut cependant faire attention de ne compter comme énergie interne que l'énergie associée au mouvement désordonné des atomes.

Exemple : quand on shoote un ballon, la $i^{\text{ème}}$ molécule de gaz du ballon est animée à chaque instant d'une vitesse $\vec{V} + \vec{v}_i$ où \vec{V} est la vitesse globale du ballon et \vec{v}_i la vitesse du mouvement désordonné de la molécule par rapport au ballon. Seule la vitesse \vec{v}_i doit être considérée dans la contribution $(\frac{1}{2}m_i v_i^2)$ de cette molécule à l'énergie interne du ballon.

3.2.1 Energie interne d'un gaz parfait

Considérons l'expérience ci-dessous :

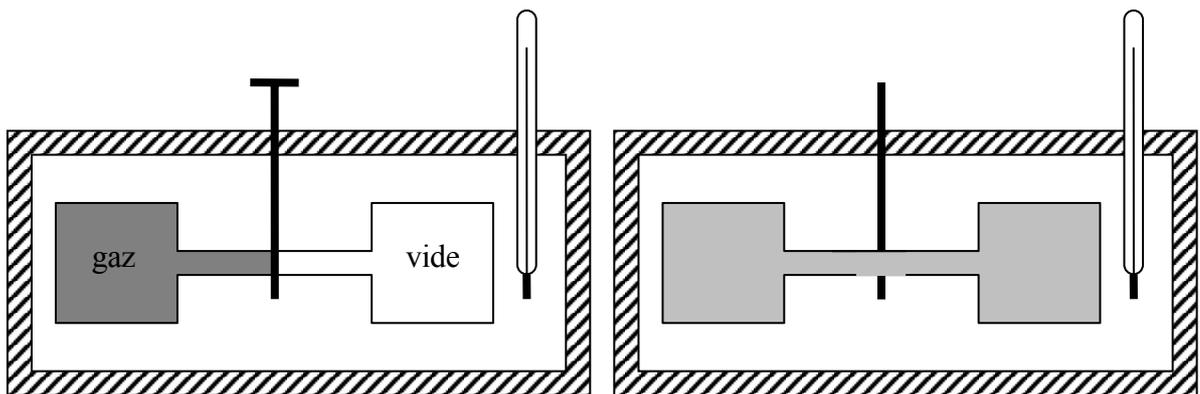


Fig. 6 - Expérience de la détente de Joule

Dans un calorimètre bien isolé contenant de l'eau se trouvent deux récipients, l'un contenant du gaz et l'autre dans le quel on a fait le vide. La température initiale est T_i . On ouvre la vanne qui les relie et l'on note la température finale T_f , une fois le système à nouveau à l'équilibre.

Résultat expérimental : $T_i = T_f$ (lorsque le gaz s'approche d'un gaz parfait)

Appliquons le premier principe :

- Le système n'a échangé aucun travail avec l'extérieur, donc $\delta W = 0$
- Le système n'a échangé aucune chaleur avec l'extérieur, donc $\delta Q = 0$
- $dU = \delta W + \delta Q = 0$ Donc la variation d'énergie interne est nulle.

Deux états du gaz ayant des pressions et des volumes différents on la même énergie interne.

Conclusion : pour une quantité de gaz donnée, **l'énergie interne du gaz parfait ne dépend que de sa température.**

3.3 CHALEUR SPÉCIFIQUE DES SOLIDES ET DES LIQUIDES

La quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un échantillon de matière peut être rapportée soit à sa masse mesurée en kilogrammes, soit à sa quantité de matière mesurée en moles.

Déf. La chaleur spécifique massique est la quantité de chaleur de chaleur nécessaire pour élever la température d'un kilogramme de matière de 1 K.

$$c = \frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad [c] = \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

En toute rigueur, il faudrait préciser si la mesure se fait à pression ou à volume constant. Pour les solides et les liquides, comme les coefficients de dilatation sont faibles, cela ne fait pas grande différence. Mais pour les gaz, vous verrez qu'il faut préciser.

La table ci-dessous donne quelques valeurs de la chaleur massique. (Pour d'autres matériaux, voir, par exemple, le formulaire CRM ou le Handbook of Chemistry and Physics.)

à 25°C	c [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	à 20°C	c [$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]
Aluminium	$0,897 \cdot 10^3$	Béton	0,8 à $1 \cdot 10^3$
Cuivre	$0,385 \cdot 10^3$	Verre	$1,45 \cdot 10^3$
Fer	$0,449 \cdot 10^3$	Eau	$4,18 \cdot 10^3$
Platine	$0,133 \cdot 10^3$	Alcool	$2,46 \cdot 10^3$

Table 6 – Chaleur massique de quelques solides et liquides

On constate que l'eau a une chaleur massique relativement élevée, ce qui explique son emploi comme fluide caloporteur dans de nombreuses applications.

Déf. La chaleur spécifique molaire est la quantité de chaleur de chaleur nécessaire pour élever la température d'une mole de matière de 1 K.

$$C = c M \quad (3.3)$$

Avec :

- C Chaleur spécifique molaire en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- c Chaleur spécifique massique en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
- M Masse molaire en kg/mol

Pour les métaux, lorsque l'on fait la conversion, on obtient les valeurs suivantes :

	M [kg/mol]	C [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]
Aluminium	$26,982\cdot 10^{-3}$	24,20
Cuivre	$63,546\cdot 10^{-3}$	24,78
Fer	$55,845\cdot 10^{-3}$	24,57
Platine	$195,098\cdot 10^{-3}$	25,36

Table 7 – Chaleur spécifique molaire de quelques métaux à 25°C

On constate que la chaleur spécifique molaire est sensiblement constante, $C \cong 25 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. C'est la loi de Dulong et Petit (1819). (Pour un solide cristallin idéal, on démontre en physique du solide qu'à partir d'une certaine température, C tend vers une constante valant trois fois la constante des gaz.)

Chaleur spécifique des métaux
Loi de Dulong et Petit

$$C \cong 25 \cong 3R$$

[$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]

(3.4)

A température ambiante, cette loi est relativement bien vérifiée pour des métaux usuels comme le fer, le cuivre, l'aluminium. Lorsqu'on fait des mesures à d'autres températures, on constate une dépendance, comme le montre la figure ci-dessous.

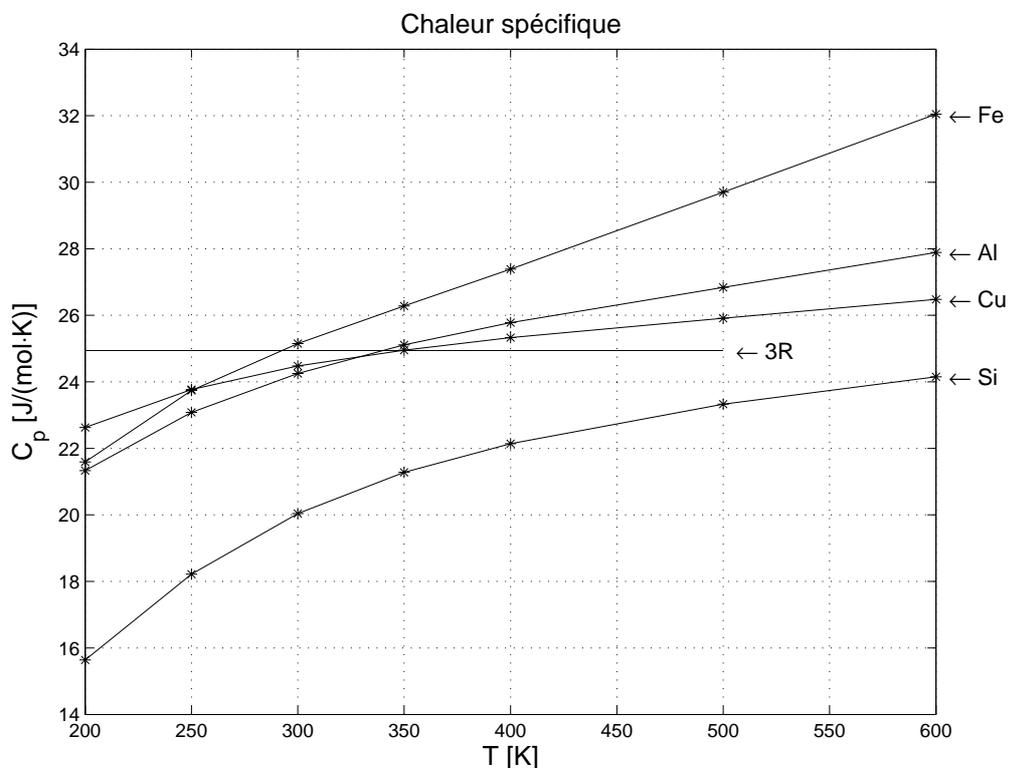


Fig. 7 - Chaleurs spécifiques de quelques métaux en fonction de la température

3.4 CHALEUR SPÉCIFIQUE DES GAZ

Nous considérons dans ce paragraphe uniquement la chaleur spécifique molaire. Il convient de distinguer la manière de mesurer la chaleur spécifique.

$$C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_v \quad \text{chaleur spécifique mesurée à volume constant}$$

$$C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p \quad \text{chaleur spécifique mesurée à pression constante}$$

n étant le nombre de moles du gaz. Unité : $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Chaleur spécifique mesurée à volume constant

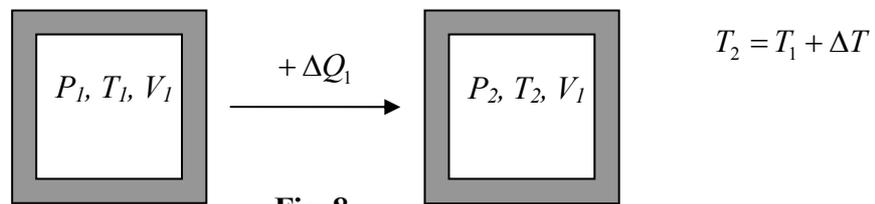


Fig. 8

Le gaz ne reçoit que de la chaleur de l'extérieur. Le premier principe implique : $U_2 - U_1 = \Delta Q_1$. D'autre part, par définition $\Delta Q_1 = nC_v(T_2 - T_1)$, donc :

$$U_2 - U_1 = nC_v(T_2 - T_1) \quad [\text{J}] \quad (3.5)$$

La différence d'énergie interne est proportionnelle à la différence des températures initiale et finale.

Chaleur spécifique mesurée à pression constante

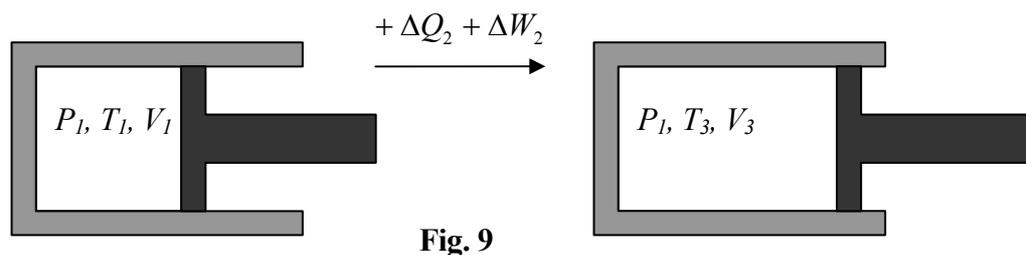


Fig. 9

Dans ce cas, le système se dilate et fournit donc un certain travail, que l'on peut calculer comme suit. Soit s la surface du piston et d son déplacement, la force qui s'exerce sur le piston vaut P_1s et son travail est égal à (force)·(déplacement) = $P_1sd = P_1(V_3 - V_1)$.

Ce travail étant fourni par le gaz ΔW_2 est négatif¹⁵.

$$\Delta W_2 = -P_1(V_3 - V_1)$$

Par définition :

$$\Delta Q_2 = nC_p(T_3 - T_1)$$

¹⁵ On se place toujours du point de vue du système.

Selon (3.5), la variation d'énergie interne est égale à :

$$U_3 - U_1 = nC_v(T_3 - T_1)$$

Appliquons le premier principe : $U_3 - U_1 = \Delta W_2 + \Delta Q_2$

$$nC_v(T_3 - T_1) = -P_1(V_3 - V_1) + nC_p(T_3 - T_1) \quad (3.6)$$

D'autre part, pour un gaz parfait, on a $P_1V_1 = nRT_1$ et $P_1V_3 = nRT_3$.

En remplaçant V_1 et V_3 dans l'équation ci-dessus, on obtient :

$$nC_v(T_3 - T_1) = -(nRT_3 - nRT_1) + nC_p(T_3 - T_1)$$

Après simplification :

Loi de Mayer

$$C_p - C_v = R$$

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

(3.7)

Cette relation¹⁶ est bien vérifiée par les gaz réels, comme on peut le voir dans les figures ci-après. De plus, on constate que les valeurs de C_p et C_v , à température ambiante, sont proches de multiples demi-entiers de la constante de gaz

Gaz monoatomiques parfaits :

$$C_p = \frac{5}{2}R \quad C_v = \frac{3}{2}R \quad \gamma = C_p / C_v = \frac{5}{3}$$

$$\text{Energie interne : } U = nC_v T = \frac{3}{2}nRT$$

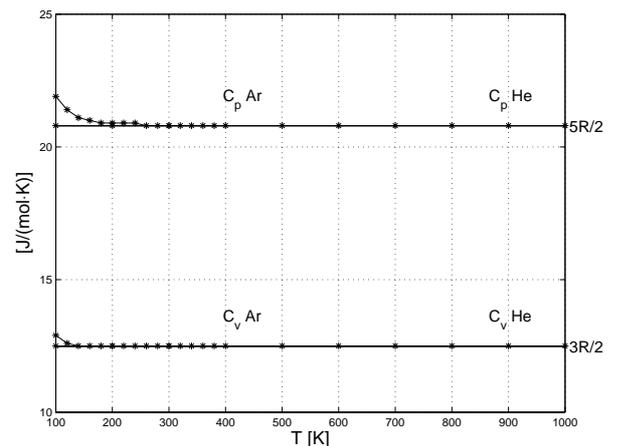


Fig. 10 - Gaz monoatomiques : He, Ar

Fig. 11 - Gaz diatomiques : H₂, N₂, O₂

¹⁶ Loi de Mayer. Julius Robert von Mayer, médecin et physicien allemand (1814 - 1878)

Gaz polyatomiques parfaits :

$$C_p = 4R \quad C_v = 3R \quad \gamma = C_p / C_v = \frac{4}{3}$$

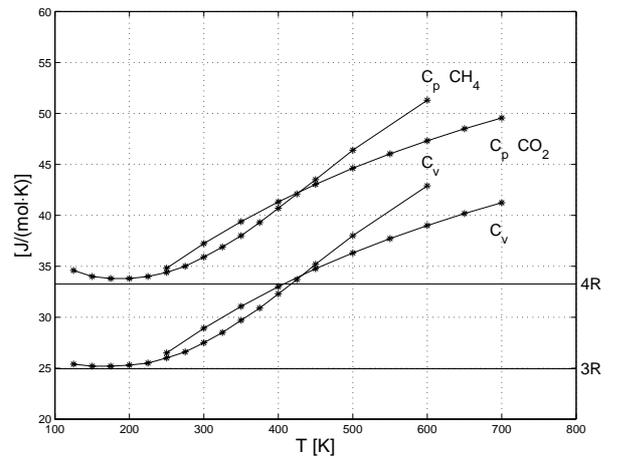


Fig. 12 - Gaz polyatomiques légers CO₂, méthane

Gaz polyatomiques lourds :

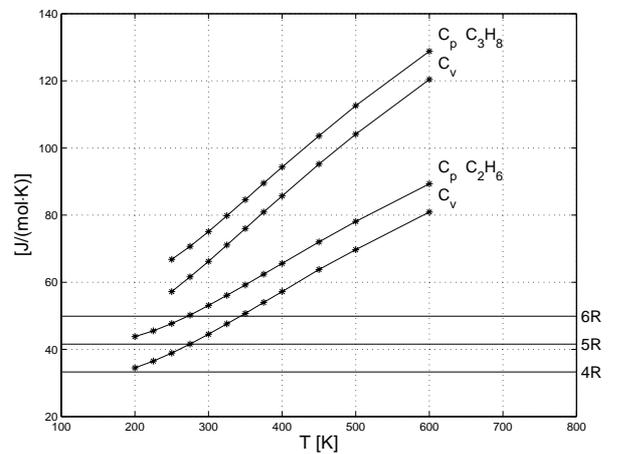


Fig. 13 - Gaz polyatomiques lourds éthane, propane

D'une manière générale on a, pour les gaz parfaits :

$$C_p = \frac{n_\ell + 2}{2} R \quad C_v = \frac{n_\ell}{2} R \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{n_\ell + 2}{n_\ell} \quad (3.8)$$

où n_ℓ est le nombre de degrés de liberté de la molécule.

Molécule	translation	rotation	vibration	Degrés de liberté
Monoatomique	3	0	0	$n_\ell = 3$
Diatomique	3	2	0	$n_\ell = 5$
			$\neq 0$ si T élevé	$n_\ell \geq 5$
Polyatomique	3	3	0	$n_\ell = 6$
			$\neq 0$ si T élevé	$n_\ell \geq 6$

3.5 ÉLÉMENTS DE THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ

La théorie cinétique des gaz fait en quelque sorte le pont entre la mécanique et la thermodynamique. Considérons n moles d'un gaz parfait contenu dans un récipient fermé par un piston. Soit S la surface du piston. En mesurant la force F qui s'exerce sur le piston, on peut déterminer la pression du gaz par l'équation.

$$P = \frac{F}{S} \quad [\text{Pa}] \quad (3.9)$$

A part la pression, les autres observables macroscopiques sont la température T et le volume V .

Au niveau microscopique, on peut se représenter le gaz comme étant un ensemble de N particules (molécules), de masse identique m_p , s'entrechoquant continuellement. A un instant donné, chacune est animée d'une vitesse \vec{v}_i . La pression du gaz sur le piston résulte des chocs des molécules de gaz sur celui-ci.

Le calcul de la pression à partir des chocs élémentaires est présenté au §3.5.2. Mais tout d'abord, voyons comment on peut estimer la vitesse moyenne des molécules.

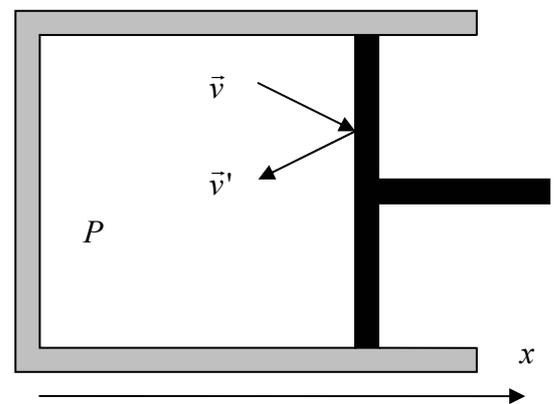


Fig. 14

3.5.1 Energie interne de translation

L'énergie interne du gaz est donnée par la somme des énergies cinétiques des molécules. Pour simplifier, prenons le cas d'un gaz monoatomique et faisons abstraction des mouvements de rotation et de vibration des molécules. (L'indice t signifie translation.)

$$U_t = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_p v_i^2 \quad [\text{J}] \quad (3.10)$$

Avec : $N = nN_A$ nombre de particules ($N_A =$ Nombre d'Avogadro)

$m_p = \frac{m}{N}$ où $m = nM$ est la masse du gaz, et M la masse molaire.

Dans l'expression (3-10), il est important de prendre pour vitesses \vec{v}_i les vitesses correspondant aux mouvements désordonnés des molécules. Tout mouvement collectif du gaz est supposé avoir été soustrait au préalable. Cependant, sous cette forme, le calcul de (3-10) n'est pas possible directement. D'une part la somme s'étend sur un très grand nombre de molécules (de l'ordre du nombre d'Avogadro) et d'autre part parce que les vitesses changent à chaque instant à cause des collisions des molécules entre elles ou avec les parois du récipient. En revanche, un calcul statistique est possible lorsque le gaz est dans un état d'équilibre. Récrivons (3-10) en introduisant la **vitesse quadratique moyenne** v_q des molécules.

Par définition :

$$v_q^2 \equiv \overline{v^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2 \quad (3.11)$$

Energie interne de translation

$$U_t = \frac{N}{2} m_p \overline{v^2} \quad [\text{J}] \quad (3.12)$$

Comparons cette expression avec celle obtenue pour l'énergie interne d'un gaz monoatomique parfait (§3.4).

$$U_t = n C_v T = n \frac{3}{2} RT$$

Introduisant la constante de Boltzmann $k = R / N_A$, et compte tenu que $N = n N_A$:

Energie interne d'un gaz monoatomique parfait

$$U_t = \frac{3}{2} N k T \quad [\text{J}] \quad (3.13)$$

De (3.12) et (3.13), on déduit que l'énergie cinétique moyenne d'une molécule vaut $\frac{3}{2} kT$.

$$\overline{E_{cin}} = \frac{1}{2} m_p \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT \quad [\text{J}] \quad (3.14)$$

Le carré de la vitesse quadratique d'une molécule vaut :

$$v_q^2 = \frac{1}{m_p} 3kT = \frac{N}{m} 3 \frac{R}{N_A} T = \frac{n}{m} 3RT = \frac{3RT}{M} \quad \text{où } M \text{ est la masse molaire du gaz.}$$

Vitesse quadratique moyenne d'une particule

$$v_q = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad [\text{m/s}] \quad (3.15)$$

Exemple : azote (N_2) à 25°C

$$v_q = \sqrt{\frac{3(8,3145)(273,15 + 25)}{28,0134 \cdot 10^{-3}}} = 514 \text{ m/s}$$

Le mouvement désordonné ne privilégiant aucune direction de l'espace, on peut écrire :

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} \quad \text{et} \quad \overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2} \quad (3.16)$$

À l'équilibre thermique, l'énergie interne se répartit donc en moyenne à raison de $\frac{1}{2} kT$ par degré de liberté et par molécule.

Ce fait est connu sous le nom de **principe de l'équipartition de l'énergie**.

3.5.2 Calcul de la pression

Revenons au calcul de la force exercée par le gaz sur le piston. Prenons la paroi du piston perpendiculaire à l'axe x . Lors d'un choc, supposé élastique, une particule voit sa vitesse passer de (v_x, v_y, v_z) à $(-v_x, v_y, v_z)$. Sa quantité de mouvement varie donc de

$$\Delta p = 2m_p v_x$$

Δp est l'impulsion élémentaire cédée par une particule au piston. Pendant un instant Δt , les particules de vitesse v_x susceptibles de frapper le piston se trouvent à l'intérieur d'une boîte de base S et de hauteur $v_x \Delta t$. Leur nombre est :

$$n_p = N \frac{S v_x \Delta t}{V}$$

Par conséquent, l'impulsion totale cédée par les particules de gaz vaut :

$$\Delta p_{tot} = 2m_p v_x N \frac{S v_x \Delta t}{V}$$

En appliquant le second principe de la dynamique, on trouve la force exercée sur piston par les particules ayant une vitesse v_x :

$$F_{vx} = \frac{\Delta p_{tot}}{\Delta t} = 2Nm_p \frac{S}{V} v_x^2$$

On obtient la force exercée sur piston en faisant la moyenne sur toutes les vitesses v_x . Si l'on prend la moyenne quadratique, il faut prendre garde que le nombre de particules dont le carré de la vitesse est égal à $\overline{v_x^2}$ se compose des particules dont la vitesse est v_x et de celles dont la vitesse est $-v_x$, d'où un facteur 1/2. La force moyenne F s'écrit donc :

$$F = Nm_p \frac{S}{V} \overline{v_x^2}$$

Avec la définition de la pression $P = F/S$:

$$PV = Nm_p \overline{v_x^2}$$

Et, compte tenu de (3-16) :

$$\boxed{PV = \frac{1}{3} Nm_p \overline{v^2}} \quad [J] \quad (3.17)$$

Finalement, en remplaçant l'énergie moyenne d'une molécule $\frac{1}{2} m_p \overline{v^2}$ par sa valeur $\frac{3}{2} kT$, on retrouve l'équation des gaz parfaits sous sa forme (2.18") :

$$PV = NkT$$

3.5.3 Distribution de Maxwell-Boltzmann

Etudions de plus près la distribution statistique des vitesses des particules dans un gaz.

Soit $n(v)dv$ le nombre de particules dont la vitesse est comprise entre v et $v+dv$. En intégrant $n(v)$ sur toutes les valeurs de v (a priori entre zéro et l'infini), on doit retrouver le nombre de molécules présentes dans le récipient.

$$\int_0^{\infty} n(v)dv = N \quad (3.18)$$

Le quotient de $n(v)$ par N s'appelle **distribution des vitesses** des particules.

$$F(v) = \frac{n(v)}{N} \quad (3.19)$$

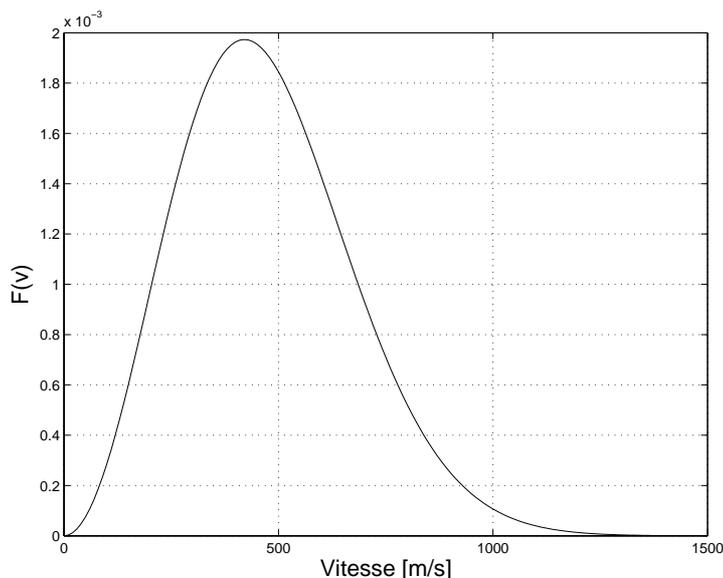
Et par définition :

$$\int_0^{\infty} F(v)dv = 1 \quad (3.20)$$

Nous pouvons interpréter $F(v)dv$ comme la probabilité qu'une particule prise au hasard ait une vitesse comprise entre v et $v+dv$. $F(v)$ a la dimension de l'inverse d'une vitesse : s/m.

La **vitesse quadratique moyenne** des molécules du gaz s'obtient comme suit à partir de $F(v)$:

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} F(v)v^2 dv \quad (3.21)$$



Distribution de Maxwell-Boltzmann (3.22)

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{a}{\pi} \right)^{3/2} v^2 \exp(-av^2)$$

Avec $a = \frac{m_p}{2kT} = \frac{M}{2RT}$

Le raisonnement qui conduit à cette formule est expliqué à l'annexe A.

Fig. 15 - Distribution des vitesses pour de l'azote à 25°C

3.6 L'ENTHALPIE

De la relation (3.5), on déduit que la chaleur spécifique C_v peut aussi s'écrire :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}] \quad (3.23)$$

U est ici l'énergie interne du gaz (réel) par mole.

En considérant l'énergie interne du gaz comme fonction de T et V , on peut écrire $U = U(T, V)$.

En différentiant :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Avec (3.26) :

$$dU = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}] \quad (3.24)$$

Récrivons pour une mole de gaz la relation (3.6) obtenue dans la section précédente :

$$C_v(T_3 - T_1) = -P_1(V_3 - V_1) + C_p(T_3 - T_1) \quad (3.6')$$

La pression P_1 est constante. Pour des variations infinitésimales de température et de volume :

$$C_v dT = -P dV + C_p dT \quad (3.25)$$

Remplaçons dans (3.24) :

$$dU = -P dV + C_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Comme P est constante, on peut écrire :

$$d(U + PV) = C_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.26)$$

La quantité $H = U + PV$ est appelée **enthalpie**. C'est une fonction d'état qui s'introduit naturellement quand on étudie l'évolution d'un système lorsque la pression est maintenue constante. Les variables sont T et V .

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}] \quad (3.26')$$

De la relation (3.26'), on déduit que C_p peut aussi s'écrire

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}] \quad (3.27)$$

Pour de petites variations de températures, on peut écrire :

$$\begin{cases} U(T_2) - U(T_1) = C_v(T_2 - T_1) \\ H(T_2) - H(T_1) = C_p(T_2 - T_1) \end{cases} \quad [\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}] \quad (3.28)$$

Pour des variations plus grandes, il faut remplacer les expressions ci-dessus par des intégrales car, pour des gaz réels C_p et C_v dépendent la température.

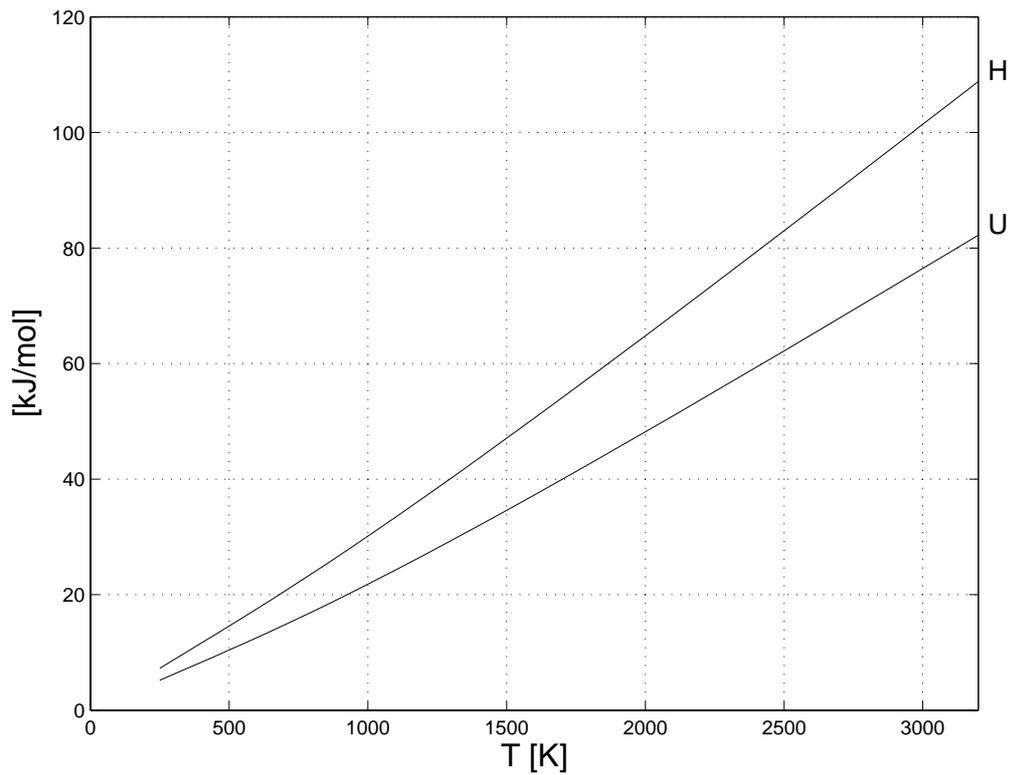


Fig. 16 - Exemple : Enthalpie et énergie d'une mole d'azote (N_2)

3.7 CHALEUR LATENTE DE FUSION ET DE VAPORISATION

Lorsque l'on chauffe un corps solide, on observe des changements de phase :

solide \rightarrow liquide : fusion
liquide \rightarrow gaz : vaporisation

liquide \rightarrow solide : solidification
gaz \rightarrow liquide : condensation

A partir de la température de fusion, l'agitation désordonnée des atomes est suffisante pour vaincre les forces de liaison cristalline. Il subsiste néanmoins des forces de cohésion qui maintiennent la phase liquide jusqu'à la température d'ébullition (vaporisation). Au dessus de celle-ci, l'énergie d'agitation thermique l'emporte et les atomes ou molécules tendent à occuper tout l'espace à disposition ; c'est la phase gazeuse.

Si l'on trace un graphique de la température en fonction de la chaleur fournie, on observe des paliers de température lors de la fusion et de la vaporisation. La figure ci-dessous illustre le cas de l'eau à la pression atmosphérique standard.

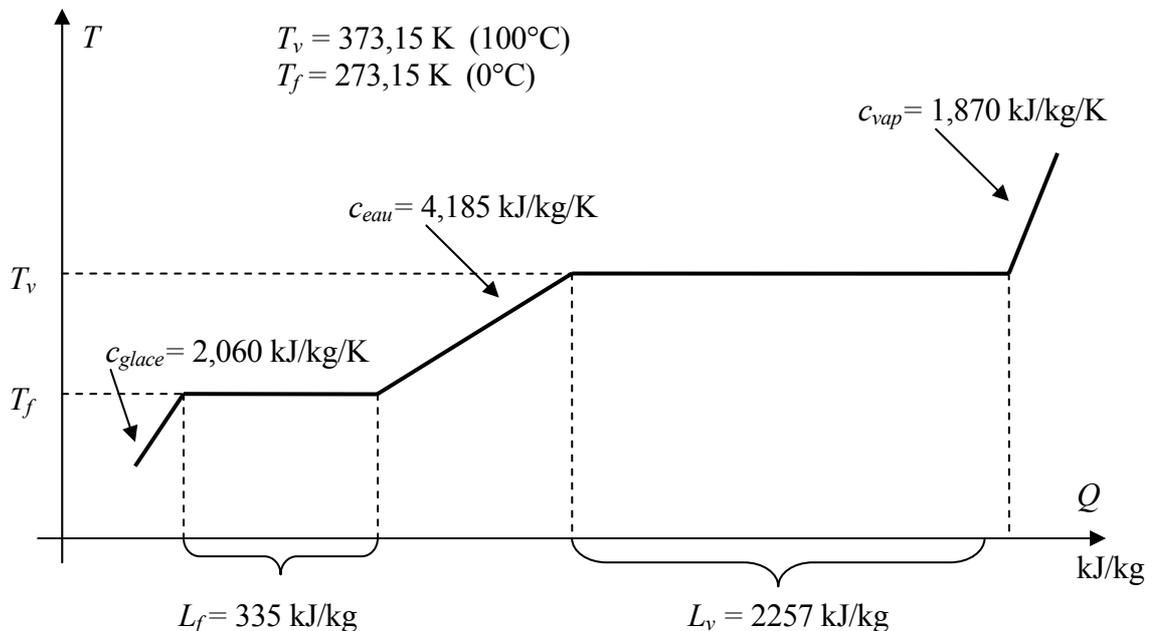


Fig. 17 – Température en fonction de la chaleur apportée à l'eau

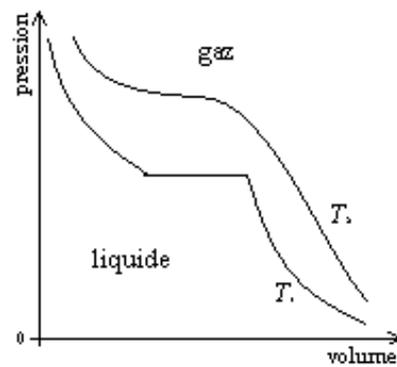
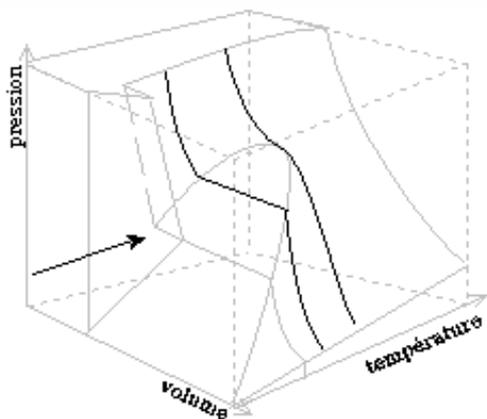
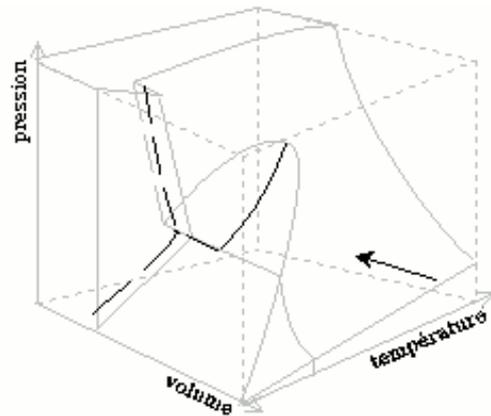
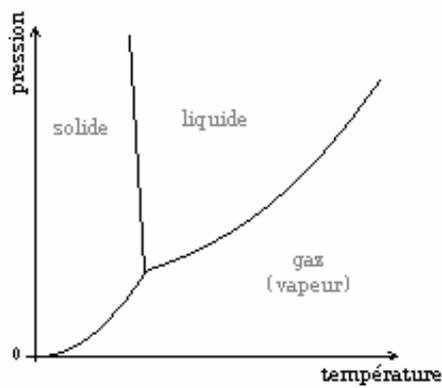
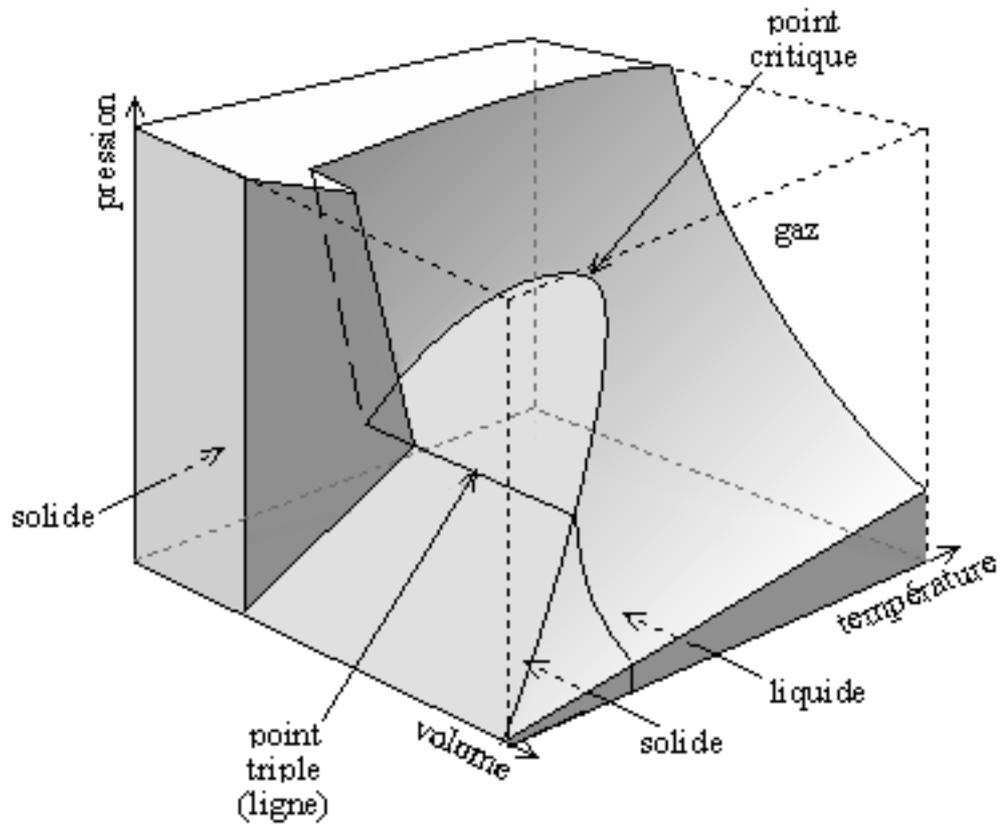
Déf. La chaleur latente de fusion (L_f) est la chaleur qu'il faut fournir pour faire passer toute la matière du corps de l'état solide à l'état liquide.

Déf. La chaleur latente de vaporisation (L_v) est la chaleur qu'il faut fournir pour faire passer toute la matière du corps de l'état liquide à l'état gazeux.

La chaleur latente dépend des conditions de volume et de pression. En général, elle est mesurée à pression constante et la matière est libre de changer de volume lors des transitions de phase. On parle alors d'**enthalpie** de fusion et de vaporisation.

Lorsqu'il n'y a qu'une phase, on parle aussi de **chaleur sensible**. Entre 0°C et 100°C la chaleur sensible de l'eau est de $4,185 \text{ kJ/kg/K}$.

3.8 DIAGRAMME PVT D'UNE SUBSTANCE PURE



3.9 TRANSFERT DE CHALEUR PAR CONDUCTION

3.9.1 Régime stationnaire

Considérons une plaque de surface S et d'épaisseur h dont les faces sont à des températures différentes T_1 et T_2 . On constate expérimentalement que la quantité de chaleur qui passe à travers la plaque est proportionnelle à sa surface et à la différence de température, mais inversement proportionnelle à son épaisseur.

$$\boxed{\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \lambda \frac{S}{h} (T_1 - T_2)} \quad [\text{J/s}] \text{ ou } [\text{W}] \quad (3.29)$$

La constante de proportionnalité, notée λ , est appelée **conductivité thermique**. C'est une propriété qui dépend du matériau¹⁷. L'unité est le watt par mètre et par kelvin. $[\lambda] = \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

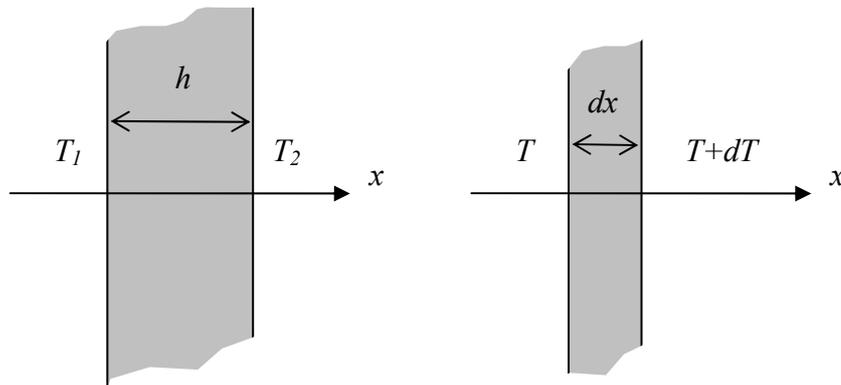


Fig. 18

Pour une épaisseur infinitésimale dx , on peut écrire :

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -\lambda S \frac{dT}{dx} \quad [\text{J/s}] = [\text{W}] \quad (3.30)$$

Définissons $\Phi = \frac{1}{S} \frac{\Delta Q}{\Delta t}$ le **flux de chaleur** par unité de surface s'écoulant dans la direction x .

$$\Phi = -\lambda \frac{dT}{dx} \quad [\text{W/m}^2] \quad (3.31)$$

L'unité du flux de chaleur est le watt par mètre carré. $[\Phi] = \text{W/m}^2$.

¹⁷ Voir par exemple tables CRM pp 162 – 167. On utilise aussi le nom de conductibilité thermique. En énergétique du bâtiment ce coefficient est désigné par k . (Dans ce cours, nous réservons k pour la constante de Boltzmann.)

En régime stationnaire, $\frac{dT}{dx}$ est constant et le profil de la température dans la plaque est une droite, comme illustré dans la figure ci-contre..

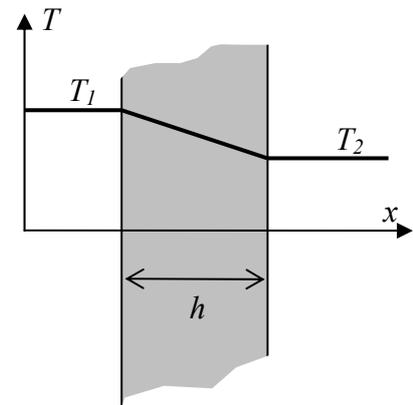


Fig. 19

3.9.2 Régime variable

En régime variable, ou transitoire, le profil de température dépend la fois de la coordonnée spatiale et du temps : $T = T(x, t)$. Comme une partie de la chaleur qui traverse la plaque sert à la chauffer ou à la refroidir, il faut tenir compte de la chaleur spécifique du matériau.

Quantité de chaleur entrante : ΔQ_1

Quantité de chaleur sortante : ΔQ_2

Quantité de chaleur servant à chauffer la plaque : $\Delta Q_1 - \Delta Q_2 = Sh \rho c \Delta T$

avec : ρ = masse volumique en kg/m^3 , c = chaleur massique en $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

et ΔT = élévation de température de la plaque (supposée mince).

En divisant par $S\Delta t$ et tenant compte de la définition du flux, il vient : $\Phi_1 - \Phi_2 = h \rho c \frac{\Delta T}{\Delta t}$

La plaque étant supposée mince, on a : $\frac{\Phi_1 - \Phi_2}{h} \rightarrow -\frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial x}$

Pour $\Delta t \rightarrow 0$, $\frac{\Delta T}{\Delta t}$ tend vers la dérivée de T par rapport au temps au point x : $\frac{\Delta T}{\Delta t} \rightarrow \frac{\partial T(x, t)}{\partial t}$.

Finalement :

$$\frac{\partial \Phi(x, t)}{\partial x} = -\rho c \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} \quad [\text{W/m}^3] \quad (3.32)$$

Et, en tenant compte de (3.31) :

$$\boxed{\lambda \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} = \rho c \frac{\partial T(x, t)}{\partial t}} \quad [\text{W/m}^3] \quad (3.33)$$

L'équation (3.33) est connue sous le nom d'**équation de la chaleur** (à une dimension).

Les constantes peuvent être regroupées en une seule, appelée diffusivité thermique : $D = \frac{\lambda}{\rho c}$.

Equation de la chaleur
(à une dimension)

$$D \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} \quad [\text{W/m}^3] \quad (3.34)$$

	Masse volumique	Chaleur massique	Conductivité thermique	Diffusivité
	ρ	c	λ	$D = \lambda / \rho c$
Matériau	[kg/m ³]	[J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	[W·m ⁻¹ ·K ⁻¹]	[m ² /s]
Aluminium	2700	897	237	$9,79 \cdot 10^{-5}$
Fer	7870	440	80,2	$2,32 \cdot 10^{-5}$
Cuivre	8920	390	401	$1,15 \cdot 10^{-4}$
Verre	1180	1450	0,18	$1,05 \cdot 10^{-7}$
Béton	2400	900	1	$4,63 \cdot 10^{-7}$
Air	1,293	1000	0,025	$1,93 \cdot 10^{-5}$

Table 8 - Propriétés de quelques matériaux

L'équation de la chaleur a été résolue pour la première fois par Joseph Fourier, (Théorie analytique de la chaleur, 1822). Les solutions apparaissent sous forme de séries faisant intervenir des sinus et des cosinus. A titre d'exemple, la résolution de l'équation de la chaleur est présentée à l'annexe B, dans le cas d'une plaque chaude plongée brusquement dans un fluide plus froid.

3.10 RAYONNEMENT

Tout corps chauffé émet spontanément des ondes électromagnétiques, ce qui contribue aux échanges de chaleur sans support matériel. La puissance rayonnée varie comme la puissance 4 de la température.

Loi de Stefan - Boltzmann
$$\frac{dQ}{dt} = \varepsilon \sigma A T^4 \quad [\text{W}] \quad (3.35)$$

Avec : $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ Constante de Stefan
 A = surface
 ε = facteur d'émission, dépendant de la nature de la surface

θ [°C]	Métaux polis	Surfaces blanches (brique, peinture)	Noir de fumée	Peinture noire briques sombres
0	0,04	0,95	0,97	0,95
125	0,05	0,94	0,97	0,94
250	0,06	0,88	0,97	0,90
550	0,07	0,70	0,97	0,85
1100	0,14	0,45	0,97	0,80
1600	0,25	0,35	0,97	0,75

Table 9 – Facteurs d'émission

La chaleur absorbée suit la même loi que (3.35).

Entre deux surfaces planes de surface A ayant des températures T_1 et T_2 , des facteurs d'émission ε_1 et ε_2 , on peut montrer que chaleur échangée est donnée par :

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{\sigma A (T_1^4 - T_2^4)}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1} \quad [\text{W}] \quad (3.36)$$

4. PROCESSUS ET CYCLES THERMODYNAMIQUES

Dans l'étude des machines thermiques (machines à vapeur, moteurs à combustion interne, turbines à gaz, pompes à chaleur, etc...) on est amené à modéliser leurs comportements en les ramenant à des cycles thermiques au cours desquels les machines échangent du travail et de la chaleur avec l'extérieur. Un cycle est composé de plusieurs processus élémentaires consécutifs, que l'on peut analyser en fonction des caractéristiques du fluide utilisé.

Dans ce qui suit nous nous plaçons toujours du point de vue de la machine, ou du système. Selon le premier principe, la variation d'énergie interne du système s'écrit :

$$dU = \delta W + \delta Q \quad [J] \quad (\text{Rappel de 3.2})$$

Le travail δW est donc compté positivement si le système reçoit de l'énergie sous forme de travail. Si le système est un moteur qui fournit un certain travail, δW est négatif.

Si dans un processus, le volume du fluide (gaz) passe de V à $V + dV$, les forces de pression fournissent un travail valant PdV . Comme ce travail est fourni par le fluide, on met donc un signe moins :

$$\text{Travail infinitésimal} \quad \delta W = -PdV \quad [J] \quad (4.1)$$

Pour un accroissement fini de volume, le travail fourni est égal à :

$$W_{AB} = - \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad [J] \quad (4.2)$$

soit, avec un signe moins, la surface sous la courbe dans un diagramme PV .

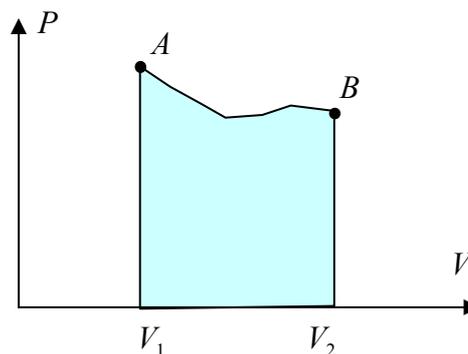


Fig. 20

Examinons maintenant quelques processus élémentaires. Lorsque le fluide utilisé est un gaz parfait, nous pouvons calculer explicitement les échanges avec l'extérieur. Nous faisons l'hypothèse que les processus se déroulent de manière que les variables d'état (P , T , V) sont à tout instant bien définies, autrement dit que le système est constamment proche d'un état d'équilibre (évolution quasi-statique).

4.1 LES PROCESSUS ÉLÉMENTAIRES

4.1.1 Processus isobare

C'est-à-dire à pression constante.

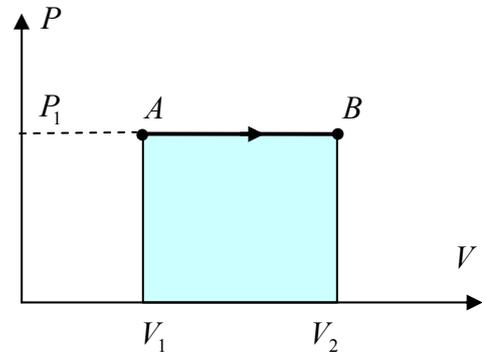


Fig. 21

Dans ce cas, le travail fourni au système est égal à :

$$W_{AB} = -P_1(V_2 - V_1) \quad [\text{J}] \quad (4.3)$$

Dans le cas où le fluide se compose de n moles de gaz parfait, les températures initiales et finales se calculent par :

$$T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR} \quad \text{et} \quad T_2 = \frac{P_1 V_2}{nR} = T_1 \frac{V_2}{V_1}$$

Conformément aux définitions des chaleurs spécifiques molaires (§ 3.4), nous avons :

Variation d'énergie interne du gaz : $U_B - U_A = nC_v(T_2 - T_1) = \frac{C_v}{R} P_1(V_2 - V_1)$

Chaleur apportée :

$$Q_{AB} = U_B - U_A - W_{AB}$$

$$Q_{AB} = \frac{C_v}{R} P_1(V_2 - V_1) + P_1(V_2 - V_1)$$

$$Q_{AB} = \left(\frac{C_v}{R} + 1 \right) P_1(V_2 - V_1)$$

$$Q_{AB} = \frac{C_p}{R} P_1(V_2 - V_1)$$

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

4.1.2 Processus isochore

Isochore¹⁸ veut dire à volume constant.

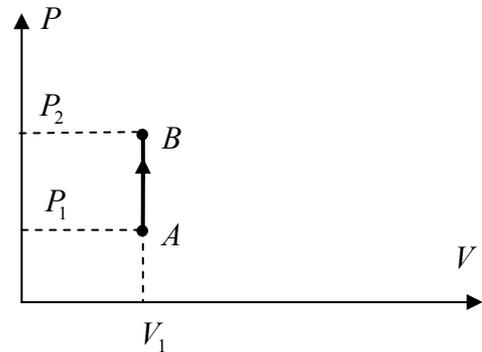


Fig. 22

Dans ce cas, le travail fourni est égal à zéro :

$$W_{AB} = 0 \quad [\text{J}] \quad (4.4)$$

Dans le cas où le fluide se compose de n moles de gaz parfait, les températures initiales et finales se calculent par :

$$T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR} \quad \text{et} \quad T_2 = \frac{P_2 V_1}{nR} = T_1 \frac{P_2}{P_1}$$

Variation d'énergie interne du gaz : $U_B - U_A = nC_v(T_2 - T_1) = \frac{C_v}{R} V_1 (P_2 - P_1)$

Chaleur apportée : $Q_{AB} = U_B - U_A - W_{AB} = nC_v(T_2 - T_1)$

¹⁸ Se prononce « isokor ».

4.1.3 Processus isotherme

C'est-à-dire à température constante.

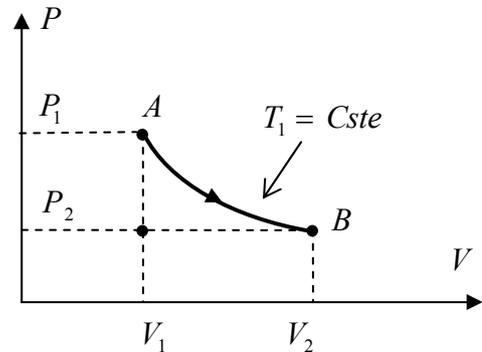


Fig. 23

Le travail fourni dépend de l'équation d'état du système :

Dans le cas où le fluide se compose de n moles de gaz parfait, la courbe AB est un segment d'hyperbole ($PV = NRT_1 = cste$) et le travail fourni se calcule comme suit :

$$W_{AB} = - \int_{V_1}^{V_2} P dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT_1}{V} dV = -nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

La température est donnée par :

$$T_1 = \frac{P_1 V_1}{nR} = \frac{P_2 V_2}{nR}$$

$$W_{AB} = -P_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (4.5)$$

Variation d'énergie interne du gaz : $U_B - U_A = 0$

Chaleur apportée : $Q_{AB} = U_B - U_A - W_{AB} = -W_{AB}$

4.1.4 Processus adiabatique

C'est-à-dire sans échange de chaleur avec l'extérieur.

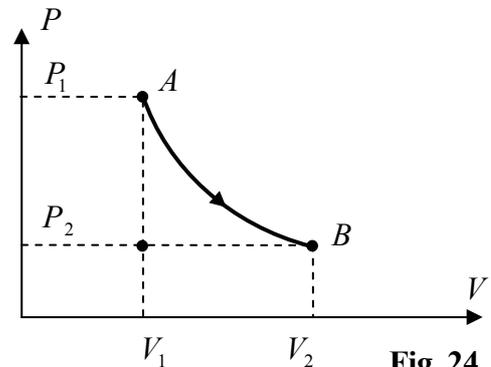


Fig. 24

Le travail fourni dépend de l'équation d'état du système

Dans le cas où le fluide se compose de n moles de gaz parfait, le travail fourni est donné par :

Travail fourni au système :
$$W_{AB} = U_B - U_A = nC_v(T_B - T_A) \tag{4.6}$$

Cherchons l'équation de l'adiabate. Partant de :

$$\begin{aligned} dU &= -PdV && \text{car } \delta Q = 0 \text{ (processus adiabatique à tout instant)} \\ U &= nC_v T && \text{Energie interne fonction de } T \text{ seulement} \\ PV &= nRT && \text{Equation d'état du gaz parfait} \end{aligned}$$

Il vient :

$$-PdV = nC_v dT = nC_v d\left(\frac{PV}{nR}\right) = \frac{C_v}{R}(PdV + VdP)$$

$$(C_v + R)PdV + C_v VdP = 0$$

$$C_p PdV + C_v VdP = 0$$

où nous avons utilisé la relation de Mayer (3.7) $C_p - C_v = R$.

En introduisant $\gamma = C_p / C_v$, nous pouvons intégrer cette équation.

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

$$\gamma \ln V + \ln P = Cste'$$

$$\ln PV^\gamma = Cste'$$

Equation de l'adiabate :
$$PV^\gamma = Cste \tag{4.7}$$

Autres expressions, en tenant compte de $PV = nRT$:

$$TV^{\gamma-1} = Cste'' \qquad P^{1-\gamma} T^\gamma = Cste''' \tag{4.8}$$

Expression du travail fourni au système en fonction de P et V :

$$W_{AB} = U_B - U_A = nC_v \left(\frac{P_2 V_2}{nR} - \frac{P_1 V_1}{nR} \right) = \frac{1}{\gamma - 1} (P_2 V_2 - P_1 V_1) \tag{4.9}$$

4.2 QUELQUES CYCLES THERMODYNAMIQUES

L'étude des cycles thermodynamiques permet de comprendre le principe de fonctionnement des machines thermiques fonctionnant de manière cyclique, telles que :

- machines à vapeur, moteurs à combustion interne, turbine à gaz, dont le but est de convertir de la chaleur en travail mécanique utile,
- réfrigérateurs, pompes à chaleurs, dont le but est d'extraire de la chaleur d'une source froide vers une source chaude, au prix d'une dépense d'énergie mécanique.

Une machine thermique exploite le fait expérimental que la chaleur se propage spontanément d'une source chaude vers une source froide, ce qui nécessite au moins deux réservoirs de chaleur à températures différentes. Une machine thermique ne peut pas fonctionner avec une seule source.

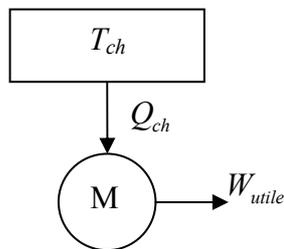


Fig. 25a

Impossible expérimentalement !

Comme le 1^{er} principe n'interdit pas cette possibilité, on est conduit à en formuler un deuxième.

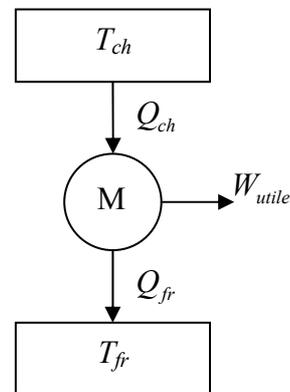


Fig. 25b

Possible, et il faut bien admettre que le rendement au cours d'un cycle n'atteindra jamais 100%.

$$\eta = \frac{W_{utile}}{Q_{ch}} = \frac{Q_{ch} - Q_{fr}}{Q_{ch}} = 1 - \frac{Q_{fr}}{Q_{ch}} \quad (4.10)$$

Deuxième principe de la thermodynamique

Une machine thermique ne peut pas fonctionner avec un seul réservoir de chaleur.

Autre expression :

Une machine thermique ne peut pas avoir comme résultat net, au cours d'un cycle, de prendre de la chaleur d'une source froide pour la donner à une source chaude

Si le rendement d'une machine thermique ne peut atteindre 100%, combien peut-il atteindre au maximum en fonction des températures des réservoirs ? C'est pour répondre à cette question que Carnot a inventé un cycle théorique, idéalisé, qui permet ensuite la comparaison avec les cycles des machines réelles.

4.2.1 Le cycle de Carnot

Le cycle de Carnot¹⁹ fonctionne avec un gaz parfait et il est parcouru de manière suffisamment lente pour que les variables d'état (P, T, V) soient à chaque instant bien définies.

- $A \rightarrow B$ isotherme ($T = T_{ch}$) $PV = nRT_{ch}$
- $B \rightarrow C$ adiabate $PV^\gamma = Cste$
- $C \rightarrow D$ isotherme ($T = T_{fr}$) $PV = nRT_{fr}$
- $D \rightarrow A$ adiabate $PV^\gamma = Cste'$

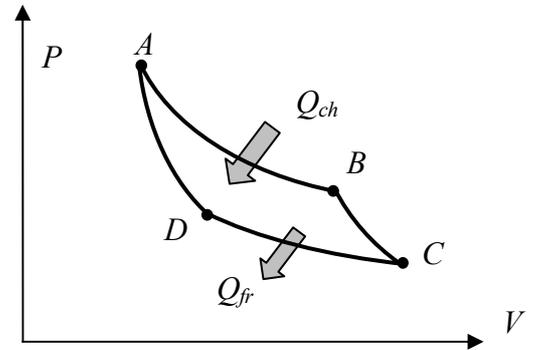


Fig. 26

Les échanges de chaleur avec les sources chaude et froide ont lieu lors des processus isothermes.

Faisons le bilan des échanges au cours d'un cycle d'une machine de Carnot utilisant n moles de gaz parfait. Utilisons pour cela les relations (4.5) et 4.6) vues précédemment.

Processus	Travail fourni au système	Chaleur fournie au système	
$A \rightarrow B$	$W_{AB} = -nRT_{ch} \ln \frac{V_B}{V_A}$	$Q_{ch} = -W_{AB}$	isotherme, $dU = 0$
$B \rightarrow C$	$W_{BC} = nC_v(T_{ch} - T_{fr})$	0	adiabate
$C \rightarrow D$	$W_{CD} = -nRT_{fr} \ln \frac{V_D}{V_C}$	$Q_{CD} = -Q_{fr} = -W_{CD}$	isotherme, $dU = 0$
$D \rightarrow A$	$W_{DA} = -nC_v(T_{ch} - T_{fr})$	0	adiabate

Le rendement (4.10) s'écrit alors, en fonction des températures et volumes :

$$\eta = 1 - \frac{Q_{fr}}{Q_{ch}} = 1 - \frac{-T_{fr} \ln \frac{V_D}{V_C}}{T_{ch} \ln \frac{V_B}{V_A}} = 1 - \frac{T_{fr} \ln \frac{V_C}{V_D}}{T_{ch} \ln \frac{V_B}{V_A}}$$

Cette relation peut se simplifier en utilisant la relation (4.8) pour les adiabates :

$$\begin{cases} T_{ch} V_B^{\gamma-1} = T_{fr} V_C^{\gamma-1} \\ T_{ch} V_A^{\gamma-1} = T_{fr} V_D^{\gamma-1} \end{cases} \text{ division membre à membre } \Rightarrow \frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

Rendement du cycle de Carnot

$$\eta = 1 - \frac{T_{fr}}{T_{ch}}$$

(4.11)

¹⁹ Nicolas Sadi Carnot (1796 – 1832) *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance.*

Le cycle de Carnot est réversible car le système se retrouve dans le même état (P, T, V) après un cycle. L'hypothèse d'être toujours proche de l'équilibre est essentielle pour éviter qu'une partie du travail échangé ne soit irrémédiablement convertie en chaleur.

Selon le sens de parcours, le cycle de Carnot idéalise deux types de machines :

- lorsqu'il est parcouru dans le sens $ABCD$, la machine est un **moteur** fournissant un travail $W_{utile} = Q_{ch} - Q_{fr}$;
- lorsqu'il est parcouru dans le sens $DCBA$, la machine est un **frigo** absorbant du travail, prélevant de la chaleur à la source froide et restituant le tout à la source chaude.

$$Q_{ch} = W_{fourni} + Q_{fr}$$

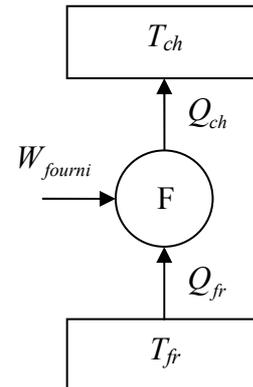


Fig 27

Le rendement du cycle de Carnot présente des propriétés remarquables :

- il est indépendant de la nature du gaz parfait (mono-, di-, ou polyatomique) ;
- il ne dépend que du rapport $\frac{T_{fr}}{T_{ch}}$;
- il est indépendant du choix de V_A et V_B sur l'isotherme T_{ch} ;
- enfin, le **rendement est maximal** (théorème de Carnot).

Démonstration : supposons qu'un moteur M ait un rendement supérieur à celui de Carnot, c'est-à-dire :

$$\eta_M = \frac{W}{Q_{ch1}} > \eta_{Carnot} \quad (a)$$

Utilisons le travail produit pour faire fonctionner un frigo de Carnot F :

$$\eta_{Carnot} = \frac{W}{Q_{ch2}} \quad (b)$$

(a) et (b) $\Rightarrow Q_{ch2} > Q_{ch1}$ soit $Q_{ch2} - Q_{ch1} > 0$

Mais : $W = Q_{ch1} - Q_{fr1} = Q_{ch2} - Q_{fr2}$

soit : $Q_{ch2} - Q_{ch1} = Q_{fr2} - Q_{fr1} > 0$

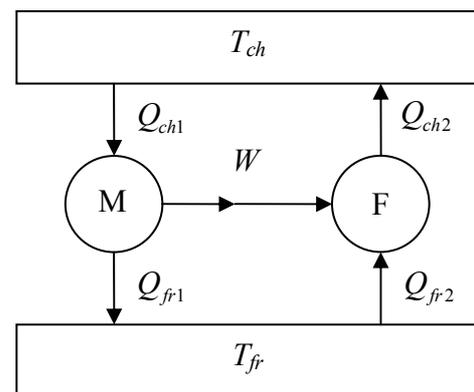


Fig 28

On aurait ainsi réussi à construire une machine dont le résultat net au cours d'un cycle serait de faire passer de la chaleur d'une source froide à une source chaude, ce qui est impossible. Donc le rendement d'une machine thermique ne saurait être supérieur à η_{Carnot} .

4.2.2 Le moteur d'Otto

En 1878, l'ingénieur allemand N. Otto²⁰ construisit un moteur à 4 temps d'après une idée proposée quelques années auparavant par un ingénieur français, A. Beau de Rochas. La chaleur produite par la combustion d'un mélange air+essence est utilisée pour actionner un piston, dont le mouvement de va et vient est communiqué à l'arbre du moteur par l'intermédiaire d'un vilebrequin et d'une bielle.

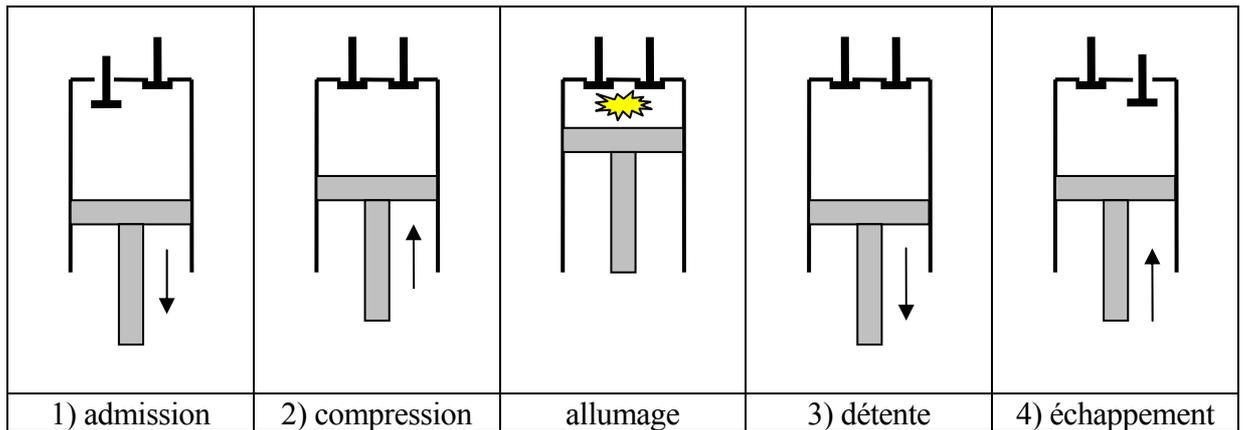


Fig. 29

- 0 → 1 Ouverture de la soupape d'admission et admission du mélange dans la chambre de combustion.
- 1 → 2 Compression adiabatique.
- 2 → 3 Allumage par étincelle et explosion du mélange.
- 3 → 4 Détente adiabatique, le piston fournit un travail utile.
- 4 → 1 → 0 Ouverture de la soupape d'échappement et sortie des gaz brûlés.

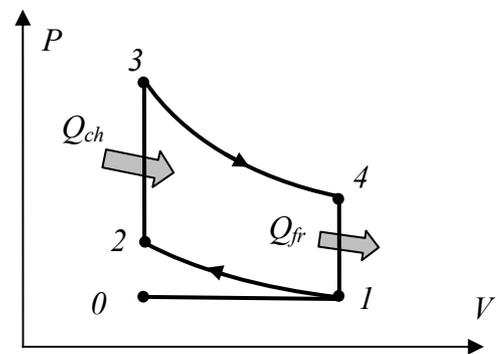


Fig. 30 - Cycle d'Otto

Calculons le rendement théorique de ce moteur en fonction de son taux de compression.

Taux de compression $\alpha = \frac{V_1}{V_2}$ (4.12)

Définition (4.11) du rendement : $\eta = \frac{W_{utile}}{Q_{ch}} = \frac{Q_{ch} - Q_{fr}}{Q_{ch}} = 1 - \frac{Q_{fr}}{Q_{ch}}$

²⁰ Nicolaus Otto (Holzhausen, 1832 – Cologne, 1891)

$$Q_{ch} = nC_v(T_3 - T_2) \quad \text{et} \quad Q_{fr} = nC_v(T_4 - T_1)$$

Le mélange étant principalement constitué d'air, nous faisons l'hypothèse simplificatrice que le produit nC_v est le même pour le mélange que pour les gaz brûlés. Le rendement s'écrit alors :

$$\eta = 1 - \frac{Q_{fr}}{Q_{ch}} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \left(\frac{T_4}{T_3}\right)^{\frac{1 - \frac{T_1}{T_4}}{1 - \frac{T_2}{T_3}}}$$

Sur les adiabatiques, nous avons $TV^{\gamma-1} = Cste$: il s'ensuit :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} \quad \text{et} \quad \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} \quad \text{entraîne} \quad \frac{T_2}{T_3} = \frac{T_1}{T_4} \quad \text{et il vient} \quad \eta = 1 - \left(\frac{T_4}{T_3}\right) = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = 1 - \frac{1}{\alpha^{\gamma-1}}$$

Rendement du moteur d'Otto

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{1}{\alpha^{\gamma-1}}} \quad (4.13)$$

Ainsi, le rendement théorique de ce moteur ne dépend que du taux de compression et de l'exposant adiabatique. Pour un mélange constitué pour la plus grande partie d'air, gaz diatomique, $\gamma = 1,4$ et un taux de compression de $\alpha = 9$, le rendement théorique est de $\eta = 0,58$. A titre de comparaison, le rendement d'une machine de Carnot idéale fonctionnant entre 1200 K et 300 K serait de 0,75.

En pratique, on s'intéresse au rendement global d'un moteur, qui est défini comme le quotient de l'énergie latente de combustion de l'essence par l'énergie mécanique produite. Ce rendement global est de l'ordre de 20 à 30%. Plusieurs facteurs dégradent le rendement théorique : les gaz brûlés sont rejetés à une température nettement supérieure à celle de l'environnement, une partie de l'énergie sert à actionner les cames, les soupapes et les autres accessoires.

Energie contenue dans un litre d'essence : $\approx 35,5$ MJ (pouvoir calorifique supérieur).

Un moteur à essence comporte plusieurs cylindres, en général quatre, dont les cycles sont décalés d'un quart de tour afin de régulariser la vitesse de rotation.

Le rendement des moteurs à essence est limité par le phénomène d'**auto-allumage**. Si le taux de compression est trop élevé, il y a risque que le mélange s'enflamme avant que le piston n'atteigne sa position supérieure. On dit que le moteur « cogne ». Plusieurs mesures peuvent être mises en œuvre pour combattre ce phénomène : mettre des additifs dans l'essence (indice d'octane), injection directe à la place de carburateur, contrôle électronique de l'allumage, etc...

4.2.3 Le moteur Diesel

A la différence du moteur à essence, l'allumage du mélange dans le moteur Diesel²¹ est assuré par une compression plus élevée, ce qui provoque une augmentation suffisante de la température pour que le carburant injecté s'enflamme spontanément. On peut donc utiliser des carburants moins sophistiqués, tels que les huiles lourdes.

- 0 → 1 Ouverture de la soupape d'admission et admission d'air dans la chambre de combustion.
- 1 → 2 Compression adiabatique.
- 2 → 3 Injection du carburant et inflammation, le piston fournit un travail utile.
- 3 → 4 Détente adiabatique, le piston fournit un travail utile.
- 4 → 1 → 0 Ouverture de la soupape d'échappement et sortie des gaz brûlés.

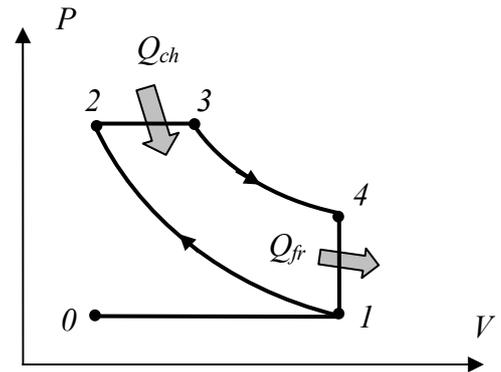


Fig. 30 - Cycle Diesel idéal

Calculons le rendement théorique de ce moteur en fonction de son taux de compression et de son taux de détente.

Taux de compression et de détente $\alpha = \frac{V_1}{V_2}$, $\beta = \frac{V_3}{V_2}$ (4.14)

Définition (4.11) du rendement : $\eta = \frac{W_{utile}}{Q_{ch}} = \frac{Q_{ch} - Q_{fr}}{Q_{ch}} = 1 - \frac{Q_{fr}}{Q_{ch}}$

$$Q_{ch} = nC_p(T_3 - T_2) \quad \text{et} \quad Q_{fr} = nC_v(T_4 - T_1)$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_{fr}}{Q_{ch}} = 1 - \frac{C_v}{C_p} \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{1}{\gamma} \left(\frac{T_1}{T_2} \right) \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_2} - 1}$$

Sur les adiabatiques, nous avons $TV^{\gamma-1} = Cste$ et il s'ensuit :

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} \quad \text{et} \quad \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{V_4}{V_3} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_1}{\beta V_2} \right)^{\gamma-1} = \frac{1}{\beta^{\gamma-1}} \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = \frac{1}{\beta^{\gamma-1}} \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

²¹ Rudolf Diesel, ingénieur allemand (Paris 1858 – en mer 1913).

Ce qui entraîne $\frac{T_4}{T_1} = \beta^{\gamma-1} \frac{T_3}{T_2}$

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma \alpha^{\gamma-1}} \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_2} - 1} = 1 - \frac{1}{\gamma \alpha^{\gamma-1}} \frac{\beta^{\gamma-1} \frac{T_3}{T_2} - 1}{\frac{T_3}{T_2} - 1}$$

Sur l'isobare $2 \rightarrow 3$, nous avons $\frac{P_2 T_2}{V_2} = \frac{P_3 T_3}{V_3}$, et comme $P_2 = P_3$, on a $\frac{T_3}{T_2} = \frac{V_3}{V_2} = \beta$.

Rendement du moteur Diesel
$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma \alpha^{\gamma-1}} \frac{\beta^\gamma - 1}{\beta - 1} \quad (4.15)$$

Exemple numérique : $\alpha = 18$, $\beta = 2$, $\gamma = 1,4$ ce qui donne $\eta = 0,63$.

En pratique l'efficacité des grands diesels est de 35 à 40%.

4.2.4 Réfrigération, pompe à chaleur

Le cycle utilise un fluide (par ex. fréon) qui est alternativement vaporisé et condensé.

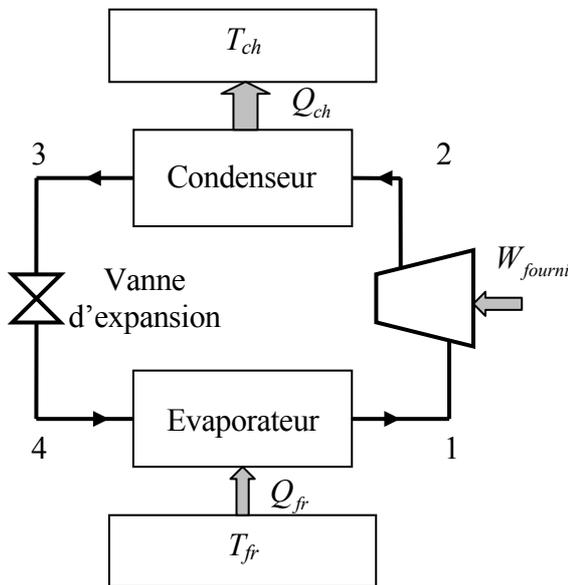


Fig. 31 – Principe de la réfrigération

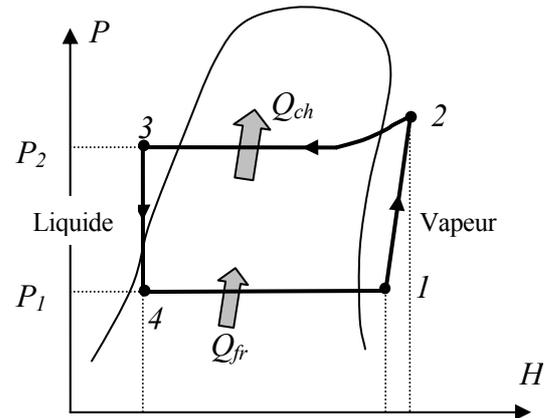


Fig. 32 – Cycle réfrigérant
Diagramme pression - enthalpie

- $1 \rightarrow 2$ Compression adiabatique dans un compresseur.
- $2 \rightarrow 3$ Rejet de la chaleur dans un condenseur ; le fluide se liquéfie et cède sa chaleur latente ; en 3 le fluide est entièrement liquide.
- $3 \rightarrow 4$ Détente au travers d'une vanne ou d'un tube capillaire.
- $4 \rightarrow 1$ Absorption de chaleur ; en 1 le fluide est entièrement vaporisé.

Le coefficient de performance est défini comme suit :

Cas du frigo

$$\text{COP} = \frac{Q_{fr}}{W_{fourni}} \quad (4.16)$$

Cas de la PAC

$$\text{COP} = \frac{Q_{ch}}{W_{fourni}} \quad (4.17)$$

Il n'existe pas de formule théorique donnant le COP. Il faut le calculer numériquement de cas en cas d'après les paramètres de la machine et les propriétés du fluide utilisé.

	P [N/m ²]	H [kJ/kg]	T [°C]
1	$2,0 \cdot 10^5$	352	6
2	$15,3 \cdot 10^5$	380	69
3	$15,0 \cdot 10^5$	223	24
4	$2,1 \cdot 10^5$	223	0

Exemple de cycle thermique (pompe à chaleur de laboratoire)

$$\text{COP} = \frac{Q_{ch}}{W_{fourni}} = \frac{\dot{m}(H_2 - H_3)}{\dot{m}(H_2 - H_1)} = \frac{127}{28} = 5,6$$

(\dot{m} = débit du fluide)

En pratique la valeur du COP est plus basse, car il faut tenir compte des pertes de chaleur dans les échangeurs, de la perte de chaleur dans le compresseur et du rendement du moteur.

4.2.5 Turbine à gaz

A la place de pistons, la turbine à gaz utilise un compresseur et une turbine, ce qui permet, à encombrement égal, d'augmenter la puissance.

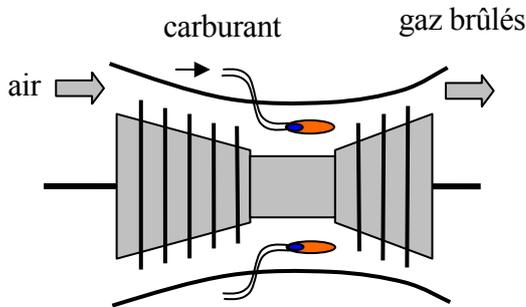


Fig. 33 – Principe : cycle ouvert

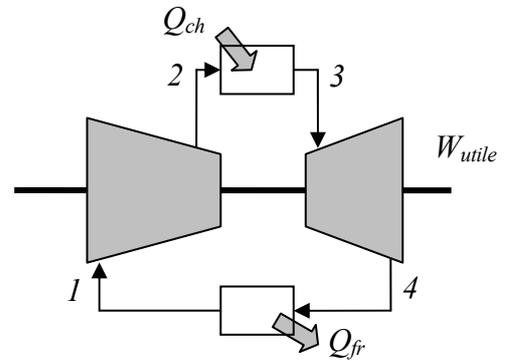


Fig. 34 – Modélisation : cycle fermé

- 1 → 2 Compression adiabatique.
- 2 → 3 Injection du carburant et inflammation
- 3 → 4 Détente adiabatique, la turbine fournit un travail utile.
- 4 → 1 Réjection de chaleur à pression constante.

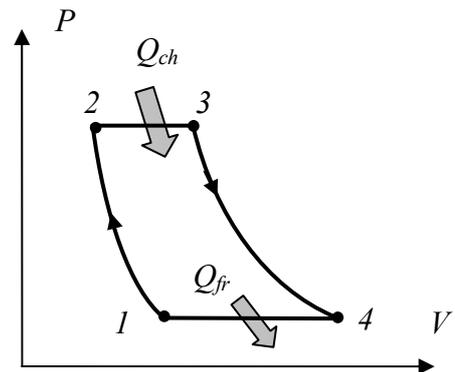


Fig. 35 - Cycle de Brayton

Calculons le rendement théorique de cette turbine à gaz en fonction de son taux de compression.

Taux de compression $r = \frac{P_2}{P_1}$ (4.18)

Définition (4.11) du rendement : $\eta = \frac{W_{utile}}{Q_{ch}} = \frac{Q_{ch} - Q_{fr}}{Q_{ch}} = 1 - \frac{Q_{fr}}{Q_{ch}}$

$$Q_{ch} = nC_p(T_3 - T_2) \quad \text{et} \quad Q_{fr} = nC_p(T_4 - T_1)$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_{fr}}{Q_{ch}} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \left(\frac{T_1}{T_2} \right) \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_2} - 1}$$

Sur les adiabatiques, nous avons (éq. 4.8) $P^{1-\gamma} T^\gamma = Cste$: il s'ensuit :

$$\left(\frac{T_2}{T_1} \right)^\gamma = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\gamma-1} \quad \text{et} \quad \left(\frac{T_3}{T_4} \right)^\gamma = \left(\frac{P_4}{P_3} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{T_3}{T_4} \quad \text{entraîne} \quad \frac{T_4}{T_1} = \frac{T_3}{T_2} \quad \text{et il vient} \quad \eta = 1 - \left(\frac{T_1}{T_2} \right) = 1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 1 - r^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

Rendement de la turbine à gaz

$$\boxed{\eta = 1 - r^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}$$

(4.19)

Ainsi, le rendement théorique de la turbine à gaz ne dépend que du taux de compression et de l'exposant adiabatique. Pour un mélange constitué pour la plus grande partie d'air, gaz diatomique, $\gamma = 1,4$ et un taux de compression de $r = 15$, le rendement théorique est de $\eta = 0,54$. A titre de comparaison, le rendement d'une machine de Carnot idéale fonctionnant entre 1200 K et 300 K serait de 0,75.

En pratique, le rendement est plutôt de 20 à 25%. Pour l'augmenter, on peut récupérer la chaleur des gaz brûlés pour :

- chauffer l'air à la sortie du compresseur avant la combustion (régénération) ;
- chauffer des bâtiments (cogénération) ;
- ou pour faire fonctionner une turbine à vapeur (cycle combiné).

LISTE DE LIVRES

Pour une introduction illustrée :

Physique - Chimie, Paul Avanzi, Alain Kespy, Jacques Perret-Gentil, Daniel Pfistner, éd. L.E.P, ISBN 2-602-00577-5

Physique, Vol. 1. Mécanique, Harris Benson, De Boeck Université, Paris, 2004-2005, ISBN 2-8041-4549-2.

Physique Générale 1. Mécanique et Thermodynamique, Douglas Giancoli, De Boeck, Physique, Broché, 1993, Paris, ISBN 2-8041-1700-6.

Physique, Vol. 1. Mécanique, David Halliday, Robert Resnick, Jearl Walker, Dunod, Sciences sup, Broché, 2003, 324 pages, ISBN 2-10008-1462

Physique, Eugene Hecht., De Boeck Université, Paris, troisième tirage, 2003, ISBN 2-7445-0018-6.

Précis de physique - Thermodynamique, J.-L- Queyrel et J. Mesplède, Ed. Bréal, Montreuil, 1985, ISBN 2-85394-195-7.

Thermodynamics – An engineering approach, Yunus A. Çengel, Michael A. Boles, McGraw-Hill, 2002, ISBN 0-07-112177-3.

ANNEXES

A CALCUL DE LA DISTRIBUTION DE MAXWELL-BOLTZMANN

Considérons les composantes de la vitesse $\vec{v} : (v_x, v_y, v_z)$ d'une molécule de gaz. Soit $f(v_x)$ la distribution de la vitesse v_x . Autrement dit, soit $f(v_x)dv_x$ la probabilité que la vitesse d'une particule prise au hasard soit comprise entre v_x et $v_x + dv_x$. Aucune direction de l'espace n'étant privilégiée, la probabilité que la vitesse d'une particule prise au hasard soit comprise entre v_y et $v_y + dv_y$ doit s'exprimer par la même fonction mathématique, mais en remplaçant v_x par v_y , soit $f(v_y)dv_y$. Le même raisonnement peut être fait pour la direction z .

Les composantes de la vitesse étant indépendantes les unes des autres, la probabilité qu'une particule ait une vitesse comprise entre (v_x, v_y, v_z) et $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$ s'exprime donc par $f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_xdv_ydv_z$.

La somme des probabilités sur toutes les vitesses étant égale à 1, on a la condition de normalisation :

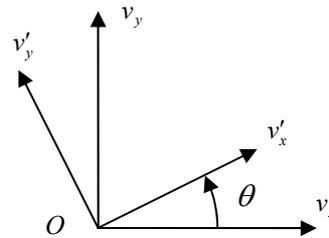
$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x)dv_x = \int_{-\infty}^{\infty} f(v_y)dv_y = \int_{-\infty}^{\infty} f(v_z)dv_z = 1 \quad (\text{A-1})$$

Faisons maintenant un pas de plus : la probabilité $f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_xdv_ydv_z$ doit être indépendante de l'orientation du repère servant à exprimer les composantes des vitesses. Considérons une rotation autour de l'axe z .

$$\begin{cases} v'_x = v_x \cos \theta + v_y \sin \theta \\ v'_y = -v_x \sin \theta + v_y \cos \theta \end{cases}$$

Pour une petite rotation :

$$\begin{cases} v'_x = v_x + v_y \theta \\ v'_y = -v_x \theta + v_y \end{cases}$$



On doit avoir : $f(v'_x)f(v'_y)dv'_xdv'_y = f(v_x)f(v_y)dv_xdv_y$, et compte tenu que $dv'_xdv'_y = dv_xdv_y$:

$$f(v'_x)f(v'_y) = f(v_x)f(v_y)$$

$$f(v_x + v_y \theta)f(v_y - v_x \theta) = f(v_x)f(v_y)$$

Au premier ordre en θ :

$$\begin{cases} f(v_x + v_y \theta) = f(v_x) + v_y \theta f'(v_x) \\ f(v_y - v_x \theta) = f(v_y) - v_x \theta f'(v_y) \end{cases} \quad (\text{le prime dénote ici la dérivée.})$$

En introduisant ces expressions dans l'équation ci-dessus :

$$(f(v_x) + v_y \theta f'(v_x))(f(v_y) - v_x \theta f'(v_y)) = f(v_x)f(v_y)$$

En ne gardant que les termes du premier ordre en θ :

$$v_y \theta f'(v_x) f(v_y) - f(v_x) v_x \theta f'(v_y) = 0$$

$$\frac{f'(v_x)}{v_x f(v_x)} = \frac{f'(v_y)}{v_y f(v_y)}$$

Chacune de ces expressions doit donc être égale à une constante.

$$\frac{f'(v_x)}{v_x f(v_x)} = A$$

Résolvons cette équation différentielle :

$$\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} = A v_x$$

$$\ln f(v_x) = \frac{1}{2} A v_x^2 + \ln B$$

$$f(v_x) = B \exp\left(\frac{A}{2} v_x^2\right)$$

La probabilité de trouver des particules ayant une grande vitesse v_x devant décroître avec celle-ci, la constante A doit être négative. Posons donc $A = -2a$, avec $a > 0$.

La condition de normalisation (A-1) nous donne une relation entre B et a :

$$1 = \int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{\infty} B \exp(-a v_x^2) dv_x = B \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

(L'intégrale se trouve dans les tables, voir la note à la fin de cette annexe.)

Donc :

$$B = \sqrt{\frac{a}{\pi}}$$

La probabilité $f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z$ s'écrit alors :

$$f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-a(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)) dv_x dv_y dv_z$$

Cette expression est très favorable, car nous voyons apparaître le carré de la vitesse scalaire $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ et nous pouvons établir une relation avec la probabilité $F(v) dv$ définie précédemment (3.19). Passons en coordonnées sphériques et intégrons sur les angles.

$$\begin{cases} v_x = v \sin \theta \cos \varphi \\ v_y = v \sin \theta \sin \varphi \\ v_z = v \cos \theta \end{cases}$$

$$dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$$

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-av^2) v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$$

$$F(v)dv = \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-av^2) v^2 dv \iint \sin \theta d\theta d\varphi$$

L'intégrale sur les angles donne 4π .

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} v^2 \exp(-av^2)$$

$F(v)$ est bien normée à 1, car $\int_0^\infty v^2 \exp(-av^2) dv = \frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$. (Voir note en fin d'annexe.)

Pour trouver la constante a , utilisons l'expression de $F(v)$ pour calculer la vitesse quadratique moyenne. D'après (3.15) et (3-21)

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty F(v) v^2 dv = \frac{3kT}{m_p}$$

$$\frac{3kT}{m_p} = \int_0^\infty 4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} v^2 \exp(-av^2) v^2 dv = 4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 \exp(-av^2) dv = 4\pi \left(\frac{a}{\pi}\right)^{3/2} \frac{3\sqrt{\pi}}{8a^{5/2}}$$

On en tire :

$$a = \frac{m_p}{2kT}$$

Finalement :

Distribution de
Maxwell-
Boltzmann

$$F(v) = 4\pi \left(\frac{m_p}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{m_p v^2}{2kT}\right) \quad (\text{A-2})$$

et pour une composante de la vitesse :

$$f(v_x) = \left(\frac{m_p}{2\pi kT}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{m_p v_x^2}{2kT}\right) \quad (\text{A-3})$$

Note sur le calcul des intégrales définies de fonction gaussiennes

$$a) \quad \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Cette intégrale se calcule comme suit :

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ay^2) dy$$

Donc

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ay^2) dy = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-a(x^2 + y^2)) dx dy$$

Passer en coordonnées polaires.

$$x = r \cos \theta$$

Poser $y = r \sin \theta$

$$dx dy = r dr d\theta$$

$$I^2 = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \exp(-ar^2) r dr d\theta = 2\pi \int_0^{\infty} \exp(-ar^2) r dr = \frac{\pi}{a} \left| -\exp(-ar^2) \right|_0^{\infty} = \frac{\pi}{a}$$

$$\text{Donc : } I = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

b) Les intégrales suivantes se ramènent à la précédente en intégrant par parties.

Pour m entier ≥ 1 :

$$\int_0^{\infty} \exp(-ax^2) x^{2m} dx = \frac{1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2m-1)}{2^{m+1} a^m} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int_0^{\infty} \exp(-ax^2) x^{2m+1} dx = \frac{1}{2} \frac{m!}{a^{m+1}}$$

En particulier :

$$m = 1 \quad \int_0^{\infty} \exp(-ax^2) x^2 dx = \frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$m = 2 \quad \int_0^{\infty} \exp(-ax^2) x^4 dx = \frac{3}{8a^2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

B RÉSOLUTION DE L'ÉQUATION DE LA CHALEUR À UNE DIMENSION

Equation de la chaleur
$$D \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} \quad [\text{W/m}^3] \quad (3.34)$$

Avant de nous lancer à la recherche des solutions, faisons deux remarques importantes.

- La solution d'une équation différentielle dépend non seulement de sa forme et de ses coefficients, mais aussi des conditions aux limites et des conditions initiales. Dans le cas de l'équation de la chaleur, les conditions aux limites sont données par T_1 et T_2 ; les conditions initiales peuvent être le profil de température à un instant donné, par exemple en $t = 0$.
- Le coefficient D entrant dans l'équation de la chaleur est supposé constant; il ne dépend ni de x ni de t . L'équation de la chaleur est une équation différentielle linéaire, ce qui implique que la somme de deux solutions est une solution, et le produit d'une solution par une constante est encore une solution. Plus généralement, toute combinaison linéaire de solutions particulières sera également une solution.

Pour obtenir des solutions particulières, on utilise **la méthode de séparation des variables**, c'est-à-dire que l'on cherche d'abord des solutions particulières du type:

$$T(x,t) = f(x)g(t)$$

En remplaçant cette expression dans l'équation (3.34), on obtient :

$$Df''(x)g(t) = f(x)g'(t)$$

$$D \frac{f''(x)}{f(x)} = \frac{g'(t)}{g(t)} \quad (\text{B-1})$$

Dans cette équation (B-1), une fonction de x égale une fonction du temps. La seule possibilité est que chaque membre soit égal à une même constante K .

$$D \frac{f''(x)}{f(x)} = \frac{g'(t)}{g(t)} = K = \text{constante}$$

En intégrant par rapport au temps, on trouve $g(t)$:

$$\ln g(t) = K(t - t_0)$$

$$g(t) = \exp(K(t - t_0))$$

Avec $t_0 =$ constante d'intégration à déterminer d'après les conditions initiales.

Comme la température doit restée finie, nous pouvons d'ores et déjà écarter les solutions qui croissent indéfiniment avec le temps. La constante K doit être négative.

Posons : $K = -a^2 D$

L'équation pour $f(x)$ devient : $f''(x) = -a^2 f(x)$

Pour a non nul, la solution de cette équation est une combinaison de cosinus et de sinus :

$$f(x) = A \cos(ax) + B \sin(ax)$$

où A et B sont des constantes d'intégration dépendantes des conditions initiales.

Une solution particulière de l'équation de la chaleur s'écrit donc :

$$T(x,t) = (A \cos(ax) + B \sin(ax)) \exp(-a^2 D(t - t_0)) \quad (\text{B-2})$$

Une solution générale s'obtient en sommant²² sur toutes les valeurs possibles de la constante a .

$$T(x,t) = \sum_n (A_n \cos(a_n x) + B_n \sin(a_n x)) \exp(-a_n^2 D(t - t_0)) \quad (\text{B-3})$$

Etude d'un cas particulier

Prenons le cas d'une plaque d'épaisseur h , initialement à la température T_0 , que l'on plonge rapidement dans un fluide à la température $T = 0$ à l'instant $t = 0$.

Condition initiale : $T(x,0) = T_0$

Conditions aux limites pour $t \geq 0$: $T_1 = T(-h/2, t) = T_2 = T(h/2, t) = 0$

Ces conditions aux limites restreignent le choix de la valeur de la constante a dans les solutions particulières du type (B-2).

En effet, il faut que :

$$\begin{cases} A \cos(-ah/2) + B \sin(-ah/2) = 0 \\ A \cos(ah/2) + B \sin(ah/2) = 0 \end{cases}$$

En additionnant ces 2 équations, on obtient : $A \cos(ah/2) = 0$

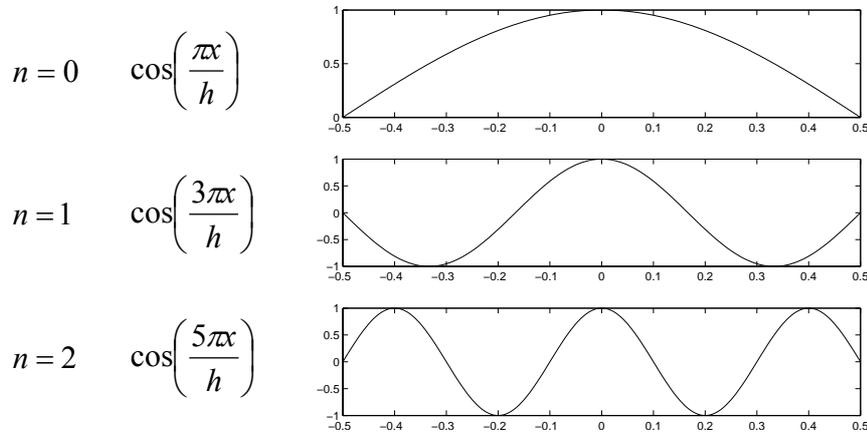
Ce qui nous donne : $a_n = \frac{2n+1}{h} \pi$ avec $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Pour ces valeurs de a , le $\sin(ah/2)$ vaut $(-1)^n$, on doit donc avoir $B = 0$. La solution générale s'écrit dans ce cas :

$$T(x,t) = \sum_{n=0}^{\infty} (A_n \cos(a_n x)) \exp(-a_n^2 D t) \quad \text{avec} \quad a_n = \frac{2n+1}{h} \pi \quad (\text{B-4})$$

²² Ou bien en intégrant...

Cela correspond aux fonctions suivantes :



Il y a un nombre impair de demi périodes dans l'intervalle $[-h/2, +h/2]$.

Les coefficients A_n , que nous allons déterminer, représentent la contribution de chaque cosinoïde au profil de température recherché.

Utilisons pour cela la condition initiale $T(x,0) = T_0$ et récrivons la somme (B-4).

$$T_0 = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{h}\right)$$

Multiplions chaque membre par $\cos\left(\frac{m\pi x}{h}\right)$, avec m entier, et intégrons sur $[-h/2, +h/2]$.

$$\int_{-h/2}^{h/2} T_0 \cos\left(\frac{m\pi x}{h}\right) dx = \sum_{n=0}^{\infty} A_n \int_{-h/2}^{h/2} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{h}\right) \cos\left(\frac{m\pi x}{h}\right) dx$$

Calcul du membre de droite, il faut distinguer 2 cas :

- 1) $m = 2n + 1$, et l'intégrale vaut $h/2$;
- 2) $m \neq 2n + 1$, et l'intégrale est nulle.

Calcul du membre de gauche, pour $m = 2n + 1$:

$$\begin{aligned} \int_{-h/2}^{h/2} T_0 \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{h}\right) dx &= \frac{T_0 h}{(2n+1)\pi} \sin\left(\frac{(2n+1)\pi x}{h}\right) \Bigg|_{-h/2}^{h/2} \\ &= \frac{T_0 h}{(2n+1)\pi} \left((-1)^n + (-1)^n \right) = (-1)^n \frac{2T_0 h}{(2n+1)\pi} \end{aligned}$$

On obtient donc :

$$(-1)^n \frac{2T_0 h}{(2n+1)\pi} = A_n \frac{h}{2} \quad \text{d'où} \quad A_n = (-1)^n \frac{4T_0}{(2n+1)\pi}$$

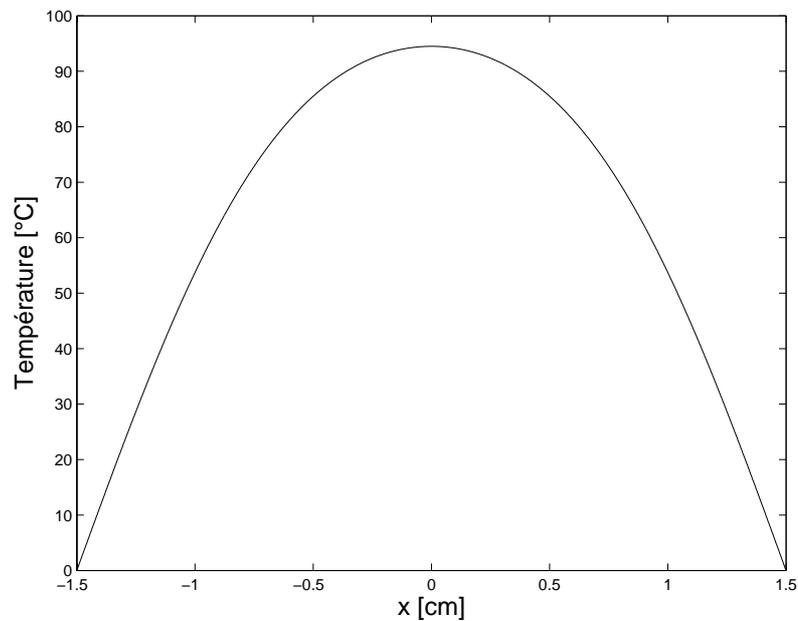
La solution cherchée s'écrit donc :

$$T(x,t) = \frac{4T_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{h}\right) \exp\left(-D\left(\frac{(2n+1)\pi}{h}\right)^2 t\right) \quad (\text{B-5})$$

Les termes de la somme s'amortissent d'autant plus vite que n augmente.

D'autres conditions aux limites que celles choisies donneraient lieu à d'autres séries.

Les problèmes soulevés par la convergence des séries de Fourier furent repris avec plus de rigueur et de généralité par de nombreux mathématiciens du XIX^e siècle. Citons notamment Dirichlet, Riemann, Cauchy, Abel.



Exemple : Profil de température à $t = 1$ s d'une plaque de fer de 3 cm d'épaisseur initialement à 100 °C et plongée à $t = 0$ s dans un fluide à 0 °C