



THERMODYNAMIQUE

Yann VAILLS

Professeur à la Faculté des Sciences d'Orléans



Lisez et relisez ce cours afin d'être presque aptes à le refaire vous-mêmes.

« Le travail : ce qui est susceptible d'introduire une différence significative dans le champ du savoir, au prix d'une certaine peine..., et avec l'éventuelle récompense d'un certain plaisir, c'est-à-dire d'un accès à une autre figure de la vérité ».

Michel Foucault, Jean-Claude Milner, Paul Veyne et François Wahl

« Apprendre, ce n'est pas seulement acquérir une maîtrise. Apprendre, c'est devenir un autre, libre et souverain ».

Pascal Dusapin, compositeur,
titulaire de la Chaire de Création Artistique
du Collège de France (2006-2007)

« Aucun triomphe, aucun échec n'assure ou ne provoque le suivant. Les succès succèdent aux échecs et les échecs succèdent aux succès pour nous comme pour tout le monde. Cela porte un très beau nom, ça s'appelle la vie ».

Jean Piat
Les Plumes des paons (1980)

« On ne peut perfectionner le langage sans perfectionner la science, ni la science sans le langage, et quelque certains que fussent les faits, quelles que justes que fussent les idées qu'ils auraient fait naître, ils ne transmettraient encore que des impressions fausses, si nous n'avions pas des expressions exactes pour les rendre ».

Antoine Laurent de Lavoisier
Traité élémentaire de chimie (1789)

Bibliographie

- Thermodynamique, cours exercices et méthodes, Nicolas Vernier, Catherine Even-Beaudoin, Ed. Dunod, Coll. Fluoresciences, 2020
- Thermodynamique, Applications aux systèmes physicochimiques. Cours et exercices corrigés, Jean-Noël Foussard, Ed. Dunod, 2015
- Thermodynamique, fondements et applications, J.-P. Pérez, Masson, 7^{ème} édition : avec 320 exercices, 2014, Paris.
- Thermodynamique, B. Dii, C. Guthmann, D. Lederer & B. Roulet, (Licence et Master). Ed. Hermann, 2007.
- Thermodynamique macroscopique, A. Watzky, (Licence et Master), Editions De Boeck Université (2007).
- Introduction à la thermodynamique JC. Lhuillier, J. Roux Dunod, Paris.
- La thermodynamique mot à mot, Adolphe Pacault André Marchand De Boeck, 1995
- Dictionnaire de la thermodynamique - De l'Absolu au Zéro absolu, Pierre Perrot InterEdition, Paris.
- THERMODYNAMIQUE EN 20 FICHES COMPRENDRE ET S'ENTRAINER FACILEMENT, MAUDUIT LAURENCE, MAUDUIT RICHARD, ED. DUNOD, 2013
- AIDE-MEMOIRE DE THERMODYNAMIQUE, LORENCEAU ELISE, RESTA-GNO FREDERIC, ED. DUNOD, COLL. AIDE-MEMOIRE, 2003

Et aussi :

- *Les bases physiques de la thermodynamique et applications à la chimie* Pascal Richet, Belin Sciences Sup, 2000, Paris.
- *Thermodynamique des états de la matière* Pierre Papon, Jacques Leblond, Hermann, 1990, Paris.
- *Thermodynamique : la réalité physique en crise*, in *Cosmopolitiques 1*, Isabelle Stengers, Ed. La Découverte/Poche, Coll. Sciences humaines et sociales, Paris, 2003
- *Mémo visuel de Physique : l'essentiel en fiches (Licence-Prépas-CAPES)*, sous la direction de Giancarlo Faini, Dunod 2017

Et pour approfondir philosophiquement :

- *La nouvelle alliance* I. Prigogine et I. Stengers, Gallimard 1979 (de nombreuses fois réédité, et à qui le texte ci-dessous doit beaucoup)
- *Entre le temps et l'éternité*, I. Prigogine et I. Stengers, Gallimard 1988
- *L'œuvre de Edgar Morin*, père du concept de complexité
- *Qu'est-ce l'émergence ?* H. Bersini, Ellipses, 2007

Des nains sur des épaules de géants

(nani gigantum humeris insidentes)

Cette métaphore est attribuée à Bernard de Chartres, maître du XII^e siècle. Elle est utilisée pour montrer l'importance pour tout homme ayant une ambition intellectuelle de s'appuyer sur les travaux des grands penseurs du passé (les « géants »). Citée par Jean de Salisbury dans son *Metalogicon*, elle est également utilisée au fil des siècles par divers scientifiques, comme Isaac Newton ou Blaise Pascal.

Vous trouverez dans ce document de nombreuses citations de penseurs et scientifiques aujourd'hui illustres, qui n'ont d'autre but que d'inspirer le lecteur et l'inciter à développer sa propre réflexion sur les thèmes abordés.

« Pour obtenir même une solution partielle l'homme de science doit rassembler les faits chaotiques qui lui sont accessibles et les rendre cohérents et intelligibles par la pensée créatrice . . . »

Des techniques d'investigation, des méthodes systématiques pour trouver et suivre les fils conducteurs du grand roman à mystères, que constitue le livre de la nature, ont été développées. Quelques-unes des énigmes de la nature ont été résolues, bien que beaucoup de solutions se soient trouvées, à la lumière des recherches ultérieures, être provisoires et superficielles».

Albert Einstein et Léopold Infeld,
L'évolution des idées en physique

*Une théorie est d'autant plus admirable que ses fondements
sont simples, qu'elle se rapporte à des domaines variés
et que son domaine d'application est étendu.
En ce sens, la thermodynamique classique m'impressionne beaucoup.
C'est la seule théorie de portée universelle dont je suis convaincu que,
tant qu'on s'en tient à son champ d'application,
elle ne sera jamais remise en cause.*

Albert Einstein, 1949, Notes autobiographiques

*La thermodynamique est une discipline étrange.
La première fois que vous la découvrez, vous ne comprenez rien.
La deuxième fois, vous pensez que vous comprenez, sauf un ou deux points.
La troisième fois, vous savez que vous ne comprenez plus rien,
mais à ce niveau vous êtes tellement habitué que ça ne vous dérange plus.*

Attribué à Arnold Sommerfeld, vers 1940

Table des matières

I. Outils mathématiques	page 9
II. Eléments de théorie cinétique des gaz	page 31
III. Introduction à la thermodynamique	page 47
IV. Energie interne d'un système : 1 ^{er} Principe de la thermodynamique	page 64
V. Détermination des quantités de chaleur reçues per un système : utilisation du 1 ^{er} Principe	page 82
VI. Le 2 ^{ème} Principe de la thermodynamique	page 95
VII. Les machines thermiques	page 121
VIII. Fonctions de Helmholtz et de Gibbs	page 135
IX. Aspects de l'irréversibilité : couplages de phénomènes irréversibles – effets thermoélectriques	page 141
i. Enoncés du deuxième principe	page 143
ii. Questions de cours	page 145
iii. Exercices et problèmes	page 149

*Ce cours doit beaucoup à
Raymond Castaing (Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay)
Serge Zimmermann (Professeur à la Faculté des Sciences du Mans)
Ilya Prigogine (Prix Nobel de Chimie 1977)*

I. OUTILS MATHÉMATIQUES

Ce premier chapitre n'est pas un cours de mathématiques. Il est simplement un rappel ou une présentation détaillée d'éléments mathématiques nécessaires au cours de thermodynamique qui suit. Les paragraphes ne sont donc pas obligatoirement organisés selon une progression correspondant à une suite logique où chaque élément se déduirait du précédent. Ce chapitre ne dispense donc pas du suivi et de l'assimilation d'un cours dispensé par un mathématicien ou une mathématicienne.

I. Fonctions différentiables

1) Dérivée en un point

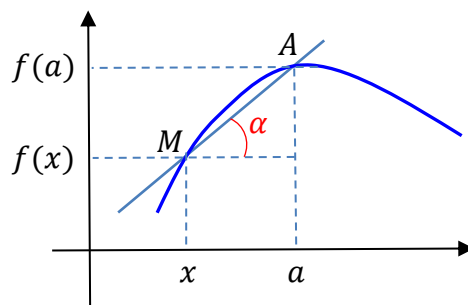
Soit f une fonction de \mathbb{R} dans \mathbb{R} , définie sur un intervalle $I =]a - t, a + t[$ où $t > 0$

Soit : $x \in I$ et $x \neq a$

Deux points A et M de coordonnées notées comme suit : $A(a, f(a))$ et $M(x, f(x))$

Soit la droite AM , la pente de cette droite est

$$m(x) = \frac{f(x) - f(a)}{x - a} = \operatorname{tg} \alpha$$



Définition : la fonction f est dite dérivable au point A lorsque la fonction m admet une limite finie au point A

La valeur de cette limite est appelée dérivée de f en a , et notée $f'(a)$

$$f'(a) = \lim_{x \rightarrow a} m(x) = \lim_{x \rightarrow a} \frac{f(x) - f(a)}{x - a}$$

2) Fonction différentiable

Définition : f est différentiable en a lorsqu'il existe un nombre point r et une fonction point ε tels que :

$$f(a+h) = f(a) + rh + h\varepsilon(h)$$

$$\text{Avec } \lim_{h \rightarrow 0} \varepsilon(h) = 0$$

Théorème : 1) f est dérivable en a \Leftrightarrow f est différentiable en a

2) r est unique et $r = f'(a)$

3) $f(a+h) = f(a) + hf'(a) + h\varepsilon(h)$

Preuve :

1) Montrons que f est dérivable en $a \Leftrightarrow f$ est différentiable en a

f est dérivable en a donc

$$f'(a) = \lim_{x \rightarrow a} m(x) = \lim_{x \rightarrow a} \frac{f(x) - f(a)}{x - a}$$

Et \exists une fonction ε , $h \xrightarrow{\varepsilon} \frac{f(a+h) - f(a)}{h} - f'(a)$ avec $h \neq 0$

Si $h \rightarrow 0$ alors $a+h \rightarrow a$

et $\frac{f(a+h) - f(a)}{h} \rightarrow f'(a)$ donc $\varepsilon(h) \xrightarrow{h \rightarrow 0} 0$

Soit $\forall h$ $\varepsilon(h) = \frac{f(a+h) - f(a)}{h} - f'(a)$

et $h\varepsilon(h) = f(a+h) - f(a) - hf'(a)$

soit $f(a+h) = f(a) + rh + h\varepsilon(h)$ cqfd

2) Montrons que r est unique et $r = f'(a)$

f est différentiable en a donc : $f(a + h) = f(a) + rh + h\varepsilon(h)$

et $\frac{f(a + h) - f(a)}{h} = r + \varepsilon(h)$

or $\varepsilon(h) \xrightarrow{h \rightarrow 0} 0$

Donc si $h \rightarrow 0$ alors $\frac{f(a + h) - f(a)}{h} \rightarrow r$

Par ailleurs $h \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{f(a + h) - f(a)}{h} \rightarrow f'(a)$ D'où $f'(a) = r$

3) On admettra que $f(a + h) = f(a) + hf'(a) + h\varepsilon(h)$

avec $\varepsilon(h) \xrightarrow{h \rightarrow 0} 0$

repartons de $f(a + h) = f(a) + hf'(a) + h\varepsilon(h)$ avec $\varepsilon(h) \xrightarrow{h \rightarrow 0} 0$

que nous réécrivons $f(x + h) = f(x) + hf'(x) + h\varepsilon(h)$ avec $\varepsilon(h) \xrightarrow{h \rightarrow 0} 0$

soit $f(x + h) - f(x) = hf'(x) + h\varepsilon(h)$

$\varepsilon(h) \xrightarrow{h \rightarrow 0} 0$ alors $f(x + h) - f(x) \rightarrow hf'(x)$

on notera $f(x + h) - f(x) = df(x)$

que l'on définit comme la **différentielle de f en x**

h apparait comme une variation infinitésimale de x nous la noterons dx

D'où il vient : $df(x) = f'(x)dx$

II. Théorème de Taylor et développements limités

1) Théorème de Taylor

f fonction continue sur $[a, b]$, $(n+1)$ fois dérivable sur $[a, b]$

Si $f', f'', \dots, f^{(n)}$ sont continues sur $[a, b]$, alors $\exists c \in]a, b[$ tel que :

$$f(b) = f(a) + (b-a)f'(a) + \frac{(b-a)^2}{2!}f''(a) + \dots + \frac{(b-a)^n}{n!}f^{(n)}(a) + \frac{(b-a)^{n+1}}{(n+1)!}f^{(n+1)}(c)$$

Preuve : soit

$$g(x) = f(b) - f(x) - (b-x)f'(x) - \frac{(b-x)^2}{2!}f''(x) - \dots - \frac{(b-x)^n}{n!}f^{(n)}(x) - \frac{(b-x)^{n+1}}{(n+1)!}\lambda$$

$$g(x) = f(b) - f(x) - (b-x)f'(x) - \frac{(b-x)^2}{2!}f''(x) - \dots - \frac{(b-x)^n}{n!}f^{(n)}(x) - \frac{(b-x)^{n+1}}{(n+1)!}\lambda \quad \lambda \in \mathbb{R}$$

On veut déterminer λ

$$g(b) = 0 \quad \text{Hypothèse : } g(a) = 0$$

g fonction continue sur $[a, b]$, dérivable sur $]a, b[$

Alors $\exists c \in]a, b[$ tel que $g'(c) = 0$

$$g'(x) = -f'(x) + f'(x) - (b-x)f''(x) + (b-x)f''(x) + \frac{(b-x)^2}{2!}f'''(x) - \frac{(b-x)^2}{2!}f'''(x) + \dots - \frac{(b-x)^n}{n!}f^{(n+1)}(x) + \frac{(b-x)^n}{(n)!}\lambda$$

Il reste :
$$g'(x) = -\frac{(b-x)^n}{n!} f^{(n+1)}(x) + \frac{(b-x)^n}{(n)!} \lambda$$

$g'(c) = 0$ entraîne
$$0 = -\frac{(b-c)^n}{n!} f^{(n+1)}(c) + \frac{(b-c)^n}{(n)!} \lambda$$

soit
$$0 = \frac{(b-c)^n}{(n)!} [\lambda - f^{(n+1)}(c)]$$

donc
$$\lambda = f^{(n+1)}(c) \quad \text{cqfd}$$

Le théorème de Taylor est démontré :

f fonction continue sur $[a, b]$, $(n+1)$ fois dérivable sur $[a, b]$

Si $f', f'', \dots, f^{(n)}$ sont continues sur $[a, b]$, alors $\exists c \in]a, b[$ tel que :

$$f(b) = f(a) + (b-a)f'(a) + \frac{(b-a)^2}{2!} f''(a) + \dots + \frac{(b-a)^n}{n!} f^{(n)}(a) + \frac{(b-a)^{n+1}}{(n+1)!} f^{(n+1)}(c)$$

$$f(b) = f(a) + (b-a)f'(a) + \frac{(b-a)^2}{2!} f''(a) + \dots + \frac{(b-a)^n}{n!} f^{(n)}(a) + \frac{(b-a)^{n+1}}{(n+1)!} f^{(n+1)}(c)$$

Exemple : on veut évaluer $f(x) = e^x$ pour $x \in [0,1]$

$$f(1) = e \quad \forall x f^{(n)}(x) = e^x$$

$$f(x) = f(0) + (x-0)f'(0) + \frac{(x-0)^2}{2!} f''(0) + \dots + \frac{(x-0)^n}{n!} f^{(n)}(0) + \frac{(x-0)^{n+1}}{(n+1)!} f^{(n+1)}(c)$$

$$f(x) = f(0) + (x-0)f'(0) + \frac{(x-0)^2}{2!}f''(0) + \dots + \frac{(x-0)^n}{n!}f^{(n)}(0) + \frac{(x-0)^{n+1}}{(n+1)!}f^{(n+1)}(c)$$

$$f(1) = e = \left(1 + \frac{1}{1} + \frac{1}{2!} + \frac{1}{3!} + \dots + \frac{1}{n!}\right) + \frac{1}{(n+1)!}e^c$$

$$e - \left(1 + \frac{1}{1} + \frac{1}{2!} + \frac{1}{3!} + \dots + \frac{1}{n!}\right) = \frac{1}{(n+1)!}e^c < \frac{3}{(n+1)!} \quad \text{car } 0 < c < 1$$

$$U_n = 1 + \frac{1}{1} + \frac{1}{2!} + \frac{1}{3!} + \dots + \frac{1}{n!} \quad \text{est une suite convergente de limite } e$$

pour $x \in [0,1]$ on écrira donc :

$$e^x = 1 + \frac{x}{1} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots + \frac{x^n}{n!} + \frac{x^{n+1}}{(n+1)!}e^{\theta x}$$

$$\text{et} \quad e^x \cong 1 + \frac{x}{1} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots + \frac{x^n}{n!}$$

Développement limité de e^x à l'ordre n

2) Développements limités

2-a) Développement limité au voisinage de 0

Une fonction f admet un développement limité à l'ordre n ($n \in \mathbb{N}$) au voisinage de 0 lorsqu'il existe $n+1$ constantes réelles (a_i) et une fonction $\varepsilon(x)$ définie au voisinage de 0, telles que :

$$1) \lim_{x \rightarrow 0} \varepsilon(x) = 0$$

$$2) f(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n + x^n\varepsilon(x)$$

Le théorème de Taylor permet d'écrire le développement d'une fonction au voisinage de 0 appelé développement de Mac Laurin :

$$f(x) = f(0) + xf'(0) + \frac{x^2}{2!}f''(0) + \dots + \frac{x^n}{n!}f^{(n)}(0) + \frac{x^{n+1}}{(n+1)!}f^{(n+1)}(\theta x)$$

Exemples :

$$\sin(x) = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} + \dots + (-1)^p \frac{x^{2p+1}}{(2p+1)!} \varepsilon(x)$$

$$\cos(x) = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} + \dots + (-1)^p \frac{x^{2p}}{(2p)!} \varepsilon'(x)$$

$$(1+x)^\alpha = 1 + \frac{\alpha}{1!}x + \frac{\alpha(\alpha-1)}{2!}x^2 + \frac{\alpha(\alpha-1)(\alpha-2)}{3!}x^3 + \dots + \frac{\alpha(\alpha-1)\dots(\alpha-n+1)}{n!}x^n + \dots$$

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 + \dots + (-1)^n x^n + \dots$$

$$\sqrt{1+x} = 1 + \frac{x}{2} - \frac{x^2}{8} + \dots + (-1)^n \frac{(2n-2)!}{2^{2n-1}(n-1)!n!} x^n + \dots$$

$$\frac{1}{\sqrt{1+x}} = 1 - \frac{x}{2} + \frac{3}{8}x^2 + \dots + (-1)^n \frac{(2n)!}{2^{2n}n!} x^n + \dots$$

2-b) Unicité du développement limité

Théorème:

Si f admet un développement limité à l'ordre n ($\in \mathbb{N}$) au voisinage de 0 alors ce développement limité est unique

$$\begin{aligned}\text{Si } f(x) &= a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n + x^n\varepsilon(x) \\ &= b_0 + b_1x + b_2x^2 + \dots + b_nx^n + x^n\eta(x)\end{aligned}$$

$$\text{Alors } \lim_{x \rightarrow 0} \varepsilon(x) = \lim_{x \rightarrow 0} \eta(x)$$

Preuve :

$$0 = (a_0 - b_0) + (a_1 - b_1)x + (a_2 - b_2)x^2 + \dots + (a_n - b_n)x^n + x^n[\varepsilon(x) - \eta(x)]$$

Ceci est vrai $\forall x$ donc $a_0 = b_0$

supposons $x \neq 0$ alors

$$0 = (a_1 - b_1) + (a_2 - b_2)x + \dots + (a_n - b_n)x^{n-1} + x^{n-1}(\varepsilon(x) - \eta(x))$$

$$\text{donc } a_1 = b_1$$

Par récurrence on arrive à : $a_i = b_i \forall i$

donc à : $a_n = b_n$

D'où $x^n[\varepsilon(x) - \eta(x)] = 0 \quad \forall x \neq 0$ et $\varepsilon(x) - \eta(x) = 0$

Avec $\lim_{x \rightarrow 0} \varepsilon(x) = \lim_{x \rightarrow 0} \eta(x)$ Il vient : $\varepsilon = \eta$

$$\text{Et } \varepsilon(x) = \frac{1}{x^n} \{f(x) - a_0 - a_1x - a_2x^2 + \dots - a_nx^n\}$$

3) En physique

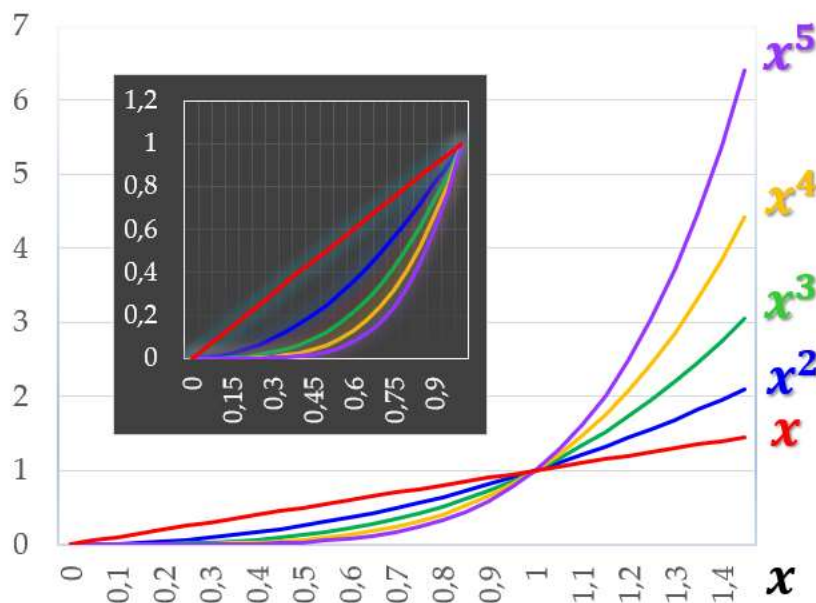
Lorsque qu'une cause **X** entraîne une conséquence **Y**, les paramètres **x** et **y** mesurables qui les caractérisent peuvent s'exprimer l'un ne fonction de l'autre.

On écrira alors $y = f(x)$

Si on ne connaît pas la forme analytique de la fonction **f** on en fait un développement limité autour de la valeur expérimentale **x** que l'on choisi de donner à la grandeur **X**

Question : à quel ordre doit-on arrêter le développement limité de $f(x)$?

Aux petites valeurs de **x** : $x \gg x^2 \gg x^3 \gg x^4 \gg x^5 \dots$



$$f(x) = f(0) + x f'(0) + \frac{x^2}{2!} f''(0) + \frac{x^3}{3!} f^{(3)}(0) + \frac{x^4}{4!} f^{(4)}(0) + \frac{x^5}{5!} f^{(5)}(0) \dots + \frac{x^n}{n!} f^{(n)}(0)$$

$$f(x) = f(0) + \mathbf{x}f'(0) + \frac{x^2}{2!}f''(0) + \frac{x^3}{3!}f^{(3)}(0) + \frac{x^4}{4!}f^{(4)}(0) + \frac{x^5}{5!}f^{(5)}(0) \dots + \frac{x^n}{n!}f^{(n)}(0)$$

Donc aux petites valeurs de la mesure de la cause (ici x) l'effet lui est proportionnel

$$f(x) = f(0) + \mathbf{x}f'(0)$$

$$\Delta f(x) = f(x) - f(0) = \mathbf{f}'(0) \times \mathbf{x} = \mathbf{ax}$$

Nous sommes ici dans le cas de la physique du linéaire

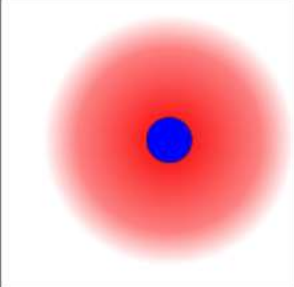
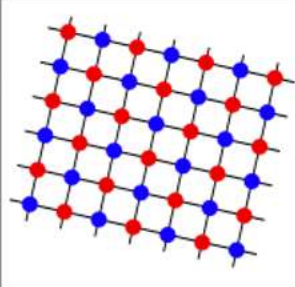
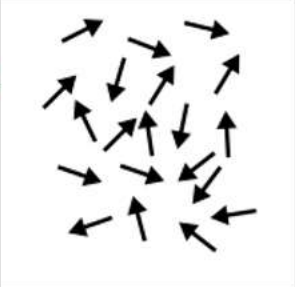
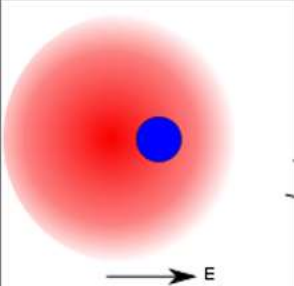
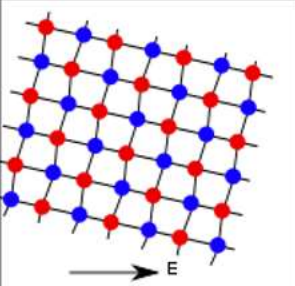
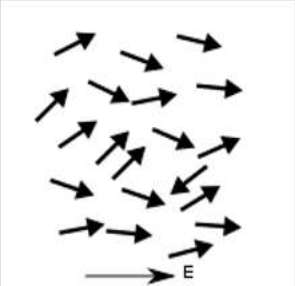
Mais si l'intensité de la cause devient grande, les ordres supérieurs du développement limité ne peuvent plus être négligés et peuvent même devenir prépondérant.

On atteint alors le cas de la **physique non-linéaire**

Dans les phénomènes qui correspondent à la physique non-linéaire les grandeurs qui caractérisent les effets peuvent être sans commune mesure avec celles qui caractérisent les causes. Ainsi :

« Le battement des ailes d'un papillon au Brésil peut provoquer une tornade au Texas »

Edward Lorentz (1917-2008)
 Communication au congrès annuel de
l'American Association for the Avancement of Sciences,
 29 décembre 1972.

	Polarisation électronique	Polarisation ionique	Polarisation d'orientation (gaz)
Au repos			
En présence d'un champ			

Exemple 1 : la polarisation d'un système soumis à un champ électrique

En optique conventionnelle, le champ électrique est suffisamment faible pour que l'on puisse écrire, avec une très bonne approximation, que la densité de polarisation induite est proportionnelle au champ électrique.

$$P = \chi E$$

Lorsque le champ E est plus fort (c'est le cas de l'optique fonctionnant avec une source laser puissante), P doit être décomposée en puissances de E car on ne peut plus négliger certains termes d'ordre supérieur dans son développement :

$$P = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots + \chi^{(n)}E^n + \dots$$

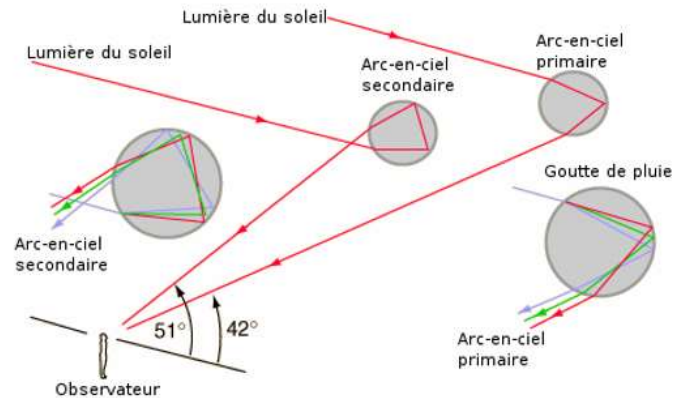
Mais...la physique non-linéaire n'est cependant pas au programme de cette unité d'enseignement

Exemple 2 : l'indice de réfraction

On sait que l'indice de réfraction d'un milieu $n = \frac{c_{milieu}}{c_{vide}}$ est en fait dépendant

de la longueur d'onde de la lumière. Descartes : $\sin i_1 = \frac{n_2}{n_1} \sin i_2$

Ainsi pour expliquer des phénomènes couramment observer il est nécessaire de considérer un développement de n allant au moins jusqu'à l'ordre 2 (loi de Cauchy)



$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \frac{D}{\lambda^6} + \dots$$

III. Fonctions à plusieurs variables réelles

1) définition

Soit f une fonction de \mathbb{R}^n dans \mathbb{R} , avec n entier ≥ 1

Exemple : $f: \mathbb{R}^3 \mapsto \mathbb{R}$

$f: (x, y, z) \mapsto f(x, y, z)$

Ici on pourra identifier \mathbb{R}^3 à l'espace ponctuel euclidien usuel \mathcal{E}^3 par :

$(x, y, z) \in \mathbb{R}^3 \rightarrow M \in \mathcal{E}^3$

On définira donc un repère, par exemple orthonormé $\mathcal{R} = (O, \vec{i}, \vec{j}, \vec{k})$

$$\overrightarrow{OM} = x\vec{i} + y\vec{j} + z\vec{k}$$

La fonction f est appelée « champ scalaire »

La fonction $f: \mathbb{R}^3 \mapsto \mathbb{R}$ est appelée « champ scalaire »

Exemples :

$\rho : (x, y, z) \mapsto \rho(x, y, z)$ Masse volumique au point $M(x, y, z)$

$p : (x, y, z) \mapsto p(x, y, z)$ Pression au point $M(x, y, z)$

2) Dérivées partielles

Définition : Soit $f: \mathcal{D} \rightarrow \mathbb{R}$

où \mathcal{D} défini le voisinage d'un point $M_0(x_0, y_0, z_0)$

Si la fonction $f: x \mapsto f(x, y_0, z_0)$ est dérivable au point x_0

Alors la fonction f admet une dérivée partielle par rapport à la 1^{ère} variable au point $M_0(x_0, y_0, z_0)$ notée :

$$f'_x(M_0) \text{ ou } \frac{\partial f}{\partial x}(M_0)$$

Exemple :

$$f: \mathbb{R}^3 \mapsto \mathbb{R}$$

$$f: (x, y, z) \mapsto x^2y^2 + 2xz^4 + 3zx^3y^2$$

$$\begin{array}{ll} \frac{\partial f}{\partial x} = 2xy^2 + 2z^4 + 9zx^2y^2 & \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = 2y^2 + 18zxy^2 \\ \frac{\partial f}{\partial y} = 2x^2y + 6zx^3y & \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = 2x^2 + 6zx^3 \\ \frac{\partial f}{\partial z} = 8xz^3 + 3x^3y^2 & \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} = 24xz^2 \end{array}$$
$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = 4xy + 18zx^2y = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

$$f: \mathbb{R}^3 \mapsto \mathbb{R}$$

$$f: (x, y, z) \mapsto x^2y^2 + 2xz^4 + 3zx^3y^2$$

$$\begin{array}{ll} \frac{\partial f}{\partial x} = 2xy^2 + 2z^4 + 9zx^2y^2 & \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = 2y^2 + 18zxy^2 \\ \frac{\partial f}{\partial y} = 2x^2y + 6zx^3y & \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = 2x^2 + 6zx^3 \\ \frac{\partial f}{\partial z} = 8xz^3 + 3x^3y^2 & \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} = 24xz^2 \end{array}$$
$$\frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} = 6x^2y = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z}$$

$$f: \mathbb{R}^3 \mapsto \mathbb{R}$$

$$f: (x, y, z) \mapsto x^2y^2 + 2xz^4 + 3zx^3y^2$$

$$\begin{array}{ll} \frac{\partial f}{\partial x} = 2xy^2 + 2z^4 + 9zx^2y^2 & \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = 2y^2 + 18zx^2y^2 \\ \frac{\partial f}{\partial y} = 2x^2y + 6zx^3y & \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = 2x^2 + 6zx^3 \\ \frac{\partial f}{\partial z} = 8xz^3 + 3x^3y^2 & \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} = 24xz^2 \\ \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} = 8z^3 + 9x^2y^2 & \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} = 8z^3 + 9x^2y^2 \end{array}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z}$$

3) différentielle d'ordre 1

$$f: \mathbb{R} \mapsto \mathbb{R}$$

$$f: (x) \mapsto f(x)$$

$$df(x) = f'(x)dx$$

$$f: \mathbb{R}^3 \mapsto \mathbb{R}$$

$$f: (x, y, z) \mapsto f(x, y, z)$$

$$df(x, y, z) = f'_x dx + f'_y dy + f'_z dz$$

$$df(x, y, z) = \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} dy + \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z} dz$$

$$df(x, y, z) = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz$$

La fonction $df(x, y, z)$ ainsi définie sera appelée **différentielle totale**

Remarque : on définit aussi les différentielles d'ordre 2, ..., d'ordre n

$$f: \mathbb{R} \mapsto \mathbb{R}$$

$$\text{différentielle d'ordre 1 : } df(x) = f'(x)dx$$

$$f: (x) \mapsto f(x)$$

$$\text{différentielle d'ordre 2 : } d^2f(x) = f''(x)(dx)^2$$

$$\text{différentielle d'ordre } n : d^n f(x) = f^{(n)}(x)(dx)^n$$

$$f: \mathbb{R}^3 \mapsto \mathbb{R}$$

$$\text{différentielle d'ordre 1 : } df(x, y, z) = f'_x dx + f'_y dy + f'_z dz$$

$$f: (x, y, z) \mapsto f(x, y, z) \quad \text{différentielle d'ordre 2 :}$$

$$d^2f(x, y, z) = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} (dx)^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} (dy)^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} (dz)^2 +$$

$$2 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} dx dy + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} dy dz + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} dx dz$$

IV. Primitives et intégrales

1) définition

Etant donnée une fonction continue f on appelle primitive de f toute fonction F dérivable et telle que $F' = f$

On admettra que toute fonction continue admet une primitive

Trouver une primitive c'est trouver une fonction

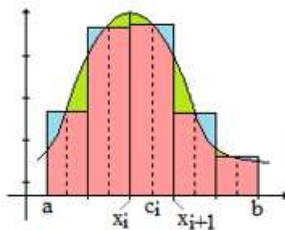
Théorème

Si F et G sont deux primitives de la même fonction f continue, alors $F - G$ est une fonction constante et $(F - G)' = F' - G' = f - f = 0$

2) Intégrale définie

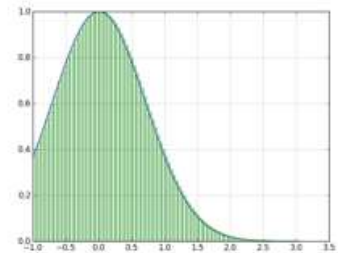
Soit f une fonction continue sur $[u, v]$, $a, b \in [u, v]$

Définition : $\int_a^b f(x)dx = F(b) - F(a)$ Où F est une primitive de f



$$\mathcal{Q} = \sum_{i=1, x_1=a}^{n, x_n=b} f(x_i)dx \xrightarrow{dx \rightarrow 0} \int_a^b f(x)dx$$

$$dx = x_{i+1} - x_i \forall i$$



Théorème 1:

$$u \leq a \leq b \leq v$$

f continue sur $[u, v]$

m minimum de f sur $[u, v]$

M maximum de f sur $[u, v]$

$$\alpha) m(b - a) \leq \int_a^b f(x)dx \leq M(b - a)$$

$$\beta) a \leq c \leq b \quad \int_a^c f(x)dx + \int_c^b f(x)dx = \int_a^b f(x)dx$$

Calculer une intégrale c'est trouver une nombre

Théorème 2 : linéarité

Soient f et g continues sur $[u, v]$, $a, b \in [u, v]$, $\alpha, \beta \in \mathbb{R}$

$$\int_a^b (\alpha f + \beta g)(x) dx = \alpha \int_a^b f(x) dx + \beta \int_a^b g(x) dx$$

Théorème 3 : théorème de la moyenne

Si f est continue sur $[u, v]$, si $a, b \in [u, v]$, avec $a < b$

alors $\exists c \in]a, b[$ tel que :

$$\int_a^b f(x) dx = (b - a)f(c)$$

$$\int_a^b f(x)dx = (b-a)f(c)$$

en effet :
$$\int_a^b f(x)dx = F(b) - F(a)$$

Or, d'après le théorème des accroissements finis (admis),

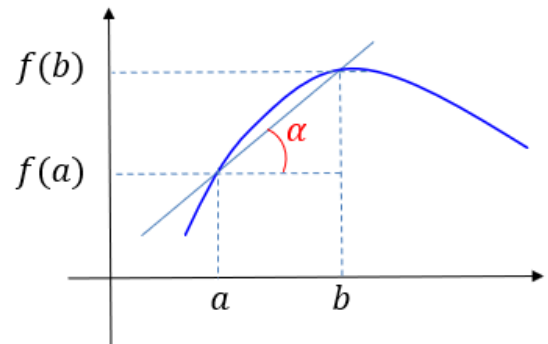
si F est continue et dérivable sur $[a, b]$ alors $\exists c \in]a, b[$ tel que :

$$F(b) - F(a) = (b-a)F'(c)$$

$$\frac{F(b) - F(a)}{b-a} = F'(c)$$

$$F'(c) = f(c)$$

$$f(c) = \frac{1}{b-a} \int_a^b f(x)dx$$



$f(c)$ est la valeur moyenne de la fonction f sur l'intervalle $[a, b]$

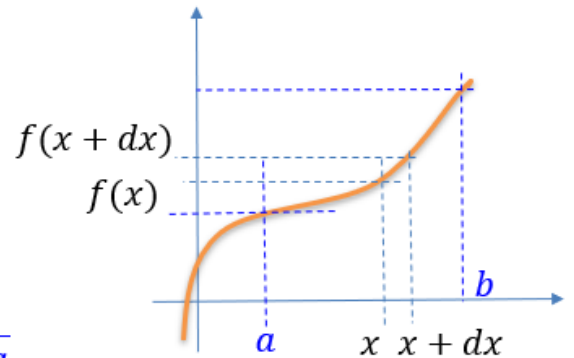
En physique on calcul souvent la moyenne, notée \overline{f} d'une fonction f à partir de la probabilité de chacune des valeurs que peut prendre cette fonction

L'intégrale de la valeur moyenne peut s'écrire en faisant apparaitre la probabilité que la fonction f prenne sur $[a, b]$ une valeur comprise entre $f(x)$ et $f(x + dx)$

Cette probabilité vaut :

$$d\mathcal{P}(f) = \frac{dx}{b-a}$$

$$\overline{f} = \frac{1}{b-a} \int_a^b f(x) dx = \int_a^b f(x) \frac{dx}{b-a}$$



Cette relation se généralise en :

$$\overline{f} = \int_a^b f(x) d\mathcal{P}(f)$$

3) Intégrales multiples

Fonction à une variable, x

$$I(x) = \int_{a_x}^{b_x} f(x) dx$$

Fonction à deux variables, x, y

$$I(x, y) = \iint_{a_x a_y}^{b_x b_y} f(x, y) dx dy$$

En physique on exprimera généralement les fonctions décrivant des grandeurs pertinentes en utilisant des variables explicites, donc indépendantes. Dans la plupart

des cas on pourra donc exprimer la fonction f sous la forme d'un produits de fonctions à une variable :

$$f(x, y) = g(x)h(y)$$

D'où il vient :

$$I(x, y) = \iint_{a_x a_y}^{b_x b_y} f(x, y) dx dy = \int_{a_x}^{b_x} g(x) dx \int_{a_y}^{b_y} h(y) dy$$

De même pour une fonction à trois variables x, y, z :

$$f(x, y, z) = g(x)h(y)p(z)$$

Et :

$$I(x, y, z) = \iiint_{a_x a_y a_z}^{b_x b_y b_z} f(x, y, z) dx dy dz = \int_{a_x}^{b_x} g(x) dx \int_{a_y}^{b_y} h(y) dy \int_{a_z}^{b_z} p(z) dz$$

Changement de variables

Le calcul d'un intégrale peut se révéler plus simple dans certains systèmes de coordonnées, par exemple à deux dimensions, plus simple en coordonnées polaires (ρ, θ) qu'en coordonnées cartésiennes (x, y) , ou à trois dimensions, plus simple en coordonnées sphériques (ρ, θ, φ) qu'en coordonnées cartésiennes (x, y, z) . Il convient alors de transformer la grandeur concernée en l'écrivant en fonction des nouvelles coordonnées. On effectue ce qui est appelé « changement de variables ». Les conséquences sur un calcul d'intégrale s'écrivent alors comme indiqué ci-dessous, et seront détaillées dans des exemples concrets au chapitre suivant.

Fonction à une variable, x

$$\int_{a_x}^{b_x} f(x) dx = \int_{a_\alpha}^{b_\alpha} f(\alpha) d\alpha$$

Fonction à deux variables, x, y

$$\iint_{a_x a_y}^{b_x b_y} f(x, y) dx dy = \iint_{a_\rho a_\theta}^{b_\rho b_\theta} f(\rho, \theta) d\rho d\theta$$

Fonction à trois variables, x, y, z

$$\iiint_{a_x a_y a_z}^{b_x b_y b_z} f(x, y, z) dx dy dz = \iiint_{a_\rho a_\theta a_\varphi}^{b_\rho b_\theta b_\varphi} f(\rho, \theta, \varphi) d\rho d\theta d\varphi$$

II. ELEMENTS DE THEORIE CINETIQUE DES GAZ

La thermodynamique est la science de la chaleur et du travail. Cette dénomination est issue des deux mots grecs *thermon* et *dynamis* (chaleur et puissance). Elle décrit le monde en utilisant des paramètres globaux comme la température, la pression, le volume, la composition chimique, mais notre intuition nous porte plus facilement vers des raisonnements où apparaissent des objets individuels. Afin de lui permettre de se développer nous allons commencer ce cours en prenant en considération de qui se passe au niveau des objet individuels qui sont mis en jeu dans les problèmes que nous aurons à traiter : les atomes et les molécules.

I. Rappels mathématiques : quelques intégrales

Nous allons calculer les intégrales du type suivant :

$$J_n(\alpha) = \int_0^{+\infty} v^n e^{-\alpha v^2} dv$$

Pour cela nous évaluerons d'abord $J_0(\alpha)$ et $J_1(\alpha)$

$$J_0(\alpha) = \int_0^{+\infty} e^{-\alpha v^2} dv$$

$$[J_0(\alpha)]^2 = \int_0^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx \int_0^{+\infty} e^{-\alpha y^2} dy = \iint_0^{+\infty} e^{-\alpha(x^2+y^2)} dx dy$$

D'où en variables polaires :

$$[J_0(\alpha)]^2 = \iint_{0,0}^{\frac{\pi}{2},+\infty} \rho e^{-\alpha\rho^2} d\rho d\varphi = \int_0^{\pi/2} d\varphi \int_0^{+\infty} \rho e^{-\alpha\rho^2} d\rho = \frac{\pi}{2} J_1(\alpha)$$

Nous allons donc d'abord calculer $J_1(\alpha)$

Posons $\alpha\rho^2 = u$

d'où : $2\alpha\rho d\rho = du$

Et :

$$J_1(\alpha) = \frac{1}{2\alpha} \int_0^{+\infty} e^{-u} du = \frac{1}{2\alpha}$$

finalement : $J_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-1/2}$ et $J_1 = \frac{\alpha^{-1}}{2}$

Par ailleurs en dérivant J_n par rapport à α on obtient :

$$\frac{\partial J_n}{\partial \alpha} = - \int_0^{+\infty} v^{n+2} e^{-\alpha v^2} dv = -J_{n+2}$$

Qui est une relation de récurrence permettant de calculer tous les J_n dès que l'on dispose de J_0 et J_1

Donc : $J_2(\alpha) = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \alpha^{-3/2}$ $J_3(\alpha) = \frac{\alpha^{-2}}{2}$

$J_4(\alpha) = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \alpha^{-5/2}$ $J_5(\alpha) = \alpha^{-3}$

Par ailleurs, pour n pair :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} v^n e^{-av^2} dv = 2 \int_0^{+\infty} v^n e^{-av^2} dv$$

pour n impair :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} v^n e^{-av^2} dv = 0$$

$$N = 6,02 \cdot 10^{23}$$

II. Le gaz parfait – Hypothèse fondamentale

Le gaz parfait : on considère un système de particules de dimensions très faibles par rapport à leurs distances mutuelles moyennes. Ces particules sont supposées sans interaction, excepté les chocs élastiques entre elles.

Remarque : cette image est une simplification de la réalité puisque chaque particule crée un champ électrique qui induit des interactions entre elle et les autres particules.

Hypothèse fondamentale : le chaos moléculaire

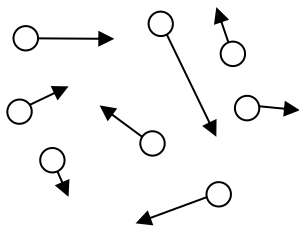
- On néglige les forces d'interaction entre les particules
- On leur applique la loi des chocs élastiques (conservation de l'impulsion et de l'énergie lors des chocs).
- Le mouvement de ces particules est régi par la mécanique classique.

Les trajectoires sont donc rectilignes et uniformes car il n'y a pas de force (les interactions ne se manifestent qu'au moment des chocs).

Connaissant le mouvement de chaque particule on pourrait penser pouvoir déduire les propriétés macroscopiques du gaz. Ceci est impossible pratiquement à cause du très grand nombre de variables nécessaires pour décrire le système (3 coordonnées d'espace et 3 coordonnées de vitesse par particule qui sont d'un nombre de l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro). De plus c'est inutile car si l'on considère une masse donnée de gaz, ce gaz présente des propriétés qui sont indépendantes des positions initiales des particules.

En outre un gaz occupe tout le volume qui lui est offert (résultat non trivial).

Nous allons faire une étude statistique des gaz (ce n'est pas de la physique statistique, qui considère des états quantiques ; donc plus précise la physique statistique permet de retrouver les résultats de la théorie cinétique, la réciproque quant à elle est fautive).



On considère des mouvements chaotiques ininterrompus. Vitesses et positions sont alors des grandeurs aléatoires. Ceci définit le chaos moléculaire. C'est l'énergie moyenne des particules qui nous intéresse.

Nous nous servons de la mécanique classique, donc la vitesse est considérée comme une variable « continue ». Par conséquent la probabilité pour qu'une particule ait une vitesse donnée est nulle.

On définit la probabilité pour que la vitesse soit égale à v à dv près par :

$$d\mathcal{P}(v) = \text{Proba}(v \leq V \leq v + dv)$$

A trois dimensions et sur un axe on écrira :

$$d\mathcal{P}(v_x) = \text{Proba}(v_x \leq V_x \leq v_x + dv_x)$$

Distribution des vitesses dite « de Maxwell » :

On exprime la probabilité d'observer la vitesse v à dv près comme proportionnelle à dv en introduisant la densité de probabilité $\mathcal{P}(v)$:

$$d\mathcal{P}(v) = \mathcal{P}(v)dv$$

A trois dimensions on écrira :

$$d\mathcal{P}(\vec{v}) = F(v_x)dv_x \cdot F(v_y)dv_y \cdot F(v_z)dv_z$$

$d\mathcal{P}(\vec{v})$ est la probabilité que le vecteur \vec{v} pointe dans l'élément de volume $dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$

La densité de probabilité ne dépend que du module de la vitesse.

Chaque particule est mobile mais le fluide est globalement immobile.

Donc \vec{v} est une fonction aléatoire.

On en déduit que la densité de probabilité se met sous la forme ci-dessous :

$$F(v_x)F(v_y)F(v_z) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) \quad (1)$$

Quelle est la forme que doit avoir f ?

Faisant $v_x = v_y = v_z = 0$ on obtient :

$$F(0)^3 = f(0) \quad (2)$$

Faisant $v_y = v_z = 0$ dans l'équation (1) on obtient :

$$F(v_x) = f(v_x^2)/F(0)^2 \quad (3)$$

Faisant seulement $v_z = 0$ dans (1) on obtient :

$$F(v_x)F(v_y) = f(v_x^2 + v_y^2)/F(0) \quad (4)$$

Soit d'après (3) et (4) :

$$\frac{f(v_x^2) f(v_y^2)}{F(0)^2 F(0)^2} = F(v_x)F(v_y) = \frac{f(v_x^2 + v_y^2)}{F(0)}$$

soit :

$$\frac{f(v_x^2) f(v_y^2)}{F(0)^3 F(0)^3} = \frac{f(v_x^2 + v_y^2)}{F(0)^3}$$

Posons alors :

$$\frac{f(v_x^2)}{f(0)} = \frac{f(v_x^2)}{F(0)^3} = \psi(v_x)$$

$$\text{Et} \quad v_x^2 = X \quad v_y^2 = Y \quad v_z^2 = Z$$

$$\text{Il vient : } \psi(0) = 1 \quad \text{et} \quad \psi(X + Y) = \psi(X)\psi(Y)$$

Posons $\ln \psi(X) = \phi(X)$, nous obtenons :

$$\phi(0) = 0 \quad \text{et} \quad \phi(X + Y) = \phi(X) + \phi(Y)$$

En supposant Y constant et en faisant varier X on peut écrire :

$$\frac{\partial \phi(X + Y)}{\partial X} = \frac{\partial \phi(X)}{\partial X}$$

Une variation quelconque de l'argument X ne modifie pas $\frac{\partial \phi}{\partial X}$ et on peut donc écrire :

$$\frac{\partial \phi(X)}{\partial X} = \text{Cte} = a$$

$$\text{Avec} \quad \phi(0) = 0 \quad \text{soit} \quad \phi(X) = aX$$

$$\text{Donc : } \psi(X) = e^{aX} \quad ; \quad f(v_x^2) = f(0)e^{av_x^2} = Ae^{av_x^2}$$

$$f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = Ae^{a(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

Posons $a = -\frac{m}{2\Theta}$, il vient alors :

$$f(v_x^2) = Ae^{-\frac{m}{2\Theta}v_x^2}$$

Dans l'exponentielle il apparaît ainsi un terme d'énergie cinétique

Il apparaît maintenant que la probabilité qu'une particule ait la vitesse v_x à dv_x près est :

$$d\mathcal{P}(v_x) = Ae^{-\frac{m}{2\Theta}v_x^2} dv_x$$

Où la constante d'intégration A doit satisfaire la condition de normalisation

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\mathcal{P} = 1$$

Il vient alors :

$$1 = A2J_0 = \sqrt{\pi}A \left(\frac{2\Theta}{m}\right)^{1/2}$$

D'où

$$A = \left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{1/2}$$

Et

$$d\mathcal{P}(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{1/2} e^{-\frac{m}{2\Theta}v_x^2} dv_x$$

$$d\mathcal{P}(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\Theta}v^2} dv_x dv_y dv_z$$

$d\mathcal{P}(\vec{v})$ représente la probabilité que la première coordonnée de coordonnée la vitesse \vec{v} soit comprise entre v_x et $v_x + dv_x$, la deuxième entre v_y et $v_y + dv_y$, la troisième entre v_z et $v_z + dv_z$. Donc $d\mathcal{P}(\vec{v})$ représente la probabilité pour que le vecteur \vec{v} , dans l'espace des vitesses, dit « espace de phases », pointe dans le petit élément de volume parallélépipédique centré sur le point de coordonnées (v_x, v_y, v_z) et d'arrêtes dv_x, dv_y, dv_z . Or on ne s'intéresse pas à la direction de

chaque particule. En effet, ce qui nous intéresse ce sont les énergies, donc c'est l'énergie des particules, qui s'écrit pour chacune d'elles $\frac{1}{2}mv^2$. L'énergie d'une particule ne dépend pas de sa direction de déplacement. En conséquence on considèrera la probabilité que le vecteur vitesse pointe dans l'espace des phases entre les deux sphères de rayon v et $v + dv$, évènement dont la probabilité est (avec passage en coordonnées sphériques ici notées (v, σ, φ)) :

$$d\mathcal{P}(v) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\Theta}v^2} v^2 \sin\theta \, d\theta d\varphi dv$$

$$d\mathcal{P}(v) = \left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\Theta}v^2} v^2 dv \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta$$

$$d\mathcal{P}(v) = \left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\Theta}v^2} v^2 dv \times 2\pi \times 2$$

Finalement la probabilité qu'une particule ait une vitesse de module compris entre v et $v + dv$ est :

$$d\mathcal{P}(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\Theta}v^2} dv$$

Ceci est la loi de Maxwell de répartition des vitesses

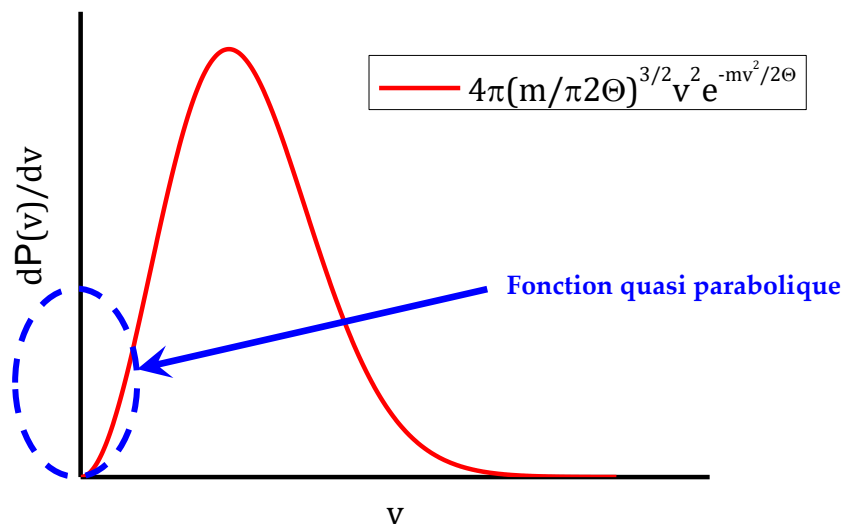
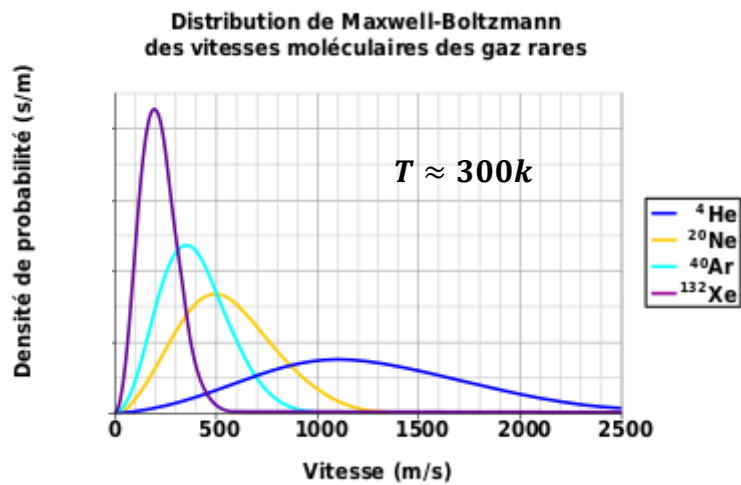


Figure 1 : distribution des probabilités du module des vitesses



III. Définition des vitesses caractéristiques

Vitesse la plus probable : v_{pp}

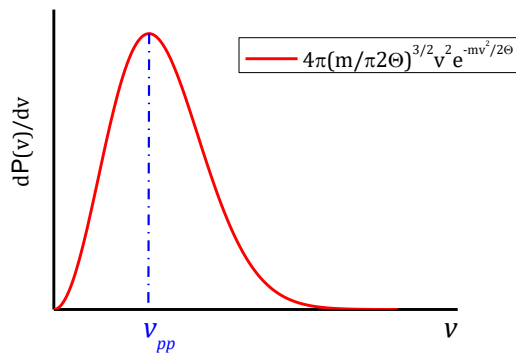


Figure 2 : Positionnement de la vitesse la plus probable sur la distribution des probabilités du module des vitesses

$$d\left(v^2 e^{-\frac{m}{2\theta}v^2}\right) = 0$$

D'où

$$2v e^{-\frac{m}{2\theta}v^2} - 2\frac{m}{2\theta} v^3 e^{-\frac{m}{2\theta}v^2} = 0$$

Soit :

$$v_{pp} = \sqrt{\frac{2\Theta}{m}}$$

Vitesse moyenne : \bar{v}

$$\bar{v} = \int_0^{+\infty} v d\mathcal{P}(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v^3 e^{-\frac{m}{2\Theta}v^2} dv$$
$$\bar{v} = \left(\frac{m}{\Theta}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{2\Theta}{m}\right)^2$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8\Theta}{\pi m}}$$

Vitesse quadratique moyenne : $\sqrt{\overline{v^2}} = v_{qm}$

$$v_{qm}^2 = \int_0^{+\infty} v^2 d\mathcal{P}(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v^4 e^{-\frac{m}{2\Theta}v^2} dv$$
$$v_{qm}^2 = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{3}{4} \left(\frac{2\Theta}{m}\right)^{5/2} = 3 \frac{\Theta}{m}$$

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3\Theta}{m}}$$

Energie du gaz :

Soit un gaz constitué de N atomes (resp. molécules) contenu dans une enceinte fermée. Chaque atome (resp. molécule) se déplace avec à la vitesse v avec la probabilité $d\mathcal{P}(v)$. Il contribue donc pour une valeur u à l'énergie de ce gaz, dont nous admettrons ici et démontrerons plus loin qu'il s'agit de l'énergie interne U .

Cette énergie due à un atome peut donc être calculée de la façon suivante :

$$u = \int_0^{+\infty} \frac{1}{2} m v^2 dP(v)$$

Soit pour tout le gaz $U = Nu$

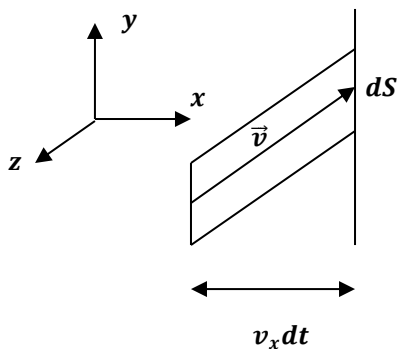
$$U = \frac{1}{2} N m v_{qm}^2$$

$$U = \frac{3}{2} N \Theta$$

IV. Définitions de Pression et Température

Nous allons faire intervenir la notion de choc contre une paroi.

Justification : nous sommes en présence de molécules en mouvement ininterrompu, il y a des chocs contre les parois et (suivant le principe d'action-réaction) les molécules possédant une impulsion avant le choc rebondissent. Par conséquent la quantité de mouvement se trouve modifiée et il y a une impulsion sur la paroi, c'est-à-dire une pression.



1) Fréquence des chocs sur la paroi :

- Considérons les molécules qui ont une vitesse définie en module et direction
- le nombre de leurs chocs pendant le temps dt sur l'élément de surface dS est :

$$dn_{\vec{v}} dS dt v_x$$

Où $dn_{\vec{v}}$ est le nombre de molécules ayant une vitesse \vec{v} (à $d\vec{v}$ près) par unité de volume

- Soit n^* le nombre total de molécules par unité de volume

- La probabilité qu'une molécule ait la vitesse \vec{v} (à $d\vec{v}$ près) est :

$$d\mathcal{P}(\vec{v}) = \frac{dn_{\vec{v}}}{n^*}$$

- La fréquence des chocs dus aux molécules de vitesse \vec{v} (à $d\vec{v}$ près) rapportée à l'unité de surface est :

$$df_{\vec{v}} = dn_{\vec{v}} v_x = n^* v_x d\mathcal{P}(v_x) d\mathcal{P}(v_y) d\mathcal{P}(v_z)$$

Avec, comme nous l'avons vu ci-dessus :

$$d\mathcal{P}(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{1/2} e^{-\frac{m}{2\Theta}v_x^2} dv_x$$

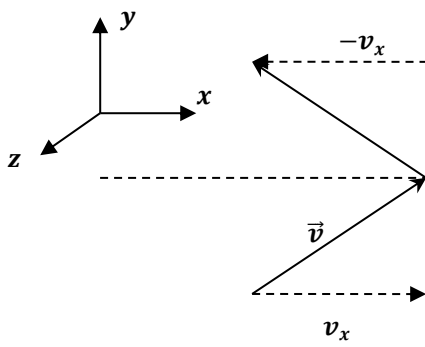
D'où il vient l'expression de la fréquence des chocs rapportée à l'unité de surface, toutes molécules et vitesses comprises :

$$f = n^* \underbrace{\int_0^{+\infty} v_x d\mathcal{P}(v_x)} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} d\mathcal{P}(v_y)} \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} d\mathcal{P}(v_z)}$$

$$f = n^* \left(\frac{\Theta}{2\pi m}\right)^{1/2} \cdot 1 \cdot 1$$

Finalement : $f = n^* \frac{\bar{v}}{4}$

2) Pression sur une paroi



Une molécule possédant une quantité de mouvement dont la projection est p_x selon Ox rebondit avec la quantité de mouvement $-p_x$

La variation de la quantité de mouvement à cette occasion est donc : $d(p) = 2p_x$

La variation de l'impulsion sur l'élément de parois de surface ds pendant le temps dt due aux molécules de vitesse \vec{v} (à $d\vec{v}$ près) est donc :

$$dp = 2p_x dn_{\bar{v}} v_x dS dt$$

La contribution correspondante dP à la pression est :

$$dP = \frac{1}{dS} \frac{dp}{dt}$$

$$dP = 2p_x dn_{\bar{v}} v_x$$

Soit :

$$dP = 2mv_x^2 dn_{\bar{v}} = 2mv_x^2 n^* dP(v_x)$$

Et :

$$P = \int_0^{+\infty} 2mv_x^2 n^* \left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{1/2} e^{-\frac{m}{2\Theta}v_x^2} dv_x$$

$$P = 2mn^* \left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{1/2} \int_0^{+\infty} v_x^2 e^{-\frac{m}{2\Theta}v_x^2} dv_x$$

Or

$$J_2(\alpha) = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \alpha^{-3/2}$$

Soit :

$$J_2\left(\frac{m}{2\Theta}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{m}{2\Theta}\right)^{-3/2}$$

Donc :

$$P = 2mn^* \left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{1/2} \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{m}{2\Theta}\right)^{-3/2}$$

$$P = 2mn^* \frac{\sqrt{\pi}}{4} \left(\frac{2\pi\Theta}{m}\right)^{-1/2} \left(\frac{2\Theta}{m}\right)^{3/2}$$

$$P = 2mn^* \frac{\sqrt{\pi}}{4} (2\pi)^{-1/2} 2^{3/2} \left(\frac{\Theta}{m}\right)^{-1/2} \left(\frac{\Theta}{m}\right)^{3/2}$$

D'où :

$$P = n^* \Theta$$

Dans l'équation de Maxwell Θ pouvait dépendre de la température. Elle y apparaît ici comme proportionnelle.

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

$$P = \frac{N_A}{V} \theta \quad \text{pour 1 mole}$$

Or Θ étant proportionnelle à la température on écrira $\Theta = k_B T$

a) Conséquence sur les vitesses

$$v_{pp} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad v_{qm} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

La température T, dite température absolue, apparaît donc comme une mesure des vitesses des atomes ou molécules des gaz parfaits. Celles-ci dépendent aussi de la masse des atomes ou molécules, donc de la nature chimique des gaz.

b) Conséquence sur la pression

Il s'en suit que :
$$P = \frac{N_A}{V} \theta = \frac{N_A}{V} k_B T$$

Or la loi des gaz parfaits donne $P = \frac{R}{V} T$ pour une mole

D'où il vient : $N_A k_B = R$ constante dite des gaz parfaits

Et $k_B = \frac{R}{N_A} = \mathbf{k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}}$ est appelée constante de Boltzmann

θ est la température cinétique

Revenons à :
$$P = n \cdot \theta$$

Soit :
$$P = n \cdot \frac{m}{3} v_{qm}^2 = \frac{2}{3} n \cdot \bar{\epsilon}_c$$

Où $\bar{\epsilon}_c$ représente l'énergie cinétique moyenne pour des molécules non relativistes.

Or $\bar{\epsilon}_c$ est aussi l'énergie interne, d'où il vient :

$$\bar{\epsilon}_c = \bar{u} = \frac{3}{2} \theta$$

Qui est l'énergie d'agitation thermique moyenne pour une molécule.

Quelques autres conséquences :

➤ pour $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ (nombre d'Avogadro) molécules on écrira :

$$U = \frac{3}{2} N_A \theta = \frac{3}{2} N_A k_B T = \frac{3}{2} RT$$

et

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R \quad \text{pour une mole.}$$

- C_v est appelée capacité thermique molaire à volume constant
- T apparaît ici comme proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne des molécules. Ce peut-être une méthode pour définir la température cinétique Θ
 - Les vitesses caractéristiques sont proportionnelles à $\sqrt{\Theta}$ et dépendent de la masse, donc de la nature chimique de la molécule.
 - La température absolue T est aussi une mesure de la vitesse moyenne des molécules
 - Pour des molécules diatomiques (leurs mouvements de rotation n'a pas de contribution à la pression) voici quelques exemples :

	T = 273 K	T = 6 000 K
$v_{qm}(H_2)$	1846 m/s	8653 m/s
$v_{qm}(O_2)$	462 m/s	2163 m/s

Comparons ces valeurs à celles des vitesses de libération des différentes planètes du système solaire :

planètes	Vitesse de libération	commentaire
La Lune	2 375 m/s	Pas d'atmosphère
Mercure	2 375 m/s	Pas d'atmosphère
Mars	3 250 m/s	Pas d'atmosphère
La Terre	11 200 m/s	Possède une atmosphère
Vénus	11 000 m/s	Possède une atmosphère

On comprend grâce au simple petit modèle de la théorie cinétique des gaz que la température a été très élevée à un moment de l'histoire des toutes ces planètes, conférant aux gaz des vitesses supérieures aux vitesses d'évasion de plusieurs d'entre elles, qui ont alors perdu leur atmosphère.

Loi de Dalton :

La pression totale dans une enceinte contenant un mélange de gaz est égale à la somme des pression partielles de chacun des gaz :

$$P = n^* \Theta = \Theta \sum_i n_i^* = \sum_i P_i$$

Principe d'équipartition :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = \frac{3}{2} \Theta = \frac{3}{2} k_B T$$

L'énergie cinétique a donc une contribution de $\frac{1}{2} k_B T$ par degré de liberté
Ainsi pour un gaz monoatomique (3 degrés de liberté de translation) on a :

$$C_v = \frac{3}{2} R$$

Pour un gaz diatomique, avec deux degrés de liberté supplémentaires de rotation on a :

$$C_v = \frac{5}{2} R$$

Pour un gaz dont les molécules sont constituées de plus de 2 atomes il y a un angle de rotation supplémentaire, donc :

$$C_v = 3R$$

« On peut rire, soit, mais on conviendra que l'image que je viens de développer est acceptable, qu'elle ne contient aucune contradiction en elle-même ».

Ludwig Boltzmann,
Leçons sur la théorie des gaz¹

¹ Boltzmann publie sa théorie cinétique des gaz dans un article de 1866, alors que l'hypothèse atomique qui lui est nécessaire fait l'objet d'une très sérieuse polémique et que l'existence des atomes n'est en rien prouvée.

III. INTRODUCTION A LA THERMO-DYNAMIQUE

Pression, volume, composition chimique, température et quantité de chaleur constituent les paramètres physicochimiques classiques en termes desquels les propriétés les plus générales des systèmes matériels peuvent être définies.

La thermodynamique est la science des variations corrélées de ces propriétés. (...)

A l'évidence la description de l'Univers donnée par ces grandeurs ignore de nombreuses réalités. La thermodynamique n'en est pas moins la mère de toutes les machines de toute notre chimie, médecine, pharmacologie.

Comment ne pas voir ici le témoignage de la créativité humaine, de la puissance de la pensée symbolique qui crée un monde à la fois "appauvri, simplifié, mais aussi intensifié, magnifié?"

Ilya Prigogine (Prix Nobel de Chimie 1977)
Université Libre de Bruxelles

I. Thermodynamique : aspects historiques

Cette science se développe au XIX^{ème} après de longues décennies de murissement. Son nom de baptême est le fruit de multiple contributions et réflexions cohérentes

1. Le mot vient du grec « *thermos* » chaud
2. L'apparition du mot « thermodynamique » coïncide en fait avec les travaux de **Rudolf Clausius** (1822-1888) sur une « Mechanische Wärme Theorie » (1865), de **William Thomson** (Lord Kelvin of Largs, [William Thomson](#) (1824-1907), le 1^{er} baron Kelvin, physicien et mathématicien britannique) et d'autres peu

après les travaux sur la chaleur de **Benjamin Thomson**, de **Joseph Fourier** (Auxerre 1768-Paris 1830 ; Théorie analytique de la chaleur – 1822), de **Sadi Carnot** (Paris, 1796-1832, Réflexion sur la force motrice du feu – 1824)

3. Emprunté à l'anglais « *Thermodynamics* » employé par **William Thomson** en 1849. Il désigne des relations entre l'énergie thermique et l'énergie mécanique.

4. Science née au XIX^{ème} siècle au cours duquel elle s'est développée et a pris son épanouissement au XX^{ème} siècle.

Mot forgé par **James Prescott Joule** (1818-1889) en 1858 pour désigner la science des relations entre la chaleur et la puissance. Bien entendu, phénomène classique en histoire des sciences, son objet n'a pas tardé à s'étendre et la thermodynamique désigne aujourd'hui la science de toutes les transformations de l'énergie et de la matière.

Il est commode de la séparer en deux branches :

- La thermodynamique de l'équilibre : macroscopique et microscopique (classique et statistique)
- La thermodynamique des processus irréversibles : linéaire et non linéaire (voir dictionnaire de la thermodynamique)

5. La thermodynamique embrasse l'étude des toutes les transformations qui s'accomplissent à notre échelle (phénomènes macroscopiques) c'est-à-dire aussi bien les changements d'état physico-chimiques, que les changements de positions, seuls envisagés par la mécanique. Elle concerne à la fois les systèmes dits « **ouverts** » parce qu'ils peuvent échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur, les systèmes « **fermés** », qui n'échangent que de l'énergie, et les systèmes « **isolés** », qui n'échangent ni matière, ni énergie. Il s'en suit la nécessité de définir différents types de parois (adiabatiques, diathermes ou diathermanes).

II. Systèmes thermodynamiques

C'est la partie de l'univers qui nous intéresse.

Un système thermodynamique est un ensemble formé d'un grand nombre de particules – nous parlerons donc en termes de moles – que l'on distingue de son environnement. Ce dernier constitue le « **milieu extérieur** ».

Le système doit toujours être défini avec précision, par exemple :
 Un récipient constitué par deux compartiments pouvant être mis en communication. Initialement le premier compartiment contient N moles de gaz, le second est vide. On peut choisir d'étudier le système thermodynamique constitué des N moles de gaz présentes dans le premier compartiment (dans ce cas le nombre de moles varie au cours d'une détente).

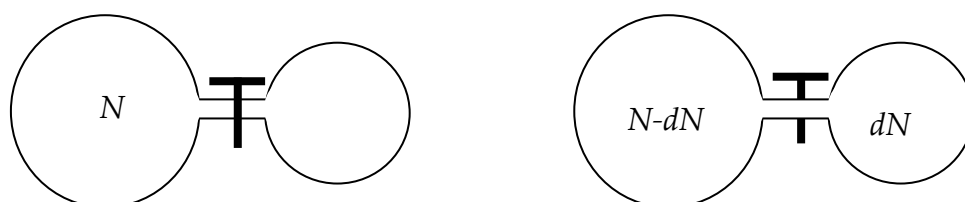


Figure 1 : détente de Joule ou Joule Gay-Lussac

Un gaz est renfermé dans un ballon. On peut considérer soit les seules moles de gaz contenues dans l'enveloppe, soit les moles de gaz plus l'enveloppe.

On considère différents types de systèmes selon la nature des parois qui les séparent du milieu extérieur. La nature de ces parois conditionne le type d'échange qui peut avoir lieu entre le système et son environnement.

Système\transport	matière	Energie (chaleur)	Energie (travail)
ouvert	oui	oui	oui
fermé	non	oui	oui
Isolé (en général)	non	non	non
Isolé thermiquement (parois adiabatiques et déformables)	non	non	oui
Isolé mécaniquement (parois diathermes et indéformables)	non	oui	non

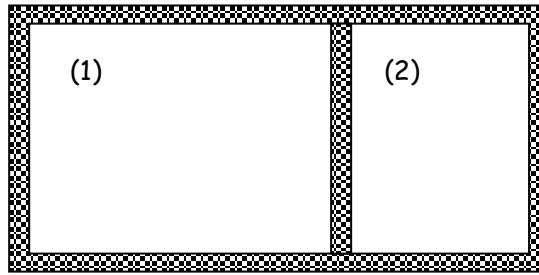


Figure 2 : le remplissage  représente une imperméabilité à l'énergie et a la matière (aux particules)

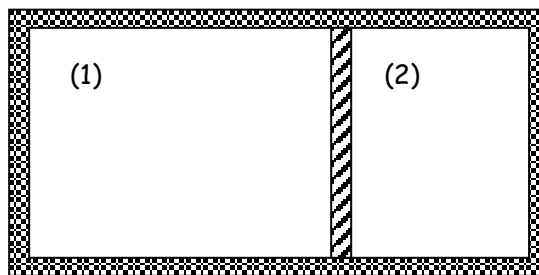



Figure 3 : le remplissage  représente une imperméabilité a la matière seulement (aux particules), la paroi séparant les deux compartiments laisse cette fois passer la chaleur (mais pas le travail si la paroi est immobile).

III. La description des systèmes, grandeurs et variables

Dans le cadre de la thermodynamique dite « classique » les systèmes matériels sont toujours considérés dans un état donné (thermodynamique de l'équilibre), caractérisés par les valeurs d'un certain nombre de grandeurs et de paramètres (variables) : $P, V, T, n, U, H, F, G, S, \dots$

Ces grandeurs qui caractérisent l'état d'un système ($P, V, T, n, U, H, F, G, S, \dots$) sont appelées **grandeurs d'état**.

Les systèmes évoluent et changent d'état par échanges de matière ou d'énergie avec l'extérieur.

Toute fonction mathématique ne peut représenter une grandeur d'état (nous y reviendrons plus loin). On doit pouvoir notamment définir leurs variations ; par

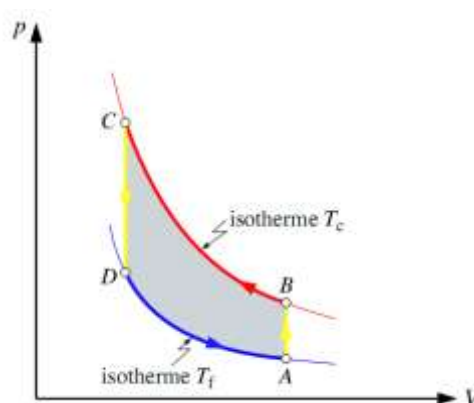
exemple ΔU ou dU , cette dernière représentant une variation infinitésimale, c'est-à-dire mathématiquement : une différentielle. Une variation ΔU de U se calculera par l'intégration au sens mathématique du terme de dU . Ainsi on écrira :

$$\Delta U = \int_{\text{état 1}}^{\text{état 2}} dU$$

On pourra mener ce calcul par différentes méthodes, qui correspondent dans la réalité physique à différents chemins suivis dans l'espace des variables (pression, température, volume...), c'est-à-dire à différentes transformations menant du même état initial i au même état final f . On dira que la variation d'une grandeur d'état ne dépend que de l'état initial et de l'état final, c'est-à-dire que sa valeur ne s'exprimera qu'en fonction des valeurs des caractéristiques de l'état initial et de l'état final.

La physique s'intéressera particulièrement aux cycles de transformations (dont un exemple est donné par l'illustration ci-dessous), c'est-à-dire à des expériences dans lesquelles le système subit une suite de plusieurs transformations différentes, au terme desquelles le système revient dans son état initial : l'état initial i et l'état final f sont identiques. Dans ce cas la variation d'une grandeur d'état est nulle. Ainsi on écrira :

$$\Delta U = \int_A^B dU + \int_B^C dU + \int_C^D dU + \int_D^A dU = \int_{\text{état A}}^{\text{état A}} dU = \oint dU = 0$$



Exemple d'un cycle constitué d'une suite de quatre transformations : AB est une isochore (volume constant) CB une isotherme (température constant T_C), CD est une isochore (volume constant) DA une isotherme (température constant T_f)

L'énergie échangée au cours d'un changement d'état l'est sous la forme de travail ou de chaleur, qui ne sont pas définies lorsque le système est dans un état donné, à l'équilibre. Parler de leurs variations n'a donc aucun sens. On représentera donc les travaux W et quantités de chaleur Q échangés dans une transformation infinitésimale par d'autres symboles que ceux habituellement consacrés aux différentielles. Par exemple on choisira δQ et δW . A cet égard rappelons ici ce qu'écrivait Newton dans ses *Principia Mathematica* :

« ... Cette force ² réside uniquement dans l'action et ne reste plus dans le corps quand cette dernière est finie. Car le corps conserve tout état nouveau qu'il acquiert par sa *vis inertiae* seulement. Les forces imprimées peuvent avoir des origines diverses : la percussion, la pression ou une force centripète... »

Les variables : il y en a de deux types

- a. Les variables intensives : soit un système \mathfrak{S} à l'équilibre, les paramètres et variables qui le caractérisent ont des valeurs déterminées x_1, x_2, \dots, x_n . Soit une partie \mathfrak{S}' de \mathfrak{S} , considérée elle-même comme un système. Une partie des paramètres ci-dessus ont les mêmes valeurs pour \mathfrak{S} et pour \mathfrak{S}' . Exemple : T, P . Ce sont des variables intensives. Elles ne dépendent pas de la taille du système.
- b. Les variables extensives : dans l'exemple ci-dessus ce sont les variables qui ne prennent pas les mêmes valeurs pour \mathfrak{S} et \mathfrak{S}' . Elles dépendent de la taille du système. Exemple : n, V, G, H , etc

IV. Equation d'état

Les variables et grandeurs qui décrivent l'état d'un système ne sont pas indépendantes les unes des autres. Il existe une ou des relations analytiques entre elles, que l'on appelle équation d'état.

Dans la description d'un système on fait des choix pour privilégier certaines variables. On prendra souvent comme paramètres ou variables les grandeurs que l'on peut mesurer directement. Exemple : la pression P , le volume V , la

² Ici comprendre « le travail »

température. Elles serviront à exprimer d'autres grandeurs d'état (U, F, H, G, S) et les grandeurs de transfert (W, Q).

Exemple : P, V, T, n pour un gaz parfait on a : $PV = nRT$

D'une façon générale on a une équation que l'on écrira : $f(P, V, T) = 0$

Ou $f(x, y, z) = 0$ on en tire :

$$df = 0 = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} dz$$

On en déduit :

Avec $dx = 0$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} \left[\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}\right]^{-1}$$

Avec $dy = 0$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} \left[\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}\right]^{-1}$$

Avec $dz = 0$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}\right]^{-1}$$

Or on admettra sans peine que :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right]^{-1}$$

D'où il vient :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

Application : relation entre les coefficients thermoélastiques α, β, χ_T définis pour un système fermé :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{Coefficient de dilatation isobare}$$

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

Coefficient d'augmentation de pression isochore

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

Compressibilité isotherme

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -1$$

d'où :

$$\alpha = p\beta\chi_T$$

pour un gaz parfait on a : $\alpha = \beta = \frac{1}{T}$ et $\chi_T = \frac{1}{P}$

Retour aux grandeurs d'état : soit $G(x, y, z)$

Dire que G est une grandeur d'état est équivalent à dire que

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial G}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial G}{\partial z} \right)_{x,y} dz$$

est une différentielle totale exacte.

Ce qui est aussi équivalent à dire que G doit satisfaire le **critère de Cauchy** sur les dérivées croisées :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 G}{\partial y \partial x}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 G}{\partial z \partial x}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 G}{\partial z \partial y}$$

De plus dG étant une différentielle, elle est intégrable :

$$\Delta G (\text{état 1} \rightarrow \text{état 2}) = \int_{\text{état 1}}^{\text{état 2}} dG$$

Sauf dans des cas particuliers que l'on précisera toujours, on ne pourra pas écrire :

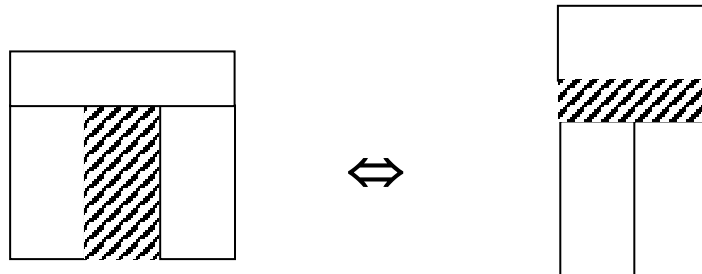
$$W = \int_{\text{état 1}}^{\text{état 2}} \delta W$$

ni :

$$Q = \int_{\text{état 1}}^{\text{état 2}} \delta Q$$

V. La température

Principe zéro de la thermodynamique :



« Deux corps mis en contact directement se mettent en équilibre thermique de la même manière que s'ils sont mis en contact par l'intermédiaire d'un 3^{ème} ».

Ce principe permet la mesure de la température. La température est une notion intuitive liée à celles de « chaud » et de « froid ». Une main plongée dans un liquide à 100°C, puis dans un autre à 0°C, fait très bien la différence, et de là naît la première idée d'échelle de température.

C'est au XVII^{ème} siècle que l'idée progresse avec le rapport établi entre « température » et dilatation des corps.

Le besoin de précision dans la mesure de la température amène à utiliser des « points fixes » pour caler la valeur de la température. Ceux-ci correspondent à des changements d'état de la matière, dans des « conditions standards ».

On admet ainsi que la glace, dans des conditions dites « normales » ($P = 1 \text{ atm}$) fond toujours à la même température, choisie comme « zéro ». De même on affecte la température de 100° à l'eau en ébullition sous la même pression. Une

interpolation linéaire entre ces deux points, faite grâce à la dilatation d'un liquide permet ainsi de définir **l'échelle** centigrade ou **Celsius** :

$1^\circ \equiv 1/100$ de l'intervalle de température entre 0°C et 100°C , mesuré par la dilatation d'un liquide égale à $1/100$ de la dilatation totale du même liquide entre 0 et 100°C .

Les indications de température données par des thermomètres contenant des liquides différents diffèrent cependant, et rendent impossible des mesures précises de température (la dilatation des corps n'est pas rigoureusement un phénomène linéaire en fonction de la température, et les coefficients qui caractérisent la dilatation des corps sont évidemment différents d'un corps à l'autre).

On ressent donc la nécessité de définir une nouvelle échelle de température.

Pour cela on introduit la notion de gaz parfait. Le gaz parfait est un modèle idéal de gaz où les molécules n'exercent aucune force entre elles : leur énergie potentielle d'interaction est nulle, leur seule énergie est l'énergie cinétique.

Considérons N molécules d'un gaz parfait, contenues dans un volume V où règne la pression P , **la température absolue** est définie par la relation :

$$T = \frac{PV}{Nk_B}$$

P est la pression exprimée en Pascals (N/M^2)

V est le volume exprimé en m^3

PV est en Joules

T est exprimée en Kelvins (K).

$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann

Soit $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ est le nombre d'Avogadro

On a : $PV_{\text{molaire}} = \mathcal{N}k_B T = RT$

$R = 8,314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits

Pour n moles on a : $PV = nRT$

Lien entre le modèle des gaz parfaits (GP) et des gaz réels

Du point de vue théorique la définition ci-dessus de la température est sans ambiguïté. Son intérêt est lié au fait que l'état du gaz parfait est l'état idéal limite vers lequel tendent tous les gaz réels lorsque leur densité molaire $\bar{n} = \frac{N}{V}$ tend vers zéro.

L'expérience ci-dessous permet d'établir ce fait et positionne le zéro absolu par rapport au point de fusion de la glace en équilibre avec l'eau et la vapeur d'eau (point triple).

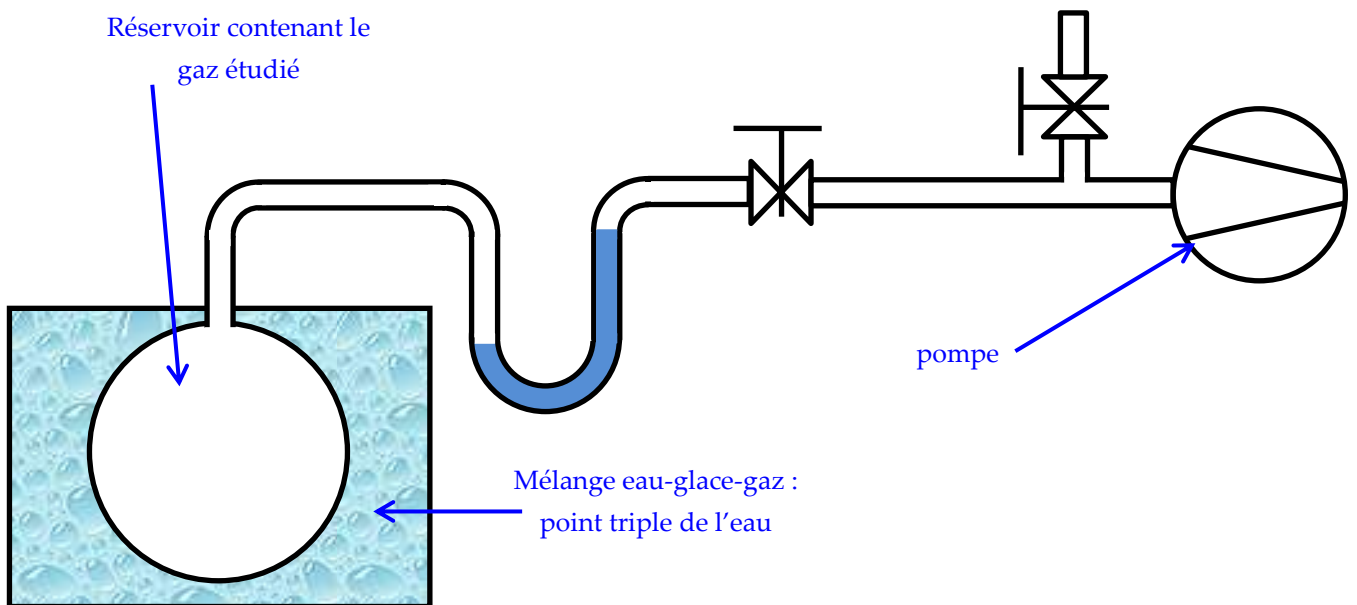


Figure 1 : dispositif permettant de mesurer le rapport $\frac{PV}{Nk_B}$ en fonction de la pression à une température donnée

En faisant varier la pression du gaz (grâce à une pompe) dont la température est maintenue à celle du point triple de l'eau, on peut tracer les variations de $\frac{PV}{Nk_B}$ en fonction de P pour différents gaz.

Le rapport $\left(\frac{PV}{Nk_B}\right)_{exp}$ est constant pour un gaz parfait. Les gaz réels rejoignent le comportement de celui-ci à la limite des faibles pressions.

Donc en $P = 0$ le rapport $\left(\frac{PV}{Nk_B}\right)_{exp}$ est le même pour tous les gaz, ce sera ici la température du point triple de l'eau, il vaut 273,16 K

$$T_{\text{point triple de l'eau}} = 273,16 \text{ K} = 0,01^\circ\text{C}$$

En fait le point triple de l'eau, équilibre entre les trois phases liquide, solide et gazeuse de l'eau se produit à la température de 273,16 K et la pression de 611 Pa. A la pression atmosphérique (10^5 Pa) la température de fusion de l'eau est de 273,15 K. Le Kelvin étant défini comme la centième partie de l'intervalle de température compris entre la température de fusion de l'eau et celle de son ébullition à pression atmosphérique, il s'ensuit que le zéro absolu des températures (0 K) se trouve à $-273,15^\circ\text{C}$.

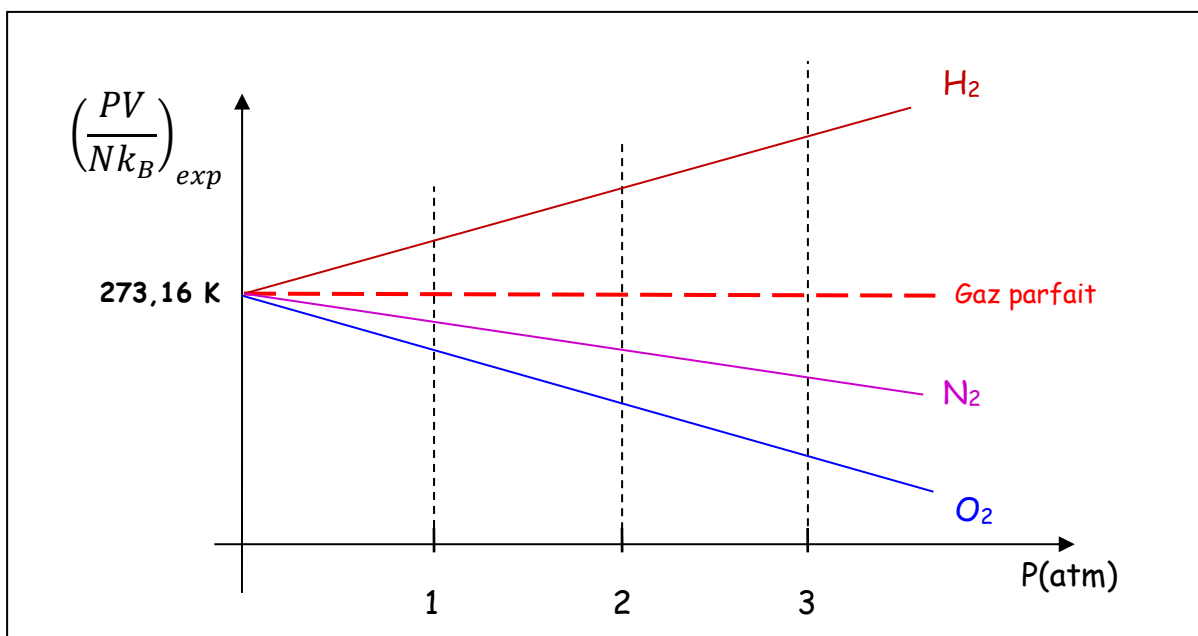


Figure 2 : rapport $\left(\frac{PV}{Nk_B}\right)_{exp}$ pour différents gaz. A la limite des faibles pressions leur comportement est identique à celui du gaz parfait

Remarque : les gaz réels sont presque des gaz parfaits car $\frac{PV}{Nk_B T} - 1 \cong 10^{-3}$ pour tous les gaz usuels.

VI. Equation d'état d'un corps pur

He, O₂, CH₄, Fe, ... sont des corps purs. Les corps purs sont constitués d'atomes ou de molécules stables. Ils peuvent se présenter sous différentes formes ou phases :

- Gaz
- Liquides
- Solides

A l'équilibre thermique et mécanique la pression d'un corps pur constitué de N atomes ou molécules, sous une seule phase, ne dépend que de 2 variables : le volume V occupé par les N molécules ou atomes et la température T . Il existe donc une relation entre V , T et P , c'est l'équation d'état :

$$\varphi(P, V, T) = 0$$

a) Gaz Parfait

$$PV = Nk_B T = n\mathcal{N}_A k_B T = nRT$$

$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann

$\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ est le nombre d'Avogadro

n est le nombre de moles

$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits

P est la pression exprimée en Pascals (Pa), $P = 1 \text{ atm} = 1,01325 \times 10^5 Pa$

b) Les gaz réels

Equation de Van der Waals (prix Nobel 1910)

$$\left(P + \frac{n^2}{V^2} a \right) (V - nb) = nRT$$

C'est une équation phénoménologique (écrite ici pour n moles) qui prend en compte l'effet des interactions entre les molécules (resp. les atomes) sur la pression et le volume. Ceci entraîne des corrections sur P et V , qui sont des caractéristiques des gaz.

a est le terme de cohésion b est le covolume

Pour un corps pur, les paramètres a et b sont calculés à partir des [pression et température critiques](#) (mesurables expérimentalement) selon :

Ainsi pour un corps pur :

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} ; b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

- [Eau](#) (H₂O) : $T_c = 374,15$ °C, $P_c = 22,12$ MPa (221,2 bars, environ 220 [atm](#))^{1,2,3}.
- [Méthane](#) (CH₄) : $T_c = -82,6$ °C⁴, $P_c = 4\,600$ kPa⁵.
- [Éthylène](#) (C₂H₄) : $T_c = 9,19$ °C⁴, $P_c = 5\,060$ kPa⁵.
- Dioxyde de carbone (CO₂) : $T_c = 31,3$ °C⁴, $P_c = 73\,866$ kPa

Exemple : CO₂ $a \cong 0,365 \text{ N} \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{mol}^{-2}$ $b \cong 4,28 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Il existe d'autres équations plus précises :

Equation de Berthelot

$$\left(P + \frac{n^2}{TV^2} a \right) (V - nb) = nRT$$

Car a varie avec la température

Equation de Clausius

$$\left(P + \frac{n^2}{T(V+C)^3} a \right) (V - nb) = nRT$$

Equation de Dieterici

$$P(V - nb) = nRT e^{-\left(\frac{n^2 a}{VRT}\right)}$$

Développement du viriel :

L'équation d'état de Van der Waals est usuellement approximée par un développement en série.

- Par rapport à la pression P , pour n moles de gaz on a :

$$PV = nRT(1 + BP + CP^2 + \dots) \quad (2)$$

- Par rapport au volume V , pour n moles de gaz on a :

$$PV = nRT \left(1 + \frac{nB'}{V} + \frac{n^2C'}{V^2} + \dots \right) \quad (3)$$

Les coefficients B (ou B') et C (ou C') sont appelés deuxième et troisième coefficients du viriel. Ils dépendent de la nature du gaz et de la **température**. Ils peuvent être déterminés graphiquement à l'aide du diagramme d'Amagat (PV, P) et du diagramme (PV, 1/V).

c) Représentation des propriétés d'un corps pur

Diagramme de Clapeyron

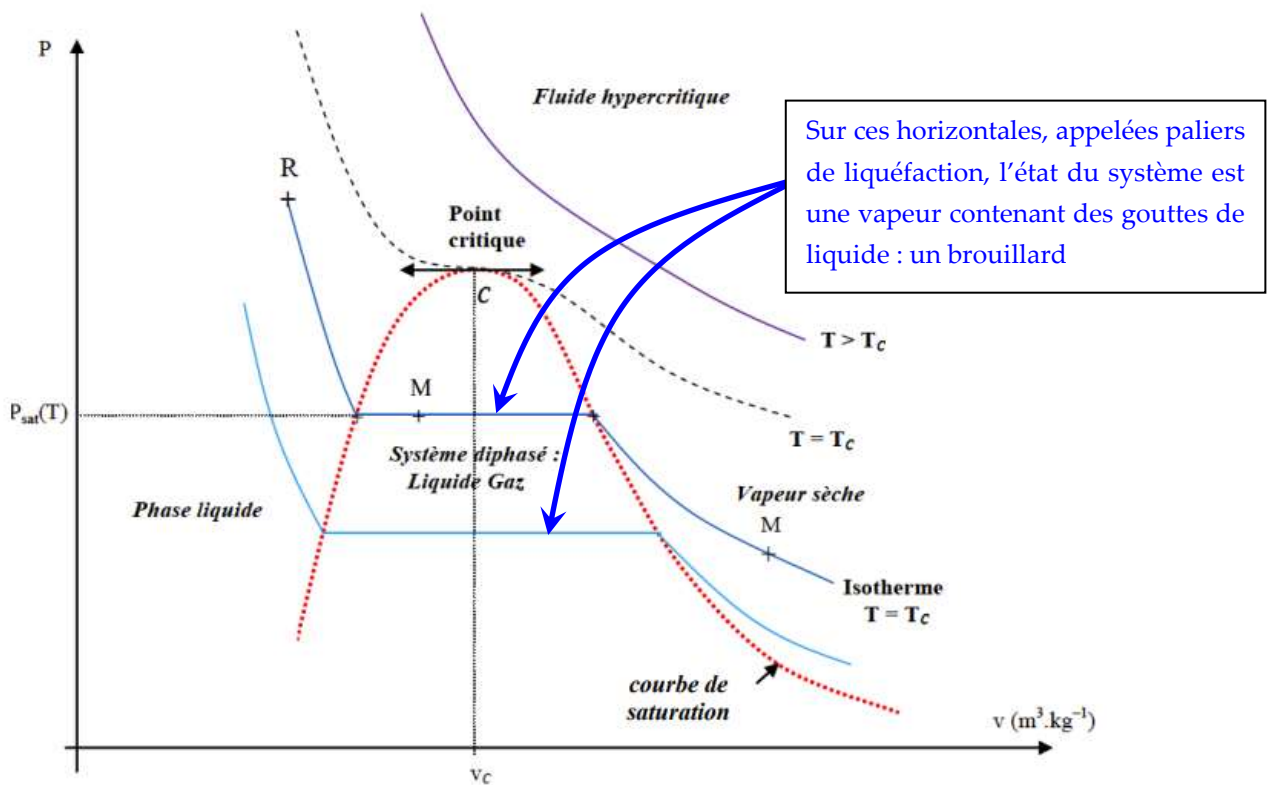


Figure 3 : diagramme de Clapeyron. Les isothermes, dites d'Andrès, y sont tracées. L'aire sous la courbe de saturation est appelée « région des vapeurs saturantes ». À droite du point critique cette courbe est dite « courbe de rosée », à gauche « courbe d'ébullition ».

Diagramme (P,T)

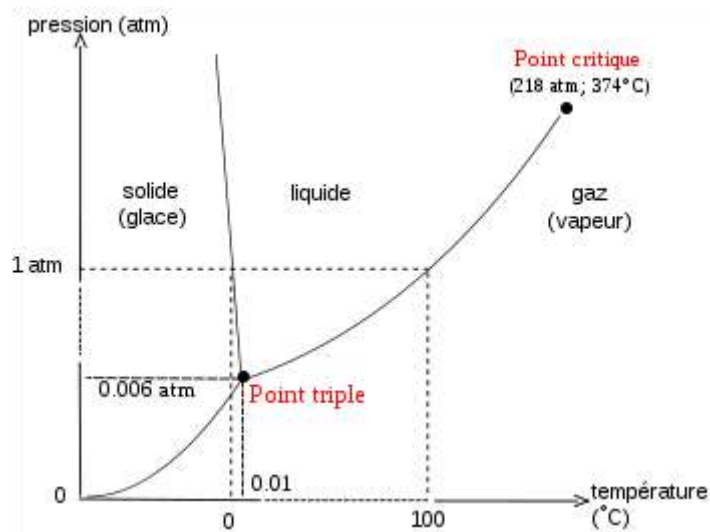


Figure 4 : diagramme Pression/Température de l'eau.

Le point critique peut être contourné pour faire passer continument le système de l'état liquide à l'état de vapeur à condition de ne pas traverser la courbe qui relie Point triple et Point critique. Dans cette transformation il n'y a pas de discontinuité dans les variations des grandeurs physiques qui caractérisent le système. Ceci montre l'unicité des états liquide et vapeur, et justifie l'appellation commune de « fluide ».

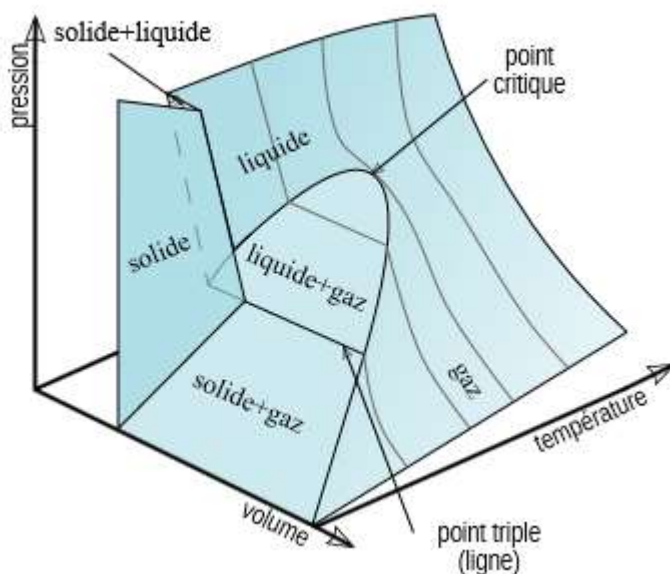


Figure 5 : diagramme Pression/Température/Volume dans lequel on retrouve les deux précédents.



***Figure 5** : photographie où l'on voit la vapeur se condenser, suite aux variations de pression et température dans le cône de pression d'un avion qui vole au-dessus de la vitesse du son*

IV. ENERGIE INTERNE D'UN SYSTÈME

1^{ER} PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

« Je voudrais qu'en (...) fit considérer (...) qu'il y a toujours plus de chaleur dans le cœur qu'en aucun autre endroit du corps et enfin que cette chaleur est capable de faire que si il entre quelque goutte de sang en ses concavités elle s'enfle promptement et se dilate, ainsi que font généralement toutes les liqueurs lorsqu'on les laisse tomber goutte à goutte en quelque vaisseau qui est fort chaud ».

René Descartes, in Discours de la Méthode, V 1637

I. L'énergie

L'énergie est un concept qui a eu beaucoup de mal à être compris, précisé, utilisé de façon euristique. Depuis la Grèce ancienne on a compris que l'énergie était (notamment) liée à la notion de mouvement. Les Grecs parlaient d'ενεργεια, qui signifie « en travail ». L'idée restait cependant très vague et l'approche largement erronée. Ainsi Aristote (384-332 avant notre ère) pensait que le mouvement d'une flèche était dû aux tourbillons de l'air l'empêchant de tomber au sol, et que dans le vide son mouvement serait impossible. C'est ainsi qu'il écrivit « le corps en mouvement s'arrête quand la force qui le pousse ne peut plus agir de façon à le pousser »³. Cette vision a prévalu pendant deux

³ In «Les mécaniques » Aristote

millénaires, on sait maintenant que c'est exactement le contraire qui correspond à la réalité : l'air est un obstacle au mouvement. Galilée (Pise 1564-Arcetri 1642) apporte la contradiction à Aristote et écrit :

« Une vitesse quelconque imprimée à un corps se conserve rigoureusement aussi longtemps que les causes extérieures d'accélération ou de ralentissement sont écartées, condition qui se réalise seulement dans le plan horizontal ; car dans les plans déclives il existe déjà une cause d'accélération, tandis que dans les plans qui vont en montant il existe une cause de ralentissement. D'où il suit que le mouvement sur le plan horizontal est perpétuel ; car, si la vitesse est uniforme, elle ne peut être affaiblie ni diminué et encore moins supprimée.»⁴

Il s'ensuit l'énoncé du principe d'inertie :

« Tout corps persévère dans son état de repos ou de mouvement uniforme en ligne droite, à moins qu'il ne soit déterminé à changer cet état par des forces agissant sur lui ».

Newton (Londres 1642-1727)⁵ s'appuiera sur cette découverte et précisera dans ses *Principia*⁶ :

« ...Une force imprimée est une action exercée sur un corps pour changer son état de repos ou de mouvement uniforme sur une ligne droite. Cette force réside uniquement dans l'action et ne reste plus dans le corps quand cette dernière est finie. Car le corps conserve tout état nouveau qu'il acquiert par sa *vis inertiae* seulement. Les forces imprimées peuvent avoir des origines diverses : la percussion, la pression ou une force centripète... ».

Toute la physique de Newton se construit sur trois lois qui sont les suivantes :

- Un corps se déplace selon un mouvement rectiligne et uniforme s'il n'est soumis à aucune force
- L'accélération d'un corps est proportionnelle à la force qui lui est appliquée
- À chaque action s'oppose une réaction égale

...Mais Newton ignore la notion d'énergie

⁴ Galilée, *Discours concernant deux sciences*, PUF, 1995

⁵ Les dates du 25 décembre 1642 et 20 mars 1727 que l'on trouve, notamment sur son tombeau à l'abbaye de Westminster, pour la naissance et le décès d'Isaac Newton font référence au calendrier julien anglais, mais correspondent bien au 4 janvier 1643 et au 31 mars 1727 du calendrier grégorien ; lequel ne fut adopté en Grande-Bretagne qu'en 1752, avec pour conséquence supplémentaire l'adoption de la date du 1^{er} janvier comme jour de l'an (avant 1752, le changement d'année s'effectuait en Angleterre le 25 mars).

⁶ *Philosophiae naturalis principia mathematica*, les Principes mathématiques de la philosophie naturelle

En 1807 Thomas Young (1773-1829), Professeur de Philosophie Naturelle au à la *Royal Institution*, écrivit que « le mot énergie peut être appliqué avec une grande justesse au produit de la masse ou du poids d'un corps par le carré du nombre exprimant la vitesse ». Mais c'est seulement au milieu du XIX^{ème} siècle qu'on commença à comprendre ce qu'est la chaleur.

Pour bien appréhender la notion d'énergie il faut comprendre deux aspects importants de la nature : le mouvement dans l'espace, ce qui fut fait au XVII^{ème} siècle, et la nature de la chaleur, ce qui dû attendre le XIX^{ème} siècle.

II. L'énergie interne d'un système

Au même titre que la température et la pression l'énergie interne est une grandeur qui caractérise l'état les systèmes (grandeur d'état). C'est essentiellement une grandeur **mécanique** caractérisant les mouvements **microscopiques** des atomes ou des molécules d'un matériau.

Il n'existe pas de technique et donc d'appareil pour la mesurer directement. Ce n'est qu'en fonction d'une hypothèse dite « fondamentale », suivie d'un raisonnement déductif que l'on peut introduire cette notion.

1. Hypothèse fondamentale

« L'énergie totale d'un **système isolé** se conserve »

Système : quantité donnée d'espèces chimiques

N_a atomes d'espèce a

N_b atomes d'espèce b

$N...$ atomes d'espèce ...

Isolé = pas d'interaction avec le milieu extérieur

Difficulté : cette énergie peut se manifester sous différentes formes.

- En mécanique :
 - ✓ Energie cinétique d'ensemble du système
 - ✓ Energie potentielle de pesanteur
- Au niveau microscopique :

- ✓ Forces d'interaction électrostatique ou gravitationnelle
- ✓ Arrangements microscopiques \Rightarrow réactions chimiques
- ✓ Energie cinétique des atomes et des molécules individuels

Nous allons donc séparer et classer ces diverses formes d'énergie.

La mécanique s'intéresse à des corps macroscopiques dont l'état, la forme, la température, ne changent pas. Seuls changent le mouvement d'ensemble du système ou la position dans le champ de forces extérieures

Dans le cadre de la mécanique newtonienne on écrit :

$$E_{mec} = E_{cin} + E_{pot} = Cste$$

Exemple :

$$E_{mec} = \frac{1}{2} Mv^2 + Mgz = Cste$$

Remarque : ici la masse totale M , la position et la vitesse du centre de masse décrivent une quantité qui n'épuise pas tous les aspects énergétiques du système. *L'énergie totale du système ne se réduit pas à son énergie mécanique totale.*

2. Quelques exemples de processus où il n'y a pas manifestement conservation de l'énergie mécanique

a) Dynamique avec frottements

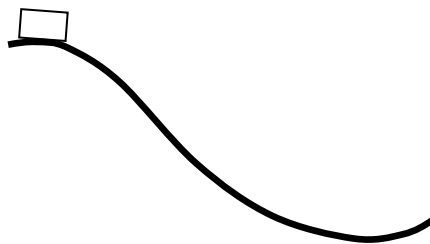


Figure 1 : corps glissant sur un support pentu

Le palet glisse et s'immobilise au point le plus bas. Supposons que le palet soit parti avec une vitesse initiale nulle, l'énergie mécanique totale du palet décroît dans cette expérience de la quantité :

$$\Delta E_{mec} = Mg(z_{bas} - z_{haut})$$

L'état thermodynamique de l'ensemble « gouttière + palet » a changé (ici leur température a changé à cause des frottements). Une partie de

l'énergie mécanique totale du système s'est transformée en énergie interne de l'ensemble « gouttière + palet »

$$\Delta E_{mec}(\text{palet} + \text{gouttière}) + U(\text{palet} + \text{gouttière}) = Cste$$

Ceci est la « nouvelle loi » de conservation.

La diminution de l'énergie mécanique s'accompagne d'une augmentation de l'énergie interne.

Il est donc nécessaire d'analyser précisément quelles sont les parties qui sont affectées par le changement.

b) Craie en chute libre

La craie en chute libre éclate en plusieurs morceaux en arrivant sur le sol.

Hypothèse : le dallage n'est pas affecté, donc il n'y a aucun changement le concernant.

$$\underbrace{E_{cin}(\text{craie}) + E_{pot}(\text{craie}) + U(\text{craie})}_{E_{mec}} = Cste$$

Avant le choc $E_{mec} = E_0$

Après le choc $E_{mec} = 0$

Donc $U^{finale}(\text{craie}) - U^{initiale}(\text{craie}) = E_0$

La craie est cassée, il y a donc changement de sa structure.

Sa température aussi a varié, mais ceci correspond à une plus faible variation d'énergie, cependant non nulle.

c) Fusil à air comprimé

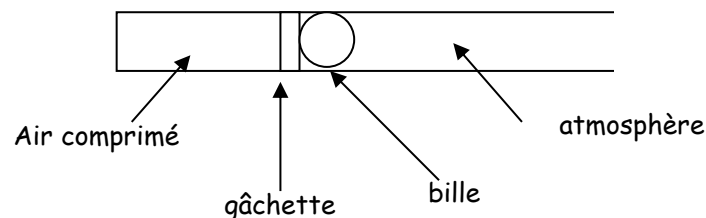


Figure 2 : schéma d'un fusil à air comprimé

Etat 1 : air comprimé + bille au repos + atmosphère extérieur

Etat 2 : air à pression atmosphérique + bille à vitesse V + atmosphère extérieur

$$E_{mec} + U = Cste$$

Le système considéré est l'ensemble « air + bille + atmosphère »

Ici l'énergie interne U du gaz a été transformée en énergie cinétique de la bille et en travail des forces de pression.

Conclusion : ces trois expériences nous montrent qu'en plus de l'énergie mécanique totale ($E_{cin} + E_{pot}$), qui est macroscopique, un système est donc caractérisé par son énergie interne U qui est fonction de :

- Sa composition chimique
- Sa température
- Son volume
- Sa forme

Une nouvelle loi de conservation apparaît nécessaire :

$$E_{mec} + U = Cste$$

Plus généralement, si le système a aussi un état électrique qui change, on écrira (ex. : la pile)

$$E_{mec} + E_{elec} + U = Cste$$

3. L'énergie total d'un GP – Signification microscopique

Soit un gaz parfait constitué de N molécules

L'énergie de la molécule i s'écrit :

$$e_i = \frac{1}{2}m(\vec{v}_i)^2 + mgz_i$$

Pour N molécules on a :

$$E = \sum_{i=1}^N e_i = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}m(\vec{v}_i)^2 + mgz_i$$

$$\sum_{i=1}^N mgz_i$$

représente l'énergie potentielle

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m (\vec{v}_i)^2$$

quelle signification ?

Au niveau macroscopique l'expérimentateur considère que le gaz est en mouvement s'il y a un mouvement d'ensemble (donc du centre de masse G , soit $V_G \neq 0$)

On peut décomposer la vitesse de chaque molécule de la façon suivante :

$$\vec{v}_i = \vec{V}_G + \vec{v}_i'$$

Où \vec{v}_i' est la vitesse de la molécule i dans le repère barycentrique.

Donc :

$$\frac{1}{2} m (\vec{v}_i)^2 = \frac{1}{2} m (\vec{v}_i')^2 + \frac{1}{2} m (\vec{V}_G)^2 + m \vec{v}_i' \cdot \vec{V}_G$$

Et :

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m (\vec{v}_i')^2 + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m (\vec{V}_G)^2 + \sum_{i=1}^N m \vec{v}_i' \cdot \vec{V}_G + E_{pot}$$

\uparrow

$N \frac{1}{2} m (\vec{V}_G)^2$

\uparrow

$\frac{1}{2} M (\vec{V}_G)^2$

\uparrow

0

$\sum_{i=1}^N m \vec{v}_i' \cdot \vec{V}_G$ est nul car, N étant grand, statistiquement les valeurs des orientations et modules de \vec{v}_i' prennent toutes les valeurs possibles, donc une valeur particulière de $m \vec{v}_i' \cdot \vec{V}_G$ est compensée par un élément $m \vec{v}_i' \cdot \vec{V}_G$ dans la somme de 1 à N

$$E = \underbrace{\frac{1}{2}M(\vec{V}_G)^2 + E_{pot}}_{\text{Energie mécanique totale}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2}m(\vec{v}_i')^2}_{\text{énergie interne } U}$$

4. Energie interne d'un système dans lequel il existe des interactions entre atomes (les solides, mais aussi les liquides et les gaz réels) – Signification microscopique

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2}m(\vec{v}_i)^2 + \underbrace{E_{elec}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}_{\substack{\text{Energie d'interaction} \\ \text{Entre atomes} \\ (\# \text{ électrostatique})}} + E_{pot}$$

Cette énergie peut aussi s'écrire :

$$E = \underbrace{\frac{1}{2}M(\vec{V}_G)^2 + E_{pot}}_{\text{Energie mécanique totale}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2}m(\vec{v}_i')^2 + E_{elec}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)}_{\text{énergie interne } U}$$

L'énergie interne d'un système est la somme de l'énergie cinétique de ses constituants microscopiques dans le référentiel barycentrique, et des toutes les énergies potentielles d'interaction entre ses divers constituants.

5. De quelles variables macroscopiques dépend l'énergie interne d'un corps ?

- Sa température
- Son volume et sa forme

Cas particulier des gaz parfaits : il n'y a pas d'interaction entre les molécules, donc U ne dépend pas de la position des molécules les unes par rapport aux autres, et par suite pas non plus du volume, ni de la forme du récipient dans lequel le gaz est confiné.

On en déduit la **première loi de Joule** :

« L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend pas du volume qu'il occupe, mais uniquement de sa température ».

Cas particulier des gaz réels :

Il y a des interactions entre les molécules. Si le volume occupé augmente les molécules s'éloignent les unes des autres, leur énergie d'interaction diminue et donc également l'énergie interne de l'ensemble du gaz :

$$V \nearrow \Rightarrow U \searrow$$

L'énergie interne d'un gaz réel dépend de son volume et de sa température.

III. **Le premier principe de la thermodynamique**

On s'intéresse aux changements d'état des systèmes.

Soit un système qui passe d'un état 1 à un état 2.

Etat 1 : il est caractérisé par son énergie interne $U_1(T_1, V_1)$. Le système peut :

- ✓ se dilater ou se comprimer dans le milieu extérieur
- ✓ échanger de la chaleur avec l'extérieur
- ✓ se charger électriquement
- ✓ ...

Etat 2 : il est caractérisé par son énergie interne $U_2(T_2, V_2)$

Le passage de l'état 1 à l'état 2 entraîne donc la variation d'énergie interne suivante : $\Delta U = U_2(T_2, V_2) - U_1(T_1, V_1) = W + Q$

Où W et Q sont des grandeurs algébriques.

Convention :

$W > 0$ si le milieu extérieur a effectué un travail moteur

$W < 0$ si le système a effectué un travail moteur

$Q > 0$ si le flux de chaleur est allé de l'extérieur vers le système

$Q < 0$ si le flux de chaleur est allé du système vers l'extérieur

Remarque :

On peut considérer plusieurs transformations différentes possibles faisant passer le système de l'état 1 à l'état 2.

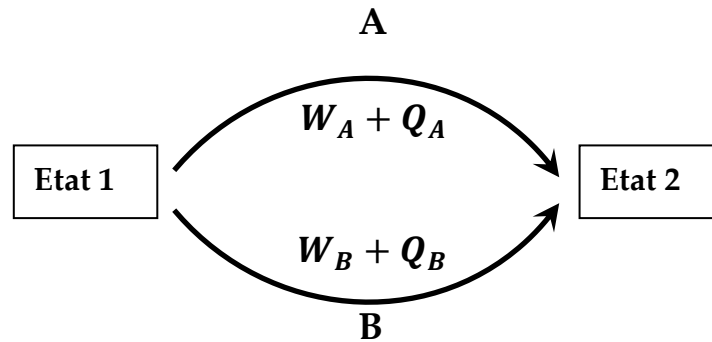


Figure 3 : schéma d'un changement d'état se faisant selon deux transformations différentes entre le même état initial et le même état final

Il est évident que :

$$\Delta U = W_A + Q_A = W_B + Q_B$$

mais que l'on peut avoir : $W_A \neq W_B$ et $Q_A \neq Q_B$

Le schéma ci-dessus traduit donc l'expression du premier principe de la thermodynamique, qui est celui de l'équivalence des bilans d'énergie.

Enoncé du 1^{er} principe de la thermodynamique :

« La variation d'énergie interne d'un système entre 2 états d'équilibre notés I et II, est égale à la somme algébrique des travaux des forces extérieures appliquées au système (W_e) et des quantités de chaleur ou énergies calorifiques (Q_e) échangées avec le milieu extérieur ».

$$\Delta U = W_e + Q_e$$

IV. Différentes formes du travail apporté au système par le milieu extérieur

1. Compression d'un fluide

a. Travail élémentaire

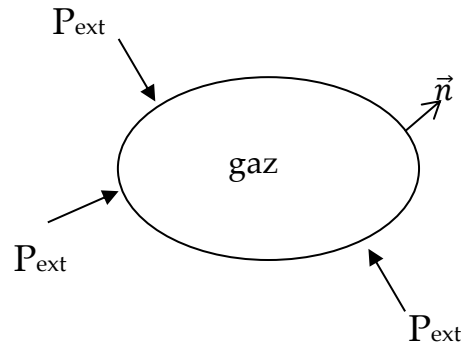


Figure 4 : système soumis à des forces de pression extérieures

Sur un petit élément de surface $\vec{ds} = ds \cdot \vec{n}$ où \vec{n} est la normale à la surface, il s'exerce une force élémentaire : $\vec{df} = -P_{ext} ds \cdot \vec{n}$

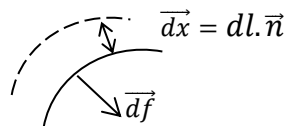


Figure 5 : déplacement élémentaire de la surface d'un système soumis à des forces de pression extérieures

Les forces de pression extérieures fournissent un travail

$$\vec{df} \cdot \vec{dx} = -P_{ext} ds \cdot \vec{n} \cdot dl \cdot \vec{n} = -P_{ext} ds \cdot dl ,$$

soit finalement :

$$\delta W = -P_{ext} dV$$

Où dV représente la variation élémentaire de volume.

- b. Travail des forces pressantes dans une transformation finie quelconque

$$\delta W = -P_{ext}(t)\{V(t + dt) - V(t)\}$$

δW est le travail échangé par le système avec l'extérieur au cours du temps dt

$$\delta W = -P_{ext}(t)\dot{V}(t)dt$$

Si $-P_{ext}(t)$ et $\dot{V}(t)$ varient de façon continue au cours du temps, alors on pourra écrire :

$$W = - \int_{t_i}^{t_f} P_{ext}(t)\dot{V}(t)dt$$

- c. Travail des forces pressantes dans une transformation finie où $P_{ext} = Cste$

Si $\dot{V}(t)$ varient de façon continue au cours du temps, alors on pourra écrire :

$$W = -P_{ext} \int_{t_i}^{t_f} \dot{V}(t)dt$$

$$W = -P_{ext}[V_f - V_i]$$

- d. Travail des forces extérieures lors d'une détente dans le vide

Il s'agit de la détente de Joule ou Joule Gay-Lussac

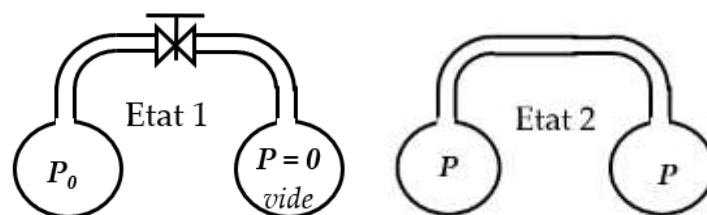


Figure 6 : schéma d'une détente de Joule Gay-Lussac

Les bouteilles sont rigides donc la pression extérieure est la pression dans le ballon vide :

$$P_{ext} = 0 \text{ et } W = 0$$

e. Travail des forces extérieures dans une transformation quasi-statique à température constantes

Définition :

« Une **transformation quasi-statique** est une transformation au cours de laquelle le système passe par une succession d'états d'équilibre. A tout instant tous les paramètres (P, V, T) sont parfaitement définis dans le système (il y a homogénéité) ».

Pour avoir l'équilibre mécanique à la frontière du fluide il faut :

$$P_{ext}(t) = P_{int}(t) \quad \forall t$$

Dès lors que le fluide est considéré comme étant à l'équilibre, si on connaît son équation d'état $P = f(V, T)$, on peut écrire :

$$\delta W = -PdV = -f(V, T)dV$$

Et la succession d'états d'équilibre impliquant la variation continue de $f(V, T)$, on pourra écrire :

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} f(V, T) dV$$

Exemple : pour le gaz parfait $P = nRT_0/V$

D'où :

$$W = -nRT_0 \text{Log} \frac{V_f}{V_i}$$

Représentation : dans le diagramme (P, V) d'un gaz parfait les isothermes sont représentées par des hyperboles. Ainsi l'isotherme T_0 est-elle l'hyperbole d'équation $P = nRT_0/V$. Le travail quant à lui d'une transformation faite entre les états **I** et **F** de cette isotherme est égal au signe près à l'aire sous l'isotherme T_0 .

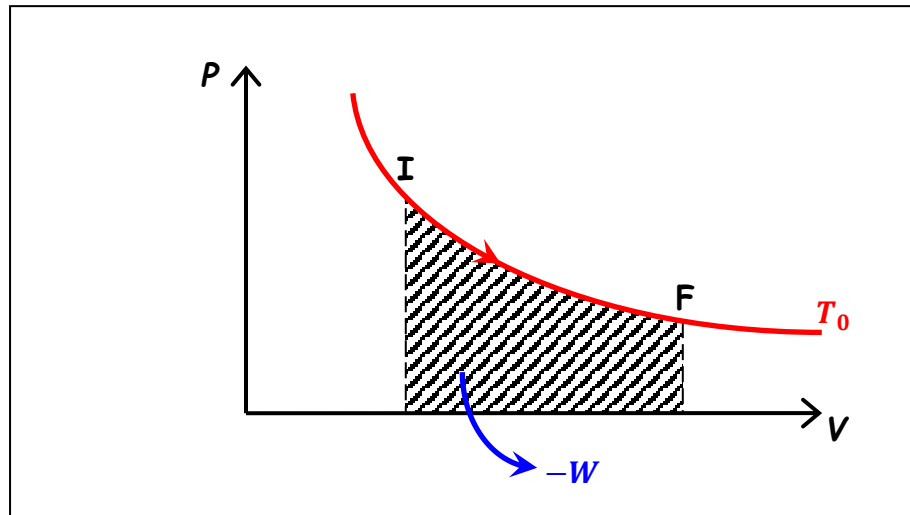


Figure 7 : diagramme Pression/Volume pour un gaz parfait. Les isothermes sont des hyperboles. L'aire sous l'isotherme T_0 représente l'opposé du travail des forces extérieures lorsque celle-ci font passer le système de l'état I à l'état F.

2. Autres cas

Exemple : travail de traction sur une barre

$$\delta W = \vec{f} \cdot dl \cdot \vec{n} = f \cdot dl$$

COMPLÉMENT

Lecture sur le premier principe

« Interprétation microscopique du travail et de la chaleur »

Premier principe : il existe une fonction U telle que lors du passage du système d'un état (1) à un état (2) on a :

$$U(2) - U(1) = W_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2}$$

$W_{1 \rightarrow 2}$ et $Q_{1 \rightarrow 2}$ représentent respectivement le travail et la quantité de chaleur reçus par le système lors de la transformation.

U est **l'énergie interne** du système.

Pour un cycle⁷ fermé (états (1) et (2) identiques) : $U(2) - U(1) = 0$

Pour une transformation infinitésimale on écrira : $dU = \delta Q + \delta W$

Où dU représente une variation infinitésimale de la grandeur d'état U alors que δQ et δW représentent respectivement les quantités de chaleur et de travail apportés au système dans une transformation « élémentaire ». Ce ne sont pas des grandeurs d'états, d'où la notation en δQ et δW , qui traduit le fait que ces grandeurs ne sont pas des différentielles. Elles ne sont donc généralement pas intégrables.

Point de vue de la physique statistique : le premier principe ne traduit rien d'autre que la conservation de l'énergie totale du système, d'où l'assimilation de U à l'énergie moyenne :

$$U = \bar{E} = E$$

Dans cette approche on considère que le système doit se trouver dans un état donné faisant partie d'une collection d'états qui lui sont les seuls accessibles.

⁷ Voir la définition de « cycle » en fin de chapitre IV

Notera ℓ un tel état, il est caractérisé par son énergie, notée E_ℓ et sa probabilité d'occupation par le système, notée P_ℓ

Dans le cas général l'énergie moyenne du système est donnée par l'expression suivante :

$$\bar{E} = \sum_{\ell} E_{\ell} P_{\ell}$$

Celle-ci n'est autre que son énergie interne dont les variations s'expriment de la façon suivante :

$$dU = \sum_{\ell} E_{\ell} dP_{\ell} + P_{\ell} dE_{\ell}$$

Soit un système pour lequel un certain paramètre externe x (par exemple le volume), ne varie pas, on alors :

$$\delta W = 0 \quad \text{d'où} \quad dU = \delta Q$$

Si aucun travail n'est fourni on pourra considérer que les niveaux d'énergie ne varient pas. Pour s'en convaincre on pourra penser par exemple au cas d'une

particule libre, dont l'énergie s'écrit⁸ : $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 n^2$

On écrira donc que $E_{\ell} = \text{conste}$

or : $dU = d\bar{E}$

et : $\bar{E} = \sum_{\ell} E_{\ell} P_{\ell}$

d'où :

⁸ Cas d'une particule libre

Pour les objets microscopiques, dont la description nécessite l'utilisation de la physique quantique, l'impulsion s'écrit : $\vec{p} = \hbar \vec{k}$, où \vec{k} est le vecteur d'onde associé à la particule dans le cadre de la dualité onde-corpuscule.

L'énergie est : $E = \hbar^2 \frac{k^2}{2m}$

Problème à 1 dimension : (la simplification à 1 dimension est ici suffisante pour le raisonnement)

si la particule est confinée dans un espace de longueur L , sa longueur d'onde associée sera λ telle que :

$$L = n\lambda = n \frac{2\pi}{k} \text{ avec } k = \frac{2\pi}{L}, \text{ d'où :}$$

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 n^2$$

$$dU = \sum_{\ell} E_{\ell} dP_{\ell} + P_{\ell} dE_{\ell} = \delta Q$$

E_{ℓ} étant constantes on a : $dE_{\ell} = 0$

Et :
$$dU = \sum_{\ell} E_{\ell} dP_{\ell} = \delta Q$$

La quantité de chaleur apparaît donc comme correspondant à une réorganisation des probabilités d'occupation des niveaux d'énergie accessibles, qui restent eux inchangés dans la transformation. C'est une perturbation du système, qui lui permet de passer d'un état à un autre. Cette perturbation cesse dès lors que le système s'est stabilisé dans un nouvel état. Il en est de même pour la quantité de chaleur, qui est une grandeur de transfert, et ne caractérise pas un état.

La réorganisation des probabilités apparaît clairement si l'on écrit leur expression⁹, que l'on admettra ici :

$$P(|\ell \rangle) = \frac{1}{Z(T)} \exp\left(-\frac{E_{\ell}}{kT}\right)$$

Où l'on voit que la probabilité augmente lorsque la température augmente

Théorème adiabatique : il correspond au cas de transformations réversibles (dans la pratique c'est une bonne approximation des transformations quasi-statiques). Dans un cas quantique on dira que si la transformation se fait suffisamment lentement alors les niveaux d'énergie se déplacent en bloc, les probabilités d'occupation restant inchangées. On peut alors écrire :

$$E_{\ell} dP_{\ell} = 0$$

Et :

$$dU = \sum_{\ell} P_{\ell} dE_{\ell} = \delta W$$

Cette relation est bien connue en thermodynamique pour être caractéristique des transformations adiabatiques. C'est là encore une perturbation du système, qui lui permet de passer d'un état à un autre. Cette perturbation cesse aussi dès lors que le système s'est stabilisé dans un nouvel état. Il en est de

⁹ Cette expression de la probabilité que le système se trouve dans un état ℓ dont l'énergie vaut E_{ℓ} est démontrée dans la cadre de la Physique Statistique, qui trouve sa source dans les travaux de Ludwig Boltzmann

même pour le travail, qui est une grandeur de transfert, et ne caractérise pas un état. A cet égard rappelons une nouvelle fois ici ce qu'écrit Newton dans ses *Principia Mathematica* :

« ...Cette force ¹⁰ réside uniquement dans l'action et ne reste plus dans le corps quand cette dernière est finie. Car le corps conserve tout état nouveau qu'il acquiert par sa *vis inertiae* seulement. Les forces imprimées peuvent avoir des origines diverses : la percussion, la pression ou une force centripète... »

¹⁰ Ici comprendre « le travail »

V. DETERMINATION DES QUANTITES DE CHALEUR REÇUES PAR UN SYSTEME : UTILISATION DU 1^{ER} PRINCIPE

Le premier principe établit l'idée que le transfert de chaleur d'un milieu extérieur vers un système peut, comme le travail des forces extérieures, faire évoluer le système d'un état d'équilibre I vers un état d'équilibre II.

Comment évaluer ou mesurer ce transfert de chaleur ?

I. Généralités

➤ **Qu'est-ce que la chaleur ?**

C'est une énergie calorifique transférable par conduction, convection, rayonnement.

➤ **Quantification de la chaleur (au sens classique du terme)**

Comme pour le travail il n'existe pas de formule générale pour l'exprimer. Il n'y a de réponse quantifiable que dans certains cas particuliers que nous allons étudier.

➤ **Mesure de la quantité de chaleur**

Historiquement on a commencé par des mesures de quantités de chaleur en calorimétrie. Il s'en est suivi la définition d'une première unité de mesure : la calorie. Une calorie est la quantité de chaleur nécessaire pour élever 1g d'eau de 14,5°C à 15,5°C.

Cette unité d'énergie n'est plus légale aujourd'hui. Elle a été remplacée par le Joule.

$$1 \text{ Calorie} = 4,185 \text{ Joules}$$
$$1 \text{ Joule} = 1 \text{ Newton} \times 1 \text{ mètre}$$

Les quantités d'énergie correspondant à 1 Joule ou à 1 calorie, sont très petites. Par exemple 1 Joule correspond à peu près à l'énergie requise pour un

battement de cœur. Une journée correspondant à cent mille battements cardiaques, votre cœur exige cent mille joules pour pomper votre sang dans vos artères, et vous devez donc consommer au moins cette quantité d'énergie chaque jour seulement pour cela (et bien plus pour faire aussi le reste de ce que votre corps a à assumer, dont penser)¹¹.

La définition empirique ci-dessus de la quantité de chaleur est basée sur l'expérience. Elle ne répond pas à toutes les questions que nous pose ce concept. Par exemple : comment mesurer la quantité de chaleur nécessaire pour faire fondre 1 g de glace sans qu'il y ait changement de température ?

Exemple 1 :

En laissant descendre le poids on fait tourner la dynamo jusqu'à ce que l'eau, initialement à 0°C, passe à 100°C.

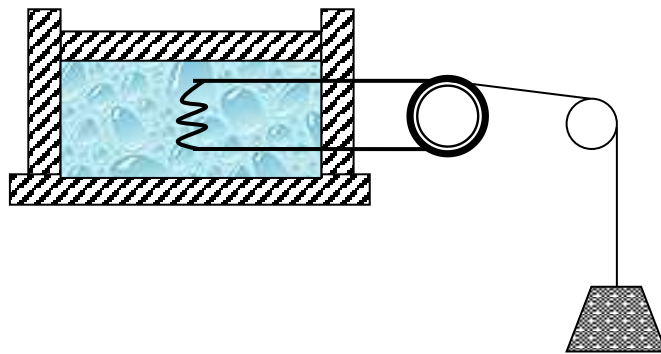


Figure 1 : variation d'énergie interne d'un système isolé thermiquement et auquel on fournit du travail

Les parois du système l'isolent thermiquement, donc l'expérience est dite adiabatique : aucune quantité de chaleur n'est échangée avec l'extérieur. Seul un travail est fourni au système, dont l'énergie varie de $U_F - U_I = W_{adiab}^{I \rightarrow F}$

¹¹ Peter Atkins, LE DOIGT DE GALILÉE, Dix grandes idées pour comprendre la Science, Dunod, 2004

Exemple 2 :

On réalise exactement la même expérience, mais cette fois l'eau est isolée de l'extérieur par des parois diathermes. Il y a donc échange de chaleur avec l'extérieur, qui n'est pas en équilibre thermique avec le système au cours de la transformation.

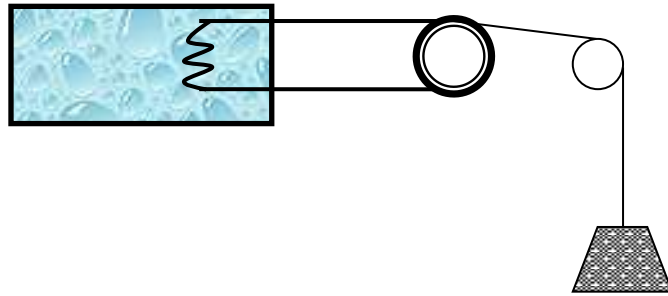


Figure 2 : variation d'énergie interne d'un système non isolé thermiquement et auquel on fournit du travail

Il est clair que la variation d'énergie interne entre l'état initial et l'état final est identique à celle de l'expérience précédente. Il est cependant évident que cette fois la mesure du travail fourni donne :

$$W^{I \rightarrow F} \neq W_{adiab}^{I \rightarrow F} \quad \text{soit} \quad : W^{I \rightarrow F} \neq U_F - U_I$$

Nous devons reconnaître que le système a reçu du milieu extérieur une énergie, positive ou négative, autre que mécanique et par un autre moyen que celui qui consiste à lui fournir du travail.

Cette quantité d'énergie vaut $U_F - U_I - W$ est, elle, notée Q et appelée chaleur :

$$Q = U_F - U_I - W$$

Nous considérerons cette équation comme l'expression du premier principe de la thermodynamique.

II. Transformations à volume constant (Transformations isochores)

Dans ces transformations le volume du système reste constant. Donc les forces de pression externes ne travaillent pas : $W = 0$. Il s'en suit donc d'après les 1^{er}

Principe que la quantité de chaleur Q_V échangée au cours d'une telle transformation est égale à la variation d'énergie interne :

$$Q_V = \Delta U$$

La mesure de Q_V donne ΔU . Cette mesure nécessite l'utilisation d'un calorimètre de qualité, isolant thermiquement le système du milieu extérieur.

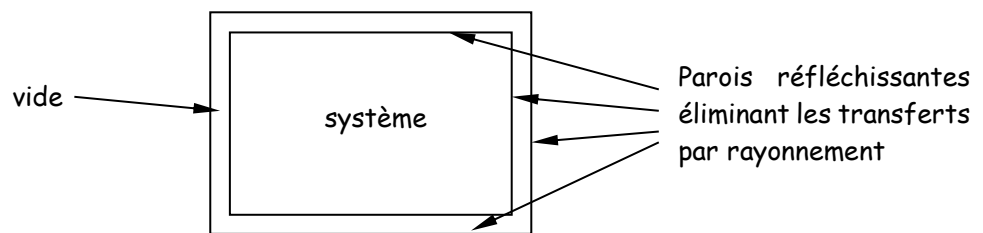


Figure 3 : schéma d'un calorimètre

Définition des capacités calorifiques et chaleur massique d'un corps

Capacité calorifique à volume constant C_V :

On considère ici des transferts d'énergie calorifique d'un corps n'entraînant pas de changement de phase.

La variation de température, si elle est petite, peut donc être considérée comme proportionnelle à la quantité de chaleur échangée.

On peut ainsi définir le coefficient de proportionnalité par :

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q_V}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta U}{\Delta T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

C_V est appelée capacité calorifique (ou thermique) à volume constant

On introduit également la capacité calorifique molaire à volume constant :

$C_{V_m} = \frac{1}{n} C_V$ où n représente le nombre de moles du système

$$C_{V_m} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

De même on définira la chaleur massique (ou capacité thermique massique) à volume constant se définie par :

$$c_V = \frac{C_V}{m} = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

Application aux gaz parfaits :

➤ Gaz monoatomique : $U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$

D'où il vient : $C_V = \frac{3}{2} n R$ *capacité thermique à volume constant*

$C_{V_m} = \frac{3}{2} R$ *capacité thermique molaire à volume constant*

$c_V = \frac{3}{2} \frac{R}{M}$ où M est la masse molaire : *capacité thermique massique à volume constant*

➤ Gaz diatomique : mêmes résultats où le quotient $\frac{3}{2}$ est remplacé par $\frac{5}{2}$.

Donc par exemple $C_{V_m} = \frac{5}{2} R$

III. Transformations sous pression constante (Transformations isobares)

Introduction et définition de l'enthalpie d'un système

La pression du système est en équilibre avec celle du milieu extérieur :

$$P_{ext} = P_{syst} = Cste$$

D'où : $W = -P_{syst}(V_f - V_i)$

D'après le 1^{er} principe on a : $Q = \Delta U - W$

Soit ici : $Q = Q_P = U_f - U_i + P_{syst}(V_f - V_i)$

Que l'on peut écrire : $Q_P = (U_f + P_{syst}V_f) - (U_i + P_{syst}V_i)$

Les états initial et final étant des états d'équilibre on a : $P_{syst} = P_f = P_i$

Soit : $Q_P = (U_f + P_f V_f) - (U_i + P_i V_i) = \Delta(U + PV)$

Ce qui permet de faire apparaitre une nouvelle fonction d'état appelée **enthalpie**, notée et définie comme suit :

$$H = U + PV$$

On aura donc $Q_p = \Delta H = H_f - H_i$

Cas des gaz parfait : la première loi de Joule stipule que l'énergie interne ne dépend que de la température. En conséquence pour un gaz parfait :

$$H = U + PV = f(T) + PV = f(T) + nRT = g(T)$$

Donc on pourra aussi écrire que : « l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température » ; ce qui constitue la 2^{ème} loi de Joule

Définition des capacités calorifiques et chaleur massique d'un corps

Capacité calorifique à pression constante C_p :

On se place toujours dans le cas où il n'y a pas de changement de phase et donc où la variation de température, si elle est petite, peut donc être considérée comme proportionnelle à la quantité de chaleur échangée. Donc $Q_p \propto \Delta T$

Il s'en suit que l'on peut ainsi définir le coefficient de proportionnalité par :

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q_p}{\Delta T} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta H}{\Delta T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

C_p est appelée capacité calorifique à pression constante

On introduit également la capacité calorifique molaire à volume constant :

$C_{p_m} = \frac{1}{n} C_p$ où n représente le nombre de moles du système

$$C_{p_m} = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

De même la chaleur massique à pression constante se définit par :

$$c_p = \frac{C_p}{m} = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Remarque :

C_p est la capacité calorifique à pression constante, or $H = U + PV$ donc :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Traiter la détente de Joule Thomson

IV. Transformations réversibles

Une transformation est dite réversible lorsqu'elle est quasi statique et sans phénomène dissipatif¹². Le terme « quasi statique » signifie que la transformation peut être considérée comme une succession d'états d'équilibre, donc qu'à chaque instant tous les paramètres qui la contrôlent sont bien définis car ils varient continument.

Il y a dans ce cas équilibre mécanique avec le milieu extérieur : $P_{ext} = P_{syst}$

Le 1^{er} Principe appliqué aux transformations quasi-statiques implique que :

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

U est en principe exprimée comme une fonction de la température et du volume, qui sont les paramètres qui la contrôlent directement. Cependant, l'existence de l'équation d'état $f(P, V, T) = 0$ permet aussi d'exprimer l'énergie interne en fonction des deux autres couples de variables possibles soit, selon le cas : $U(P, V)$, $U(P, T)$ ou $U(T, V)$. La dernière forme permet d'écrire :

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV$$

On écrira par définition :

$$\delta Q = C_V dT + \ell dV$$

D'où il vient :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \text{ capacité thermique isochore}$$

$$\text{et } \ell = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \text{ coefficient de chaleur latente isotherme}$$

$$\text{Finalement on écrira : } dU = C_V dT + (\ell - P)dV$$

On peut aussi utiliser la fonction d'état $H = U + PV$, d'où :

$$\delta Q = dU + PdV = d(H - PV) + PdV$$

$$\text{Soit : } \delta Q = dH - VdP$$

¹² Les phénomènes dissipatifs sont de deux type : ceux qui s'annule avec la vitesse (ex. frottements fluides) et ceux qui ne s'annulent pas avec elle (ex. : frottements solides)

Comme pour l'énergie interne l'enthalpie peut s'exprimer en fonction de deux trois paramètres température, pression et volume : $H(P, V)$, $H(P, T)$ ou $H(T, V)$.

L'écriture de la quantité élémentaire de chaleur faisant intervenir dP et l'énergie interne étant contrôlée dans la plupart des expériences par la température, on est amené à exprimer assez habituellement l'enthalpie en fonction de la pression et la température : $H(P, T)$, d'où il vient :

$$\delta Q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP - VdP = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V\right] dP$$

On écrira par définition :

$$\delta Q = C_P dT + h dP$$

D'où il vient :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \text{ capacité thermique isobare}$$

$$\text{Et } h = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T - V \text{ coefficient de chaleur de compression isotherme}$$

En conséquence on écrira :

$$dH = C_P dT + (h + V)dP$$

Ayant exprimé δQ en fonction des couples de variables d'état (T, V) puis (P, T) , on complète en l'exprimant aussi en fonction du couple (P, V) , ce qui s'obtient en partant de $U(P, V)$:

$$\delta Q = \lambda dP + \mu dV$$

λ : est le coefficient de chaleur de compression isochore

μ : est le coefficient de chaleur de dilatation isobare

$C_V, C_P, \ell, h, \lambda, \mu$ sont dits **Coefficients thermiques** (autrefois calorimétriques) du système.

Pour récapituler, nous considérons donc un système monophasé soumis aux seules forces pressantes, pour lequel il existe une équation d'état :

$f(P, V, T) = 0$. Lors d'une transformation élémentaire réversible, la chaleur δQ échangée peut s'exprimer par :

$$\delta Q = C_V dT + \ell dV$$

en variables T, V

$$\delta Q = C_P dT + h dP$$

en variables T, P

$$\delta Q = \lambda dP + \mu dV$$

en variables P, V.

On remarquera que ces trois relations montrent qu'une quantité non nulle de chaleur peut être mise en jeu sans qu'une variation de température se produise. Ainsi il est important de comprendre que « transformation isotherme » n'est pas synonyme de « transformation adiabatique ».

Un certain nombre de relations existent entre les coefficients thermiques :

$$dP = 0 \Rightarrow \ell = (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \text{ et } \mu = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P C_P$$

$$dV = 0 \Rightarrow h = -(C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \text{ et } \lambda = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V C_V$$

$$dT = 0 \Rightarrow h = \ell \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad \ell - \mu = \lambda \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad \text{et} \quad h - \lambda = \mu \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

On peut facilement trouver des liens avec les coefficients thermoélastiques :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \frac{C_P - C_V}{\ell}$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -\frac{1}{P} \frac{C_P - C_V}{h}$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \frac{h}{\ell}$$

Cas particulier des gaz parfaits :

$$\text{Repartons de } \ell = (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

Et de $dU = C_V dT + (\ell - P) dV$ qui, d'après la 1^{ère} loi de Joule devient :

$$dU = C_V dT$$

Que l'on écrira au niveau macroscopique :

$$\Delta U = C_V \Delta T$$

Il s'en suit que

$$\ell = P$$

De plus, comme pour un gaz parfait on a $PV = nRT$, soit $T = \frac{PV}{nR}$ il vient :

$$P = (C_P - C_V) \frac{P}{nR} \text{ soit : } \mathbf{C_P - C_V = nR} \text{ qui est la relation de Mayer}$$

De même on a :

$$h = -(C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -nR \frac{V}{nR} \text{ soit } \mathbf{h = -V}$$

et $dH = C_P dT + (h + V)dP = C_P dT$ soit :

$$dH = C_P dT$$

Conséquence de la 2^{ème} loi de Joule, que l'on écrira au niveau macroscopique :

$$\Delta H = C_P \Delta T$$

V. Transformations particulières : adiabatiques réversibles (isentropiques)

Dans les cas particuliers des transformations précédentes nous avons :

Isochores : $V = Cste$ et $(\delta Q)_V = dU = C_V dT$ d'où :

$$Q_V = \Delta U = \int_i^f C_V dT$$

Isobares : $P = Cste$ $(\delta Q)_P = dH = C_P dT$ d'où :

$$Q_P = \Delta H = \int_i^f C_P dT$$

Equation des adiabatiques réversibles (isentropiques) pour un gaz parfait :

Pour une transformation adiabatique réversible on a par définition : $\delta Q = 0$

D'où il vient : $dU = -PdV$ et $dH = VdP$

$$\text{Or } dH = C_p dT = \gamma C_v dT = \gamma dU$$

$$\text{Il s'en suit que } VdP = -\gamma PdV$$

$$\text{Par conséquent : } \frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V}$$

D'où en intégrant cette équation on obtient l'équation des isentropiques dans le diagramme (P, V)

$$PV^\gamma = \text{Cste}^{13}$$

Etant donnée l'équation des gaz parfaits, dans les deux autres couples de variables les équations des isentropiques s'écrivent :

$$TV^{\gamma-1} = \text{Cste} \quad \text{et} \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{Cste}$$

L'ensemble de ces trois relations constituent les lois de Laplace sur les transformations adiabatiques réversibles, baptisées isentropiques

Par ailleurs il est intéressant de comparer la pente de l'isothermes en un point quelconque du diagramme (P, V) avec celle de l'isentropique, transformation pour laquelle on a donc :

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

Cette relation implique que la pente des isentropiques satisfasse la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\gamma \frac{\text{Cste}}{V^{\gamma+1}} = -\gamma \frac{PV^\gamma}{V^{\gamma+1}} = -\gamma \frac{P}{V} = \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

$$\text{Car } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{P}{V}$$

On retiendra donc qu'en un point donné où se coupent une isentropique et une isotherme dans le diagramme (P, V) :

¹³ Cste : cette abréviation signifie que PV^γ est une constante

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad 14$$

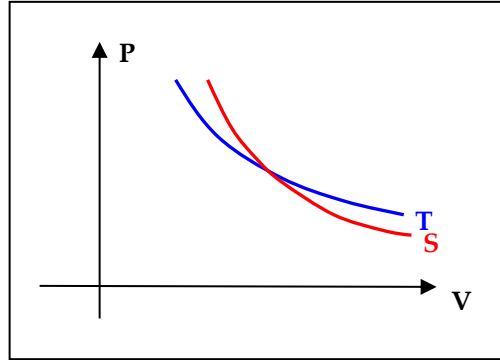


Figure 3 :

Isentropique (en rouge) et isotherme dans le diagramme (P,V). En un point donné la pente de l'isentropique (transformation à entropie constante donc : réversible et sans échange de chaleur) γ fois supérieure à celle de l'isotherme (transformation à température constante).

¹⁴ Pour une démonstration détaillée :

Au cours d'une transformation adiabatique réversible, on écrit donc : $PV^\gamma = K$ en notant **K la constante**

Par ailleurs, pour le gaz parfait on a toujours $PV = nRT$, soit : $P = \frac{nRT}{V}$ ce qui permet d'écrire que pour une transformation isotherme :

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

La dérivée de P par rapport à V pour une transformation adiabatique réversible (appelée aussi isentropique) est :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{K}{V^\gamma}\right) = -\gamma \frac{K}{V^{\gamma+1}} = -\gamma \frac{PV^\gamma}{V^{\gamma+1}} = -\gamma \frac{P}{V} = \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

Finalement :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \gamma \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

En un point où se croisent une isotherme et une isentropique, on voit donc que la pente de l'isentropique est égale à γ fois la pente de l'isotherme.

Définition : dans l'étude des systèmes thermodynamique ont étudiera en particulier le cas très répandu dans les fabrications humaines des cycles de transformations. **Un cycle de transformations** est une suite de transformations au terme duquel le système se retrouve dans son état initial.

VI. LE DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

« L'ordre est le plaisir de la raison, mais le désordre est le délice de l'imagination »

Paul Claudel¹⁵

I. Les énoncés du deuxième principe de la thermodynamique

Nous allons donner plusieurs énoncés, tous équivalents, du 2^{ème} principe de la thermodynamique afin de cerner le problème de l'irréversibilité des phénomènes naturels dans les aspects les plus divers. Nous verrons ainsi plusieurs aspects d'une même réalité.

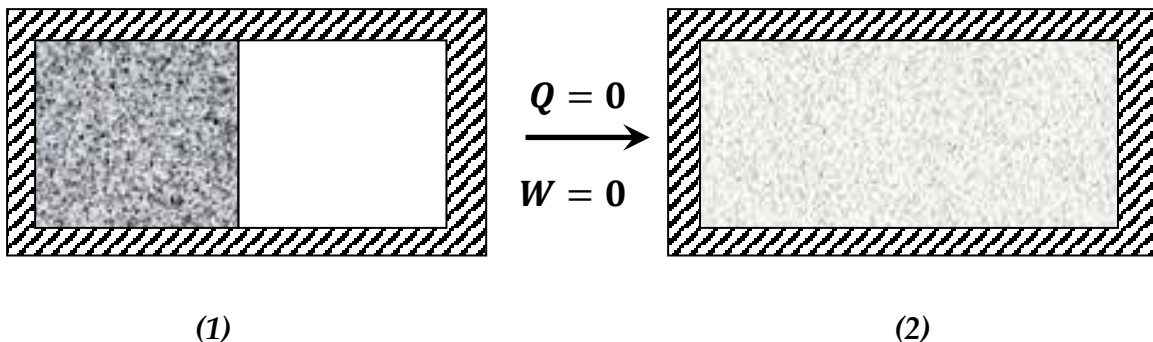
1^{er} Principe : Pour un système qui passe de l'état I à l'état F on a :

$$Q + W = U_F - U_I$$

Il n'y a ici aucune différence de nature entre les états I et F car le 1^{er} Principe décrit comme tout aussi probable la transition $I \rightarrow F$ et la transition $F \rightarrow I$ pour laquelle on a :

$$U_I - U_F = -Q - W$$

Exemple 1 : la détente de Joule

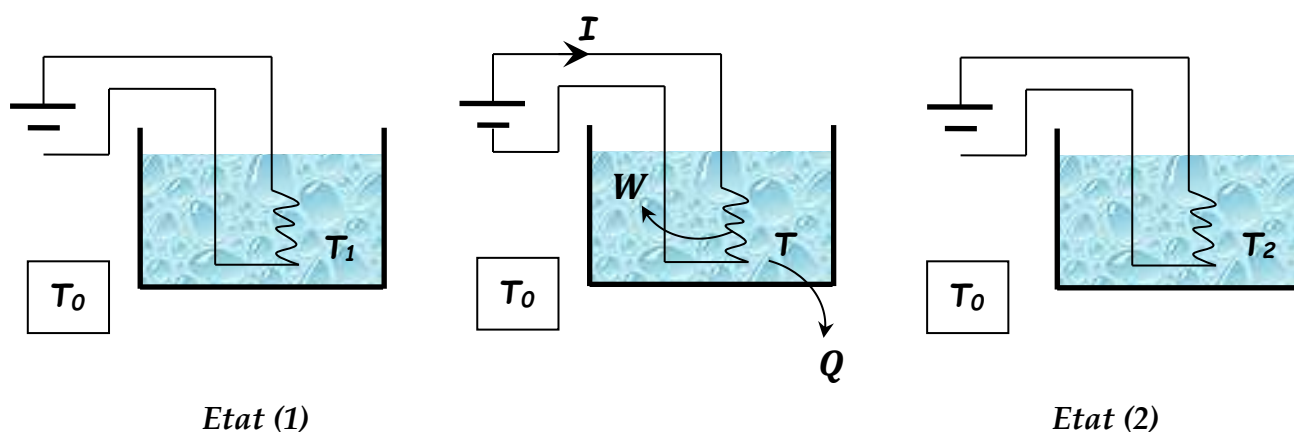


Le 1^{er} Principe ne s'oppose pas à la transformation (2) \rightarrow (1). Or, on sait qu'il est impossible de l'observer !

¹⁵ Préface au Soulier de satin

Exemple 2 :

Dans cette expérience un récipient aux parois diathermanes est chauffé par effet Joule pendant un temps t . Un travail $W = RI^2t$ est donc fourni à l'eau. Celle-ci cède une quantité de chaleur Q au milieu extérieur afin de maintenir son équilibre thermique avec celui-ci. Dans les états (1) et (2) l'eau est en équilibre thermique avec l'extérieur.



Les états (1) et (2) de l'eau sont identiques et donc $T_1 = T_0 = T_2$. En conséquence au cours de la transformation qui fait passer le système (ici l'eau) de l'état (1) à l'état (2) il n'y a pas de variation de l'énergie interne de l'eau :

$$\Delta U = W + Q = 0 \text{ et } W = -Q$$

Le fait que l'échange de chaleur soit indépendant du sens du courant montre que le processus inverse qui verrait l'eau passer de l'état (2) vers l'état (1), toléré par le 1^{er} Principe et où l'eau prendrait de la chaleur au thermostat pour faire passer le courant en sens inverse dans la résistance, est non seulement irréalisable, mais en fait inconcevable.

Ainsi, passant en revue les processus physiquement observables on s'aperçoit que les processus inverses ne sont jamais présentés par la nature. Ils doivent être considérés comme irréalisables. Ainsi toute évolution observée sera considérée comme naturelle, et l'évolution inverse, jamais observée, considérée comme non naturelle.

Pour aller plus loin établissons quelques définitions : observons l'interaction d'un système et de son environnement. On appellera :

- ✓ processus naturel une évolution où l'ensemble {système + environnement} se rapproche d'un état d'équilibre. Le processus inverse où cet ensemble s'écarterait de l'équilibre, n'est jamais observé.
- ✓ processus réversible : le cas limite où l'ensemble {système + environnement} passe, dans un sens ou dans l'autre, par une suite d'états d'équilibre. Celui-ci est en réalité impossible car on ne peut éliminer totalement les phénomènes dissipatifs (voir exemple 2 ci-dessus). Néanmoins on peut le considérer comme un cas limite d'une transformation quasi-statique où l'on pourrait négliger les phénomènes dissipatifs.

Nous classerons les processus physiques en trois catégories en désignant sous le nom de « Portion de l'Univers Intéressée » (PUI) l'ensemble des parties de l'univers qui interviennent dans le processus. Elle est isolée thermiquement et mécaniquement du reste du monde.

- a. Processus naturels : la PUI évolue vers un état d'équilibre
- b. Processus non naturels : la PUI s'écarterait d'un état d'équilibre
- c. Processus réversibles : la PUI évolue à travers une succession d'états d'équilibre.

Seuls les premiers de ces trois types de processus apparaissent dans l'univers. Les troisièmes peuvent cependant être envisagés théoriquement et comme limite de certains processus naturels.

Considérons l'univers dans sa totalité, et soit un processus (1) → (2) suivi par un système. Ce processus entraîne une modification de l'univers. Si le processus (2) → (1) est possible, il ne peut se produire en ramenant l'univers dans son état initial. Nous considérerons cette dernière affirmation comme générale et l'érigerons en principe. Nous en ferons à partir de maintenant le 2^{ème} Principe de la thermodynamique.

Les énoncés du 2^{ème} Principe de la thermodynamique

Premier énoncé : *"Un système isolé qui a subi une évolution ne peut revenir spontanément à son état initial"*

Ceci n'est qu'un des nombreux énoncés du 2^{ème} Principe. Il y en a d'autres.

Énoncé de Clausius : *"Il est impossible de construire une machine qui, opérant suivant un cycle de transformations, n'ait produit au cours du cycle d'autre effet que le transfert d'une quantité de chaleur d'un corps froid à un corps chaud".*

Si une telle machine existait alors :

A la fin du cycle elle serait, par définition, revenue dans son état initial : il suffirait de mettre les deux sources en contact pour que l'échange restitué à la source froide la quantité de chaleur qu'elle aurait initialement cédée. Ceci contredirait le premier énoncé du 2^{ème} Principe.

Pour produire un autre énoncé il faut définir la notion de source de chaleur.

Une source de chaleur, que l'on notera S , « est un corps de grande masse ($\cong \infty$) à température T constante ».

Si S cède ou reçoit une quantité de chaleur Q , sa capacité calorifique étant ∞ , tant que Q est fini la température de S reste inchangée.

Énoncé de Kelvin : *"Il est impossible de construire une machine qui, opérant suivant un cycle de transformations, n'ait produit à la fin de ce cycle d'autre effet que l'extraction d'une quantité de chaleur positive d'une source unique et la production d'un travail positif"* (cette impossibilité persiste même dans le cas d'une machine qui fonctionnerait selon un cycle réversible).

Remarque : on aurait ici $Q > 0$ et $W < 0$ cet énoncé traduit l'impossibilité de fabriquer des moteurs qui fonctionnent selon un cycle monotherme (cycle de transformations au cours duquel le système n'échange de chaleur qu'avec une seule et unique source).

Une expression simplifiée de l'énoncée de Kelvin pourrait être : « *pour faire fonctionner un moteur il est nécessaire de gaspiller une partie de l'énergie* ».

Exemple : si un cycle monotherme moteur était réalisable, alors on pourrait faire tourner le moteur d'un bateau qui prendrait de l'eau dans la mer, en extrairait de la chaleur et rejetterait des glaçons, sans autre conséquence sur l'univers.

Conséquence : au cours d'un cycle monotherme de transformations d'un système quelconque le système ne peut fournir au milieu extérieur un travail positif et, en conséquence, il reçoit du milieu extérieur un travail positif ($W > 0$).

Les 1^{er} et 2^{ème} Principes de la thermodynamique interdisent toute forme de mouvement perpétuel. Notamment :

- La production d'un travail indéfiniment sans prendre d'énergie nulle part, ce serait le mouvement perpétuel de 1^{ère} espèce, est interdite par le 1^{er} Principe
- La production d'un travail au cours d'un cycle avec emprunt de chaleur à une seule source, ce serait le mouvement perpétuel de 2^{ème} espèce, est interdite par le 2^{ème} Principe.

Transformations mettant en jeu deux sources de chaleur (transformations diatherme) : égalité et inégalité de Clausius, approche du concept d'entropie via le diagramme de Raveau¹⁶

Nous nous intéressons ici aux transformations cycliques d'un système quelconque qui échange de la chaleur avec deux sources.

Nous avons vu que le 2^{ème} Principe ne s'oppose pas dans ce cas à ce que le travail fourni au milieu extérieur par le système soit positif (avec la convention adoptée on aura donc $W < 0$).

Les modifications du système au cours du cycle proviennent d'échanges avec trois sources :

1. Une source d'énergie mécanique : elle fournit W au système
2. Une source chaude C_1 à température T_1 : elle fournit Q_1 au système
3. Une source froide C_2 à température $T_2 < T_1$: elle fournit Q_2 au système

¹⁶ Camille Raveau, physicien français ([11 janvier 1867-15 avril 1953](#))

Ces modifications sont les seules du milieu extérieur et de l'univers à prendre en considération.

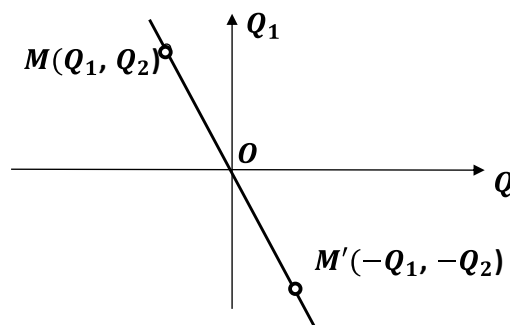
Cycle : il est défini totalement par la seule donnée de Q_1 et Q_2 car :

$$Q_1 + Q_2 + W = 0$$

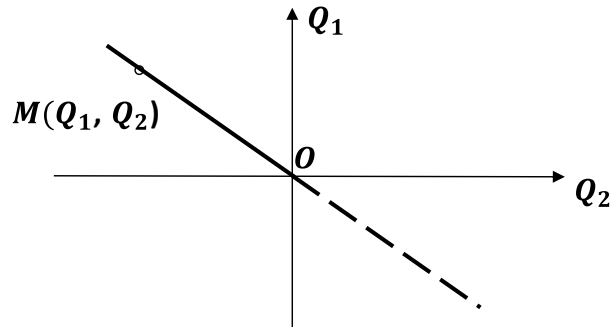
Donc on pourra représenter le fonctionnement du cycle par un point représentatif dans le diagramme (Q_1, Q_2) , dit diagramme de Raveau.



Nous allons maintenant énoncer et démontrer un certain nombre de propriétés intéressantes de ce diagramme. Ces propriétés nous amèneront naturellement à l'égalité et l'inégalité de Clausius, puis à la notion d'entropie.

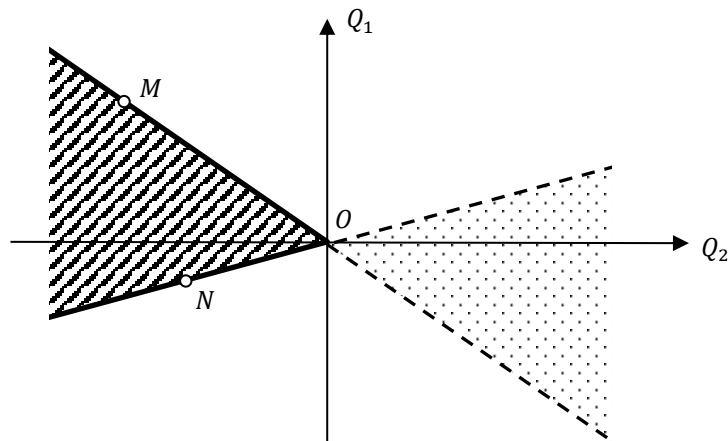
- (1) D'après le 2^{ème} Principe si le point $M(Q_1, Q_2)$ représente un cycle réel, alors $M'(-Q_1, -Q_2)$ est non réel. En effet, s'il n'en était pas ainsi alors en faisant se succéder les deux cycles (Q_1, Q_2) et $(-Q_1, -Q_2)$ il serait possible d'effacer toute trace d'un cycle réel dans l'univers. Ainsi avec deux cycles réels, donc irréversibles, il serait possible de faire un cycle réversible.



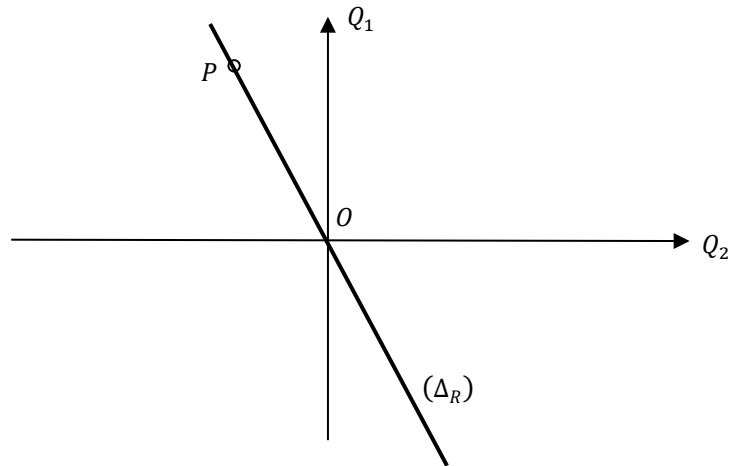
- (2) Si $M(Q_1, Q_2)$ est un cycle réel, alors tout cycle de coordonnées $(\lambda Q_1, \lambda Q_2)$, $\lambda > 0$ est réalisable. Il est construit par homothétie du premier système. Il s'en suit que tous les points de la demi droite OM sont représentatifs de cycles réels.



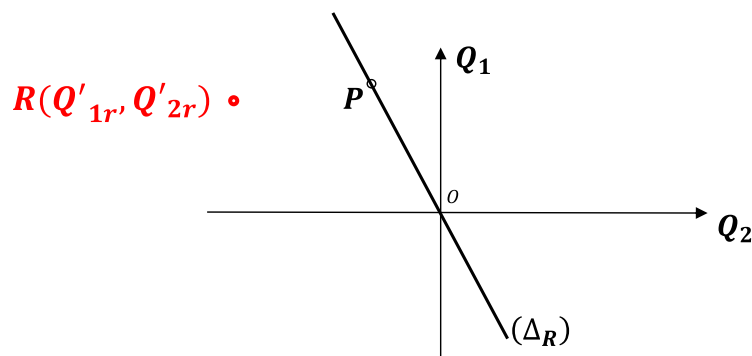
- (3) Soit $N(Q_1', Q_2')$ un autre cycle réalisable, alors $(\mu Q_1', \mu Q_2')$, $\mu > 0$, en est un aussi, ainsi que tout cycle dont le point représentatif a pour coordonnées $(\lambda Q_1 + \mu Q_1', \lambda Q_2 + \mu Q_2')$, avec $\lambda > 0$ et $\mu > 0$ . Par contre les cycles tels que $\lambda < 0$ et $\mu < 0$  sont irréalisables.



- (4) Soit $P(Q_{1r}, Q_{2r})$ un cycle réversible. Alors tout point de coordonnées $\lambda(Q_{1r}, Q_{2r})$ avec $\lambda \in \mathbb{R}$ est aussi un cycle réversible.



- (5) Si $R(Q'_{1r}, Q'_{2r})$ est aussi un cycle réversible alors qu'il n'est pas sur la droite (Δ_R) , où P est le point de coordonnées (Q_{1r}, Q_{2r}) , alors cela signifie que tout cycle du type $\lambda(Q_{1r}, Q_{2r}) + \mu(Q'_{1r}, Q'_{2r})$, $\lambda, \mu \in \mathbb{R}$ est un cycle réversible, et donc que tous les cycles sont réversibles. Ceci est manifestement faux, donc si R est le point représentatif d'un cycle réversible, il est nécessairement sur la droite (Δ_R) .



Conséquence: tous les cycles réversibles ont leur point représentatif sur une droite du diagramme de Raveau.

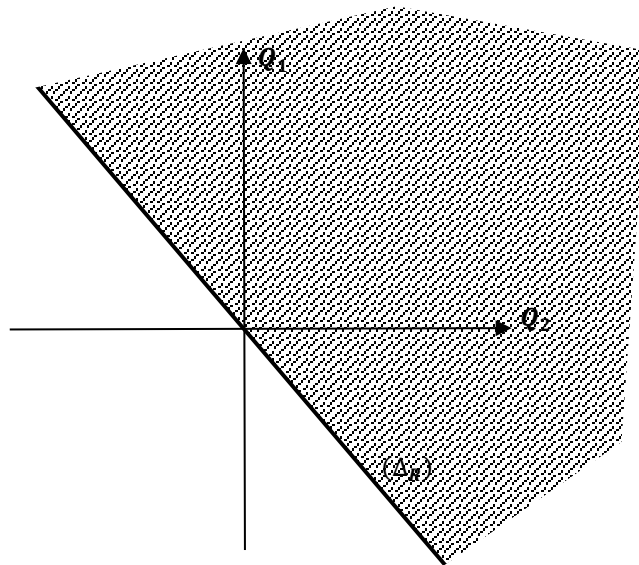
- (6) Conséquence de (5) : le rapport $\left(\frac{Q_1}{Q_2}\right)_{rev}$, pente de la droite des transformations réversibles, est indépendant du système étudié et de la nature des cycles réversibles qu'il décrit, et ne dépend que des sources. Il en est une caractéristique. On pourra donc écrire :

$$\left(\frac{Q_1}{Q_2}\right)_{rev} = f(T_1, T_2)$$

car la caractéristique d'une source est sa température. Nous ignorons pour le moment quelle est la forme de la fonction f

(7) Tous les cycles réalisables sont d'un seul côté de la droite des cycles réversibles. En effet, s'il n'en était pas ainsi tout cycle réversible pourrait se regarder comme une combinaison linéaire de deux cycles réalisables (donc irréversibles) et par suite tout cycle serait réalisable, notamment les cycles réversibles.

(8) Quels sont les cycles réalisables ?



Il suffit de choisir un cycle monotherme manifestement réalisable pour trouver le demi-plan correspondant aux cycles réalisables. Considérons un système qui reçoit du travail et le transforme intégralement en chaleur (les freins d'une automobile par exemple). On a alors $W > 0$ et $Q < 0$. Ce cycle est réalisable.

Le demi-plan contenant les demi-axes $Q_1 < 0$ et $Q_2 < 0$ est celui des cycles réalisables.

En conséquence la pente de la droite (Δ_R) des cycles réversibles est négative,

$$\left(\frac{Q_1}{Q_2}\right)_{rev} < 0$$

(9) On admettra que¹⁷ :

¹⁷ « Dans tous les cas où une quantité de chaleur se transforme en travail, et où le corps qui opère cette transformation revient dans son état initial, il faut en même temps qu'une autre quantité de chaleur passe d'un corps chaud à un corps plus froid ; et le rapport de cette dernière quantité de chaleur à la première ne dépend que des températures des deux corps entre lesquels son passage s'effectue, et non de la nature de la matière médiatrice ». Rudolf Clausius, dans son mémoire intitulé « Sur une nouvelle forme du second principe de la théorie ».

$$\left(\frac{Q_1}{Q_2}\right)_{rev} = -\frac{T_1}{T_2}$$

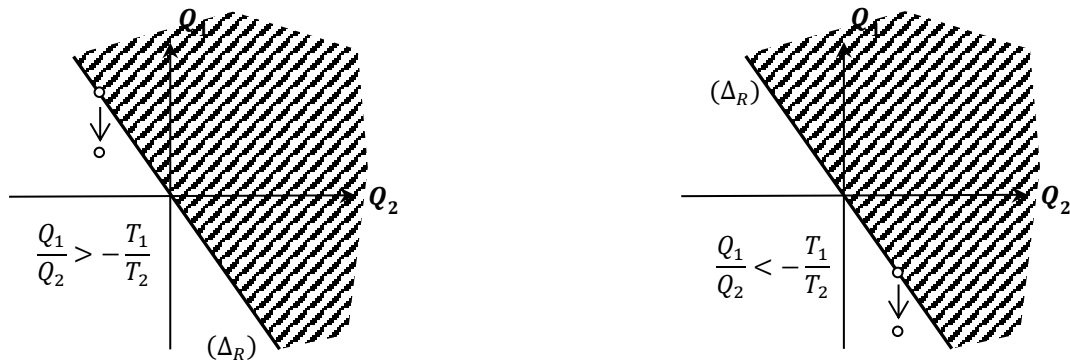
Remarque : T_1 et T_2 sont les températures des sources, mais ce sont aussi celles du système au moment où celui-ci échange avec elles respectivement Q_1 et Q_2
D'où il vient :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

qui est l'**égalité de Clausius** caractérisant les transformations réversibles

(10) Cycles réels :

Ils sont caractérisés par :



Ces deux cas ont la même conséquence :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

qui est l'**inégalité de Clausius** caractérisant les transformations irréversibles.

Dans le cas d'échanges non plus avec deux sources, mais avec un grand N sources l'égalité et l'inégalité de Clausius s'écriront respectivement un cycle réversible et un cycle réel:

mécanique de la chaleur » (1854), in « Dictionnaire d'histoire et philosophie des sciences » sous la direction de Dominique Lecourt, PUF, 2003

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

Et

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} < 0$$

Avec un grand nombre de sources on écrira et à la limite d'un nombre infini de sources échangeant des quantités infiniment petites de chaleur :

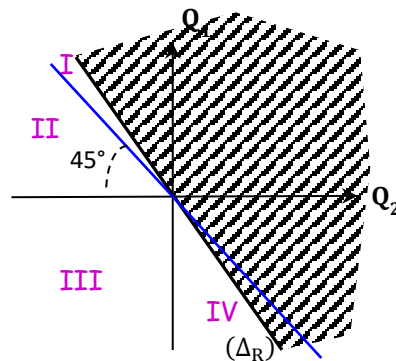
- dans le cas des **transformations réversibles**

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

- dans le cas des **transformations irréversibles**

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

Caractérisation des différentes zones du diagramme de Raveau :



I : $Q_1 + Q_2 > 0$ donc $W < 0$ les cycles de ce domaine correspondent à des machines thermiques

II : $Q_1 + Q_2 < 0$ donc $W > 0$

Ici on a de plus $|Q_1| < |Q_2|$, $Q_1 > 0$ et $Q_2 < 0$ donc la source chaude apporte de la chaleur au système, qui en cède à la source froide, et de pour cela le système reçoit du travail. Les cycles de ce domaine n'ont strictement aucun intérêt.

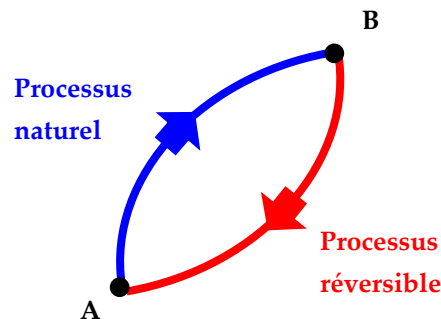
III : $Q_1 + Q_2 < 0$ donc $W > 0$

Ici, $Q_1 < 0$ et $Q_2 < 0$ donc le système reçoit du travail qu'il recède sous forme de chaleur aux deux sources. Les cycles de ce domaine n'ont pas intérêt.

IV : $Q_1 + Q_2 < 0$ donc $W > 0$ et de plus $Q_1 < 0$ et $Q_2 > 0$ le système reçoit donc du travail pour prendre de la chaleur à une source froide et en donner à une source chaude. Ces cycles sont ceux d'une machine frigorifique ou d'une pompe à chaleur.

Notion d'entropie :

Soit un système isolé soumis à une transformation cyclique $A \rightarrow B \rightarrow A$ constituée d'une transformation $A \rightarrow B$ réelle (donc irréversible) et d'une transformation $B \rightarrow A$ réversible (donc idéale)



D'après Clausius sur ce cycle on a :

$$I = \oint \frac{\delta Q}{T} < 0$$

car il est irréversible. Cette intégrale se transforme en une somme sur une transformation $A \rightarrow B$ réelle et une transformation $B \rightarrow A$ réversible :

$$I = \int_{A \text{ réelle}}^B \frac{\delta Q}{T} + \int_{B \text{ rév}}^A \frac{\delta Q}{T} < 0$$

En conséquence :

$$\int_{A \text{ réelle}}^B \frac{\delta Q}{T} < - \int_{B \text{ rév}}^A \frac{\delta Q}{T} = \int_{A \text{ rév}}^B \frac{\delta Q}{T} = \Delta S$$

L'équation :

$$\int_{A}^{B} \frac{\delta Q}{T} = \Delta S$$

rév

définit la variation de **l'entropie S**. **S** est une grandeur d'état, sa variation ΔS au cours d'une transformation caractérise l'irréversibilité de cette transformation.

S étant une grandeur d'état, sa valeur pour un système dans un état d'équilibre ne dépend que des caractéristiques du système dans cet état d'équilibre (P, T, V, \dots). En conséquence, la variation ΔS de l'entropie d'un système, qui subit une transformation entre deux états d'équilibre, ne dépend que des caractéristiques de ces deux états, et en aucun cas de la nature de la transformation que subit le système (réversible, irréversible, ou plus précisément isochore, isotherme, adiabatique...). On pourra donc calculer la variation d'entropie selon une transformation qui n'est pas obligatoirement la transformation réelle, mais qui permet de faire un calcul « faisable ». Ce calcul donnera le même résultat que celui que l'on ferait en suivant le chemin de transformation réellement suivi par le système, il suffit de considérer le même état initial et le même état final.

Si le système est isolé alors $\delta Q_{réelle} = 0$ et il n'y a pas, par définition, d'échange d'énergie avec l'extérieur. Donc :

$$\int_{A}^{B} \frac{\delta Q}{T} = 0 < \Delta S$$

(transformation
réelle)

D'où $\Delta S > 0$ pour toute transformation d'un système isolé. C'est le cas de l'univers qui va vers un désordre¹⁸ croissant où toutes les différences susceptibles de donner lieu à un effet disparaissent au cours des transformations

¹⁸ Voir le complément intitulé « Eléments d'histoire sur le concept d'entropie » à la fin de ce chapitre

spontanées qui se succèdent, le menant ainsi à sa « mort thermique » selon le mot de Clausius.

Le « Dictionnaire d'histoire et philosophie des sciences » (sous la direction de Dominique Lecourt, PUF, 2003) dit : « L'entropie correspond au contenu de transformation d'un corps », c'est-à-dire à sa capacité de subir des transformations spontanées. Plus grande est la valeur de l'entropie d'un corps, plus faible est la capacité du corps à se transformer et plus élevée est son niveau de désagrégation¹⁹ ».

En 1865, dans son mémoire récapitulatif *Sur diverses formes des équations fondamentales de la théorie de la chaleur...* Clausius accomplit le dernier pas de son analyse et unifie la valeur de transformation d'un corps et son niveau de désagrégation par la grandeur qu'il appelle « entropie »²⁰. Il écrit ainsi : « Je préfère emprunter aux langues anciennes les noms des quantités importantes afin qu'ils puissent rester les mêmes dans toutes les langues vivantes ; je proposerai donc d'appeler la quantité S l'entropie du corps, d'après le mot grec $\eta' \tau\rho\omicron\pi\eta'$, transformation. C'est à dessein que j'ai formé ce mot *entropie* de manière qu'il se rapproche autant que possible du mot *énergie* ; car ces deux quantités ont une telle analogie dans leur signification physique qu'une certaine analogie de désignation m'est apparue utile. »

Énoncé de Jean Perrin : "L'entropie d'un système isolé croît au cours de toute transformation spontanée" (ce qui mène à la mort entropique de l'univers).

Enfin, l'irréversibilité de la transformation de travail en chaleur donne lieu à l'énoncé de Thomson du 2^{ème} Principe de la thermodynamique.

Énoncé de Thomson : "La transformation intégrale d'une quantité de chaleur en travail est impossible".

¹⁹ Clausius dans son mémoire intitulé « *Sur l'application du principe de l'équivalence des transformations au travail intérieur* », paru en 1862, essaye de mieux définir l'effet de la chaleur sur les corps en introduisant une nouvelle grandeur nommée *désagrégation*. Il écrit : « l'action de la chaleur tend toujours à diminuer la cohésion des molécules, et lorsque celle-ci est vaincue, à accroître leur distance moyenne. Pour pouvoir exprimer mathématiquement ce fait, nous représenterons le degré de division du corps par une nouvelle quantité que nous nommerons la *désagrégation* du corps, et au moyen de laquelle nous pouvons définir l'action de la chaleur en disant simplement *qu'elle tend à augmenter la désagrégation* ». Ce concept, inopérant, fut finalement abandonné au profit de celui d'*entropie*.

²⁰ « Dictionnaire d'histoire et philosophie des sciences » sous la direction de Dominique Lecourt, PUF, 2003

Cet énoncé traduit l'inéquivalence qualitative du travail et de la chaleur, et par conséquent la dégradation de l'énergie de l'univers, que la physique statistique relie à l'augmentation du désordre en assimilant l'entropie à ce dernier.

Pour qu'il y ait travail il doit exister une force, qui oriente, donc structure, ordonne le système. A contrario la chaleur est un type d'énergie qui provoque de l'agitation thermique et donc du désordre. C'est pourquoi la chaleur est une forme dégradée de l'énergie par rapport au travail, et correspond à une augmentation du désordre.

Le deuxième principe fixe le sens des transformations et fait une distinction qualitative entre travail et chaleur.

On ne peut terminer ce paragraphe sans préciser que si, dans les transformations c'est la variation de l'entropie, comme d'ailleurs autres grandeurs d'état, qui nous intéresse, on peut aussi calculer la valeur de l'entropie elle-même, mais pour cela il faut prendre en compte le **3^{ème} principe de la thermodynamique**, appelé aussi théorème de Nerst (Prix Nobel de Physique 1906) que dit que :

"L'entropie d'un système quelconque peut toujours être prise égale à zéro à la température du zéro absolu".

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

II. Transformations idéales et transformations réelles

1) Transformations réversibles

Soit une telle transformation qui amène un système d'un état initial i à un état final f . On peut écrire :

$$\int_{i_{\text{rév}}}^f \frac{\delta Q}{T} = S_f - S_i$$

Si i et f sont infiniment proches, donc pour une transformation infinitésimale, alors on peut écrire :

$$\frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = dS$$

- Où dS est une différentielle totale exacte

- Cette relation est l'expression mathématique du 2^{ème} Principe de la thermodynamique
- δQ représente ici la quantité de chaleur reçue par le système au cours d'une transformation infinitésimale
- T est la température de la source qui fournit la quantité de chaleur δQ au système. Mais si la transformation est réversible, alors la réversibilité de l'échange de chaleur impose que le système soit en équilibre thermique avec la source et donc que T soit aussi la température du système (cela sera démontré plus loin), en effet puisqu'il y a, à tout instant, équilibre entre les différentes parties de l'univers concernés par la transformation.

2) Transformations réelles

Dans une telle transformation d'un système d'un état initial i à un état final f on a :

$$\int_{i_{réelle}}^f \frac{\delta Q_{réelle}}{T} < S_f - S_i$$

Passant à une transformation infinitésimale on obtient :

$$\frac{\delta Q_{réelle}}{T} < dS$$

Où T est ici la température de la source qui fournit δQ au système. Elle peut être notablement différente de celle du système en cas de transformation non-infinitésimale.

Finalement, quel que soit le cas on pourra toujours écrire :

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

Avec l'égalité dans le cas d'une transformation infinitésimale réversibilité.

3) Transformations adiabatiques

Dans ce cas : $\delta Q = 0$

d'où $\delta S \geq 0$

L'entropie d'un système ne peut pas décroître au cours d'une transformation adiabatique. C'est le principe d'inaccessibilité adiabatique.

Principe d'inaccessibilité adiabatique : "Au cours d'une transformation l'entropie d'un système ne peut diminuer que par échange thermique".

- Transformation réelle : $\delta S > 0$
- Transformation réversible $\delta S = 0$

Dans toute transformation adiabatique réversible l'entropie reste constante.

Le Principe d'inaccessibilité adiabatique est aussi l'une des expressions du deuxième principe de la thermodynamique.

III. Modifications de l'univers accompagnant un processus physique

Nous appellerons « univers » l'ensemble constitué des éléments suivants :

- Le système étudié
- Un nombre, éventuellement infini de sources de chaleur
- Un réservoir supposé unique d'énergie mécanique

Le réservoir d'énergie mécanique pourra être par exemple une machine de Carnot (un moteur), et ses deux sources de chaleur le radiateur assurant le refroidissement d'un part et les parties du gaz concernées par l'explosion.

D'une façon générale, Clausius rend compte du changement apporté à l'entropie d'un système lorsque celui-ci voit son état modifié par un transfert de chaleur en écrivant :

$$\text{Variation d'entropie} = \frac{\text{énergie fournie sous forme de chaleur}}{\text{température à laquelle a lieu le transfert}}$$

1) Variations d'entropie d'une source de chaleur

Une source de chaleur a, par définition, une capacité calorifique infinie, ainsi sa température reste constante au cours des processus auxquels elle participe et ceci quelle que soit la quantité de chaleur qu'elle échange.

- Au cours de la transformation chaque partie de la source ne fournira qu'une quantité infinitésimale de chaleur.
- La source de chaleur reste donc en équilibre interne pendant le transfert.
- Ainsi la modification de son état est entièrement définie par la quantité totale de chaleur qu'elle fournit au cours de la transformation.


- La transformation interne de la source apparaît donc comme réversible. Ainsi lorsqu'elle fournit la quantité de chaleur Q au système, sa variation d'entropie est :

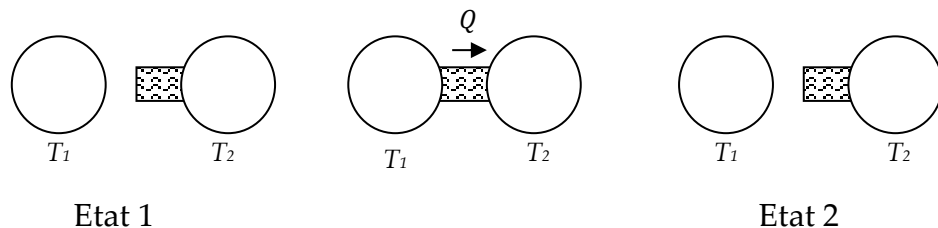
$$\Delta S_{source} = -\frac{Q}{T}$$

Ceci n'implique nullement que le processus global soit réversible.

Exemple : soient deux sources de chaleur à températures différentes mises en contact par un fil fin. Il y a transfert de chaleur entre les deux sources, de la plus chaude vers la plus froide. Le processus est réversible pour les deux sources, mais pas pour le fil.

Application :

Soient deux sources C_1 à température T_1 et C_2 à température T_2 , telles que $T_1 > T_2$. Ces deux sources sont mises en contact par un conducteur thermique idéal . L'ensemble est isolé. Le système est soumis à un changement d'état décrit par la figure ci-dessous :



L'ensemble est isolé, le conducteur reçoit Q_1 de C_1 et Q_2 de C_2 , et les états 1 et 2 sont identiques. Donc le 1^{er} Principe s'écrit ici : $\Delta U = Q_1 + Q_2 = 0$, et plus précisément : $Q_1 = -Q_2 = Q$

La transformation globale est irréversible donc :

$$\Delta S_{totale} = \Delta S_{C_1} + \Delta S_{C_2} + \Delta S_{cond}$$

Soit :

$$\Delta S_{totale} = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} + \Delta S_{cond} > 0$$

Le conducteur subissant un cycle de transformations, sa variation d'entropie est nulle : $\Delta S_{cond} = 0$. $T_1 > T_2 \Rightarrow Q > 0$: c'est bien la source chaude qui cède une quantité de chaleur positive à la source froide.

Si la transformation était réversible on aurait $\Delta S_{totale} = 0$ un transfert de chaleur non nul, $Q \neq 0$ ne serait donc possible qu'à condition d'avoir égalité des températures, $T_1 = T_2$

2) Variation d'entropie du système

La variation d'entropie se calcule selon la méthode suivante :

$$\Delta S_{syst} = \int_{\text{état } i}^{\text{état } f} \frac{\delta Q}{T} = S_f - S_i$$

Ce calcul se fait selon un « chemin » représentant une transformation réversible entre l'état initial i réel et l'état final f réel.

La température T du système varie généralement sur ce genre de calcul.

3) Variation d'entropie de l'Univers

On prendra ici l'exemple d'une machine de Carnot (qui par définition fonctionne selon un cycle réversible de quatre transformations, deux isothermes et deux isentropiques) échangeant de la chaleur avec des sources en nombre potentiellement infini. Elle est calculée par la relation :

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sources} + \Delta S_{syst} + \Delta S_{\text{réservoir d'énergie mécanique}}$$

a) Pour le système on a :

$$\Delta S_{syst} = \int_{\text{état } i}^{\text{état } f} \frac{\delta Q}{T} = S_f - S_i$$

b) Pour l'ensemble des sources on a :

$$\Delta S_{sources} = \int_{\text{état } i}^{\text{état } f} -\frac{\delta Q}{T_s}$$

c) Le réservoir d'énergie mécanique a fourni un travail W et est revenu dans son état initial donc :

$$\Delta S_{\text{réservoir d'énergie mécanique}} = 0$$

Soit au total pour l'univers :

$$\Delta S_{\text{univ}} = S_f - S_i - \int_{\text{état } i}^{\text{état } f} \frac{\delta Q}{T_s}$$

Or l'intégrale dans cette équation est précisément celle qui est inférieure à la différence $S_f - S_i$ pour les transformations réelles (inégalité de Clausius).

Il s'en suit que :

$$\Delta S_{\text{univ}} > 0$$

Tout processus physique entraîne un accroissement de l'entropie de l'univers, sauf s'il est réversible, auquel cas l'entropie de l'univers reste stationnaire.

Tout changement résulte de l'effondrement sans but de l'énergie et de la matière dans le désordre

Peter Atkins²¹

²¹ in Le doigt de Galilée – chapitre 4 : l'entropie, le ressort du changement, Dunod 2004



*Détail de l'horloge astronomique de Prague, qui est une allégorie
du deuxième principe*

« Bien que des événements systématiques s'y déroulent, ils sont entraînés par la génération d'un désordre plus grand ailleurs lors de la chute du poids. La nourriture est comme le poids, les enzymes comme les rouages et nos propres actions comme le mouvement des jacquemarts. Cela ne veut pas dire qu'il n'y a pas de libre-arbitre, mais l'argument qui démontre son existence ne tiendrait pas dans cette page ».

Peter Atkins²²

²² *ibid.*

COMPLÉMENT :

Eléments d'histoire sur le concept d'entropie

Le cas de la notion d'entropie est exemplaire pour illustrer la dualité entre microscopique et macroscopique qui divise les théories physiques et qui, nonobstant leurs approches apparemment contradictoires, sont destinées à décrire le même monde.

L'**entropie** est tout d'abord un concept introduit en thermodynamique pour **quantifier l'irréversibilité des transformations physiques**, affirmée par le deuxième principe. Puis, ce concept a émergé à nouveau, sous une forme différente, de l'étude de la transmission de l'information par les moyens de communication.

De là est ressorti une définition plus générale de l'entropie, largement utilisée non seulement en thermodynamique, mais aussi en physique statistique, en mécanique quantique, en mathématiques, en sociologie, en traitement des images...

Dans le langage courant, « augmentation d'entropie » est devenu synonyme de « diminution d'information » ou « désorganisation », ce qui est souvent justifié, mais parfois simplificateur.

1) Définition de Clausius

C'est en 1842 que **Julius Robert von Mayer** découvre que la chaleur et le travail sont deux manifestations « interchangeables » d'une même entité : l'énergie, **du grec *εργον* « qui produit du travail »**, elle-même conservée dans toutes les transformations.

Dès 1824 **Sadi Carnot** dans ses travaux sur les machines thermiques, introduit la notion d'irréversibilité de la transformation de travail en chaleur, qu'il traduit quantitativement par le calcul du rendement. Plus tard **Clausius** exprime l'irréversibilité en affirmant qu'« *un processus spontané dont le seul résultat final est le transfert net de chaleur d'un corps de température donnée à un corps plus chaud est impossible* ». Pour **Kelvin** « *un processus spontané dont le seul résultat final est la transformation en travail d'une certaine quantité de chaleur prise d'une source de température unique est impossible* ».

Dans un article écrit en 1850, **Clausius** démontre que le rapport Q/T , où Q est la quantité de chaleur « contenue » dans un système fermé et T la température de ce

dernier, ne peut que croître ou rester constant. Il appelle cette nouvelle entité l'*entropie*²³, **du grec *εντροπη*, « cause d'évolution »**, et il la définit comme une mesure de la **quantité d'énergie d'un système qui ne peut être convertie en travail**. Plus l'entropie est élevée, moins l'énergie est récupérable sous forme de travail. Il montre que « *l'entropie d'un système isolé ne décroît jamais* », ce qui est une autre formulation du deuxième principe de la thermodynamique.

Le « Dictionnaire d'histoire et philosophie des sciences » (sous la direction de Dominique Lecourt, PUF, 2010) dit : « L'entropie correspond au contenu de transformation d'un corps », c'est-à-dire à sa capacité de subir des transformations spontanées. Plus est grande est la valeur de l'entropie d'un corps, plus faible est la capacité du corps à se transformer et plus élevée est son niveau de désagrégation²⁴ ».

En 1865, dans son mémoire récapitulatif *Sur diverses formes des équations fondamentales de la théorie de la chaleur...* Clausius accomplit le dernier pas de son analyse et unifie la valeur de transformation d'un corps et son niveau de désagrégation par la grandeur qu'il appelle « entropie »²⁵. Il écrit ainsi : « Je préfère emprunter aux langues anciennes les noms des quantités importantes afin qu'ils puissent rester les mêmes dans toutes les langues vivantes ; je proposerai donc d'appeler la quantité S l'*entropie* du corps, d'après le mot grec $\eta' \tau\rho\omicron\pi\eta'$, transformation. C'est à dessein que j'ai formé ce mot *entropie* de manière qu'il se rapproche autant que possible du mot *énergie* ; car ces deux quantités ont une telle analogie dans leur signification physique qu'une certaine analogie de désignation m'est apparu utile. »

2) Définition microscopique de Boltzmann

Boltzmann cherche la solution dans *le concept de probabilité* (permettant de passer de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique.). La probabilité n'est pas utilisée

²³ Ceci est l'interprétation donnée dans l'ouvrage de Sylvie Vauclair, intitulé « Eléments de physique statistique. Hasard, organisation, évolution », dans son édition de 1993, InterEditions, Paris. Il faut noter que d'autres interprétations sont sensiblement différentes, notamment celle présentée par Dominique Lecourt dans son Dictionnaire d'histoire et philosophie des sciences (PUF 2006 pour sa quatrième édition, 2^{ème} tirage : janv. 2010)

²⁴ Clausius dans son mémoire intitulé « *Sur l'application du principe de l'équivalence des transformations au travail intérieur* », paru en 1862, essaye de mieux définir l'effet de la chaleur sur les corps en introduisant une nouvelle grandeur nommée désagrégation. Il écrit : « L'action de la chaleur tend toujours à diminuer la cohésion des molécules et, lorsque celle-ci est vaincue, à accroître leur distance moyenne. Pour pouvoir exprimer mathématiquement ce fait, nous représenterons le degré de division du corps par une nouvelle quantité que nous nommerons la *désagrégation* du corps, et au moyen de laquelle nous pouvons définir l'action de la chaleur en disant simplement *qu'elle tend à augmenter la désagrégation.* »

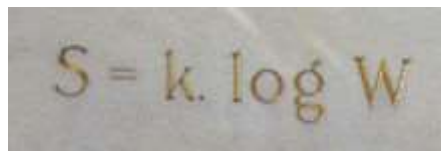
²⁵ « Dictionnaire d'histoire et philosophie des sciences », *op. cit.*

comme moyen d'approximation, mais comme principe explicatif : "Population nombreuse" = "Système qui a un comportement nouveau".

Dans un article fondamental intitulé « *Sur le rapport entre le deuxième principe de la mécanique de la chaleur et le calcul des probabilités* », Boltzmann réinterprète le concept d'entropie en soutenant qu'il n'est rien d'autre que l'expression macroscopique du fait que de grandes quantités de molécules tendent à passer d'un état moins probable à un état plus probable. Il établit donc un lien précis entre l'entropie d'un système et la probabilité de son état macroscopique qu'il définit à partir du nombre de configurations microscopiques (états des particules à l'échelle microscopique) qui conduisent au même état macroscopique. Il appelle W ce nombre (ce sera Ω dans le présent cours).

Considérons un objet quelconque. On peut le caractériser par un certain nombre de grandeurs observables : sa température, son volume, sa pression, sa densité. Or, il existe un très grand nombre de positions, de vitesses et d'une manière générale, d'états des particules qui composent cet objet et qui donnent les mêmes valeurs des grandeurs observées. Soit Ω ce nombre. En considérant l'additivité de l'entropie et la nécessité de retrouver à l'échelle macroscopique l'expression de Clausius, Boltzmann en a déduit qu'on pouvait exprimer *l'entropie statistique* sous la forme :

$$S = k_B \ln \Omega$$



La formule de Boltzmann sur sa tombe à Vienne

3) Définition statistique moderne

Depuis Boltzmann la définition statistique de l'entropie a évolué, par analogie avec la «théorie de l'information» due à Claude Shannon (1949).

La définition de Shannon part de la notion d'information. Il estime que l'information i_ℓ correspondant à un événement ℓ de probabilité P_ℓ peut être évaluée par :

$$i_\ell = -k \ln P_\ell$$

Pour comprendre l'intuition qui a amené Shannon à imaginer cette loi en Log, considérons l'exemple suivant. Soient deux événements indépendants ℓ et ℓ' de probabilités respectives P_ℓ et $P_{\ell'}$, l'évènement défini en termes de probabilité par « ℓ et ℓ' » a pour probabilité :

$$P_{\ell \text{ et } \ell'} = P_\ell \cdot P_{\ell'}$$

l'information, et on devrait plutôt dire « la quantité d'information », $i_{\ell\ell'}$ correspondant à un évènement « ℓ et ℓ' » est :

$$i_{\ell\ell'} = i_\ell + i_{\ell'}$$

il fallait donc imaginer une loi qui soit additive en termes de quantité d'information et multiplicative en termes de probabilités. Dès lors une relation logarithmique s'imposait entre information correspondant à un phénomène et sa probabilité.

$$\begin{aligned} i_{\ell\ell'} &= -k \ln P_{\ell \text{ et } \ell'} \\ &= -k \ln P_\ell \cdot P_{\ell'} \\ &= -k(\ln P_\ell + \ln P_{\ell'}) \\ &= i_\ell + i_{\ell'} \end{aligned}$$

On note qu'un évènement certain ($P_\ell = 1$, exemple : « *cette année il y a de la neige à Québec en janvier* ») correspond à information nulle (aucune information). Par contre un évènement très incertain (probabilité très faible) a un contenu d'information fort (exemple : « *cette année il y a de la neige à Paris en juillet* »).

Si l'on considère que l'évènement ℓ ne s'est pas encore produit, alors la **potentialité** I_ℓ que le système que nous considérons apporte ultérieurement l'information correspondant à l'évènement ℓ est :

$$I_\ell = -k P_\ell \ln P_\ell$$

Si maintenant on considère tous les évènements possibles dans le système, on peut définir une quantité S qui représente la **potentialité d'information** que le système aurait d'apporter à l'extérieur, si on pouvait distinguer chacun des évènements possibles :

$$S = -k \sum_\ell P_\ell \ln P_\ell$$

Cette quantité S sera utilisée comme définition de l'entropie statistique.

Imaginons que l'un des évènements se produit, il est alors certain, sa probabilité devient égale à 1, et sa contribution à S devient nulle. La potentialité du système d'apporter de l'information ultérieure a diminué.

En physique statistique ce potentiel d'information global contenu dans les évènements possibles pouvant survenir dans un système est assimilé à l'entropie. **Plus le système contient une potentialité d'évènements incertains (plus il est désordonné), plus son entropie est grande.**

VII. LES MACHINES THERMIQUES



*Le fardier à vapeur (1770-71) de Joseph Cugnot ²⁶ (1725-1804),
Conservatoire National des Arts et Métiers – Paris*

Mais quel intérêt a donc cette machine à vapeur pour nous autres humains du XXI^{ème} siècle, convaincus d’être infiniment plus cultivés que nos rustiques prédécesseurs du XVIII^{ème} ?

Un excellent élément de réponse nous est donné par Peter Atkins, génial Professeur de chimie et membre du Lincoln College de l’Université d’Oxford :

« La thermodynamique n’a pas la réputation d’une bagatelle, car l’impression qu’elle donne est desservie par son origine, l’étude de l’efficacité des machines à

²⁶ Le fardier à trois roues (1769) fut suivi d’un nouveau fardier à quatre roues en 1770.

vapeur. Une machine à vapeur est, semble-t-il, l'archétype de la lourdeur et l'on n'imagine pas qu'elle ait un rapport avec des phénomènes aussi délicats qu'une feuille qui se déplie, et encore moins avec la naissance de l'humour. Les machines à vapeur symbolisent l'industrie lourde, et par extension l'oppression et le poids social de l'industrialisation. Elles représentent la souillure plus que la pureté, la ville plus que la nature, la lourdeur plus que la délicatesse. Comment de tels pachydermes, suants, soufflants, grinçants, sifflants et suintants auraient-ils quelque chose à voir avec la compréhension du délicat réseau d'évènements qui nous entoure, nous enrichit et pénètre tous les aspects de ce monde merveilleux ?

Nous comprenons que c'est en devenant sans cesse plus abstraite que la science devient de plus en plus éclairante. C'est également le cas ici ? Quand nous enlevons la ferraille pour mettre à nu l'abstraction d'une machine à vapeur, nous obtenons une représentation du ressort de tout changement. Cela signifie que si nous regardons l'essence d'une machine à vapeur, son cœur abstrait, en ignorant tous les détails de sa réalisation (la vapeur, les tuyaux qui fuient, les suintements d'huile et de graisses, les grincements et les rivets) nous obtenons un concept qui s'applique à toute la diversité des phénomènes. La science est ainsi : elle distille l'essence de la réalité, les grandes idées, et elle trouve le même esprit abstrait dans la Nature. Identifier des principes identiques dans différents phénomènes signifie que nous comprenons d'un coup tout un pan du monde. A travers les yeux d'un poète, nous voyons la surface des évènements, ce qui ne les rend pas moins émouvants ni touchants. A travers les yeux d'un savant, nous pénétrons sous la surface et rencontrons l'esprit qui y réside. Sous les phénomènes réside l'esprit de la machine à vapeur.²⁷

I. Introduction

Un moteur mécanique se borne à restituer sous forme de travail une énergie potentielle qu'une précédente interaction avec le monde lui a conférée : cause et effet sont de même nature, équivalents.

Dans un moteur thermique les échanges de chaleur entraînent un changement des propriétés mécaniques : dilatation ou contraction. Le mouvement du piston résulte d'une transformation intrinsèque du système et non

²⁷ Peter Atkins, Le doigt de Galilée, dix grandes idées pour comprendre la Science, Ed. Dunod, Paris 2004

simplement d'une transmission de mouvement. Le moteur thermique n'est pas un dispositif passif, il produit du mouvement à proprement parler. Dès lors se pose le problème du rendement.

Sadi Carnot²⁸ (Paris, 1796-1832) propose une description très progressive et euristique des machines thermiques.

Le moteur fonctionne selon un cycle : la source chaude donne de la chaleur Q_1 au moteur → le moteur proprement dit transforme (partiellement) cette quantité de chaleur en travail W → le moteur revient à son état initial thermique et mécanique par contact avec une source froide (à laquelle il cède la chaleur Q_2 qu'il n'a pas transformé en travail). Ce fonctionnement est basé sur le **Premier Principe de la Thermodynamique** :

$$\boxed{W + Q_1 + Q_2 = 0}$$

où W est le travail fourni par le moteur ($W < 0$), Q_1 (> 0) la quantité de chaleur reçue de la source chaude (à température T_1) par le moteur, Q_2 (< 0) la quantité de chaleur reçue du moteur par la source froide (à température $T_2 < T_1$).

Le travail produit se paie d'un flux de chaleur Q_2 qui diminue la différence de température entre les sources. Selon la physique newtonienne (qui n'est pas satisfaisante pour expliquer ces phénomènes) le travail mécanique produit et la diminution de la différence de température entre les sources sont reliés idéalement par une équivalence réversible. Cette approche newtonienne signifie que : « la machine fonctionnant à l'envers peut restaurer la différence initiale de température en consommant le travail produit », ce qui n'est évidemment jamais observé.

Clausius (Köslin, Poméranie 1822 - Bonn 1888) établit que lors d'une transformation cyclique réversible²⁹ (voir définition plus loin dans la citation de

²⁸ Fils aîné de [Lazare Carnot](#), homme politique français, député à l'Assemblée Législative, puis à la Convention, ensuite Général de l'armée napoléonienne. Sadi est aussi l'oncle de l'autre [Sadi Carnot](#), Président de la République Française du 3 décembre 1887 au 25 juin 1894, le lendemain de [son assassinat](#).

²⁹ cas limite où l'ensemble {système + environnement} passe, dans un sens ou dans l'autre, par une suite d'états d'équilibre. Celui-ci est en réalité impossible car on ne peut éliminer totalement les phénomènes dissipatifs (voir exemple 2 ci-dessus).

Max Planck [Kiel 1858-Göttingen 1947]) entre deux sources à températures T_1 et T_2 , les quantités de chaleur échangées avec les sources sont reliées aux températures de ces sources de la façon suivante :

$$\boxed{\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2}}$$
 qui devient :

$$\boxed{\sum_i \frac{Q_i}{T_i} = 0}$$
 dans le cas d'un nombre quelconque de sources

Et $\boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} = 0}$ dans le cas d'une infinité de sources.

Ces relations représentent différentes formes de l'égalité de **Clausius** qui ne s'intéresse qu'au seul objet idéal (sa démonstration est assez simple et se fait en définissant la température thermodynamique θ d'une source et en montrant qu'elle est identifiable à la température absolue T).

Cependant cette science qui décrit des objets idéaux ne satisfait plus les physiciens qui veulent décrire la nature elle-même, y compris les pertes. Ceci représente le nouveau problème de l'irréversibilité en physique. Comment décrire non seulement les idéalizations mais aussi ce qui se passe dans les machines réelles ? Quelle est la nature des perturbations irréversibles qui diminuent le rendement ? **Clausius** montre que pour des machines réelles on a :

$$\boxed{\frac{Q_1}{Q_2} < -\frac{T_1}{T_2}}$$
 ou encore : $\boxed{\oint \frac{\delta Q}{T} < 0}$

(inégalités de **Clausius** que nous avons démontrées par des considérations géométriques et physiques simples à partir du diagramme de Raveau).

C'est **Carnot** qui identifie le phénomène universel de propagation de la chaleur comme l'origine des pertes de puissance du moteur thermique. : $Q_1 \Rightarrow$

Néanmoins on peut le considérer comme un cas limite d'une transformation quasi-statique où l'on pourrait négliger les phénomènes dissipatifs

$W \Rightarrow |Q_2| < |Q_1|$. Puisque la propagation de la chaleur est synonyme de perte de rendement, elle deviendra dès **1852**, tendance à la dégradation universelle de l'énergie mécanique. Et **Thomson** (Lord Kelvin 1824-1907) propose l'énoncé suivant du 2^{ème} Principe de la Thermodynamique :

"La transformation intégrale d'une quantité de chaleur en travail est impossible"

Le monde décrit par **Thomson** est comme une machine au sein de laquelle la conversion d'une quantité de mouvement ne peut se faire qu'au prix d'un gaspillage irréversible d'énergie, d'une dissipation inutile d'une certaine quantité de chaleur.

Par ailleurs nous avons vu que la propagation de la chaleur est provoquée par les différences de températures, et les différences productrices d'effets ne cessent de décroître au sein de la nature ; le monde, de conversion en conversion, épuise ces (ses) différences et se dirige vers l'état final décrit par **Fourier** : l'état d'équilibre thermique où aucune différence ne subsiste plus qui pourrait produire un effet. Ceci étant clairement établi il était nécessaire de décrire quantitativement cette irréversibilité. La recherche d'une *fonction d'état* qui décrive à la fois cette irréversibilité et le retour à l'état initial d'un système accomplissant un cycle abouti à la création de la grandeur **entropie S** définie par sa variation :

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

ΔS est la variation d'entropie entre les états A et B calculée selon une transformation réversible (donc idéale) entre ces deux états (voir annexe A). Un système isolé subissant une transformation spontanée voit son entropie augmenter, et en particulier l'entropie de l'univers augmente pour une transformation quelconque.

*" Die Energie der Welt ist konstant
Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu "*
(**Clausius**).

*("L'énergie de l'univers est constante
L'entropie de l'univers va vers un maximum").*

Tout système isolé, évolue spontanément vers un état d'équilibre plus stable. L'état d'équilibre apparaît pour lui comme un véritable "attracteur" des états de non équilibre, et nous pouvons dire, en généralisant, que l'évolution vers un état attracteur est différente de toute autre évolution, et particulièrement l'évolution d'un état attracteur vers un autre état attracteur lorsque le système est contraint à évoluer. **Max Planck** souligna clairement la différence entre ces deux modes d'évolution. Il écrit :

"La Nature privilégie certains états ; la croissance irréversible de l'entropie décrit l'approche du système vers un état qui l'attire, qu'elle préfère, et dont elle ne s'éloignera pas spontanément. En se plaçant à ce point de vue il ne peut donc exister de processus dont l'état final serait un objet d'attrait moindre pour la Nature que l'état initial. Les changements réversibles sont un cas limite dans lequel la Nature a autant de propension pour l'état initial que pour l'état final ; c'est pourquoi le passage est possible de l'un à l'autre dans les deux sens" (Max Planck, Initiation à la physique, Flammarion 1941, p18-19).

II. Entropie

Enoncé de Jean Perrin du 2^{ème} Principe : "L'entropie d'un système isolé croît au cours de toute transformation spontanée"

Remarques :

- a) Lors du passage d'un état 1 à un état 2, proches, l'entropie du système varie de : $dS = \frac{\delta Q}{T}$
- b) Dans cette équation
 - dS est indépendant de la nature de la transformation
 - δQ dépend de la nature de la transformation

Il semble qu'il y ait contradiction entre a) et b)...

En fait non car l'équation $dS = \frac{\delta Q}{T}$ s'applique à une transformation réversible imaginée entre les états 1 et 2 réels. Ainsi δQ n'est pas la quantité de chaleur

réellement échangée, mais celle qui le serait échangée au cours de cette transformation réversible.

L'entropie augment jusqu'à sa valeur d'équilibre. Elle est liée à la description du système thermodynamique.

On voit que l'énoncé de Jean Perrin n'est pas pratique car il concerne un système isolé, ce qui ne correspond pratiquement jamais à la réalité. C'est pourquoi dans les descriptions des transformations on fait généralement apparaître explicitement l'interaction avec au moins une source de chaleur.

Conséquences mathématiques de la mise en évidence des sources :

Nous considérerons dans un premier temps l'interaction avec une source unique. La Partie de l'Univers Intéressée par la transformation à décrire est alors définie comme suit :

$$\begin{array}{ccc} \text{Système} & + & \text{Source} = \text{ système isolé} \\ (1) & & (2) \end{array}$$

Si les deux partis (1) et (2) ne sont pas dans le même état thermodynamique, alors il va y avoir une variation de l'entropie jusqu'à ce que celle-ci atteigne sa valeur d'équilibre, c'est-à-dire au moins jusqu'à ce que la température reste constante. Cette transformation correspond à une création d'entropie, que l'on appellera « **entropie créée** », notée ΔS_c qui s'exprime par :

$$\Delta S_f = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

La variation d'entropie du système est donc :

$$\Delta S_1 = -\Delta S_2 + \Delta S_c$$

Où la variation d'entropie de la source est :

$$\Delta S_2 = -\frac{Q}{T_2} = -\frac{Q}{T_s}$$

Donc :

$$\Delta S_1 = \frac{Q}{T_2} + \Delta S_c$$

$\frac{Q}{T_2}$ représente l'entropie échangée avec la source, on l'appellera « **entropie d'échange** » et on la notera ΔS_e . Finalement la variation d'entropie du système est la somme de l'entropie d'échange et de l'entropie formée :

$$\Delta S_1 = \Delta S_e + \Delta S_c$$

et on écrira, d'une manière générale, que la variation d'entropie d'un système se met sous la forme :

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_c$$

Où l'entropie d'échange ΔS_e peut être positive ou négative. Or, pour une transformation réelle, donc irréversible, $\Delta S_c > 0$. En conséquence, pour que l'entropie d'un système diminue ($\Delta S < 0$), il est indispensable que l'entropie d'échange soit strictement négative (et en valeur absolue plus grande que l'entropie créée) donc il est indispensable que le système échange de la chaleur avec une source.

Ainsi on voit que **l'entropie d'un système ne peut diminuer que par échange thermique**. Cette réalité est érigée en principe appelé « **principe d'inaccessibilité adiabatique** », qui représente un autre énoncé du 2^{ème} Principe de la thermodynamique.

Pour synthétiser on pourra donc dire que :

Le 1^{er} Principe permet de calculer la variation d'énergie interne entre l'état initial et l'état final lors d'une transformation. Il est basé sur l'équivalence quantitative du travail et de la chaleur. Il ne tient pas compte de la possibilité d'existence ou non des transformations. En ce sens il ne dit rien sur l'irréversibilité des phénomènes réels. Le travail se calcule en évaluant l'aire sous la courbe de transformation dans le diagramme $[P, V]$, le sens de la transformation définie si ce travail est égal à + ou - l'aire sous la courbe.

Le 2^{ème} Principe fixe le sens des transformations et il fait une distinction qualitative entre travail et chaleur.

III. Transformations réelles : cas des transformations cycliques

Au cours d'une transformation cyclique la variation d'énergie interne s'écrit :

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

Dans le cas d'échange avec N sources de chaleur, la variation d'entropie du système vaut donc :

$$\Delta S = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} + \Delta S_c = 0$$

La somme représente ici l'entropie d'échange avec les N sources de chaleur.

Si l'entropie créée est positive $\Delta S_c > 0$ alors on voit que :

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

Ou en cas d'échanges avec une infinité de sources :

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

On reconnaît ici les inégalités de Clausius

1) Cycles monothermes

Ce sont des cycles de transformations au cours desquels le système échange de la chaleur avec une unique source. On peut donc écrire :

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

$$\Delta S_{univers} = \Delta S_f = \Delta S_{syst} + \Delta S_{source}$$

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

$$\Delta S_{source} - \frac{Q}{T_s} > 0$$

A la fin du cycle le système revient dans son état initial, donc $\Delta S_{syst} = 0$. Du point de vue de l'univers la transformation est irréversible, donc $\Delta S_{univers} > 0$, en conséquence $Q < 0$, le système cède une quantité de chaleur positive à la source. Le 1^{er} Principe appliqué à un cycle de transformations impose alors que $W > 0$: le système reçoit un travail positif, ce qui signifie qu'il est impossible de fabriquer un moteur fonctionnant selon un cycle monotherme. On retrouve ici l'énoncé donné par **Kelvin** du 2^{ème} Principe de la thermodynamique.

2) Cycles dithermes

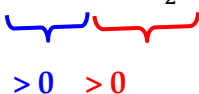
L'étude des cycles de transformations au cours desquels le système échange de la chaleur avec plus d'une source se révèle donc indispensable pour rendre compte de toutes les possibilités offertes par la thermodynamique. Les cycles dithermes, qui mettent en jeu deux sources de chaleur représentent le modèle type, facilement généralisable. On écrit alors :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0$$

$$\Delta S_{syst} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \Delta S_c = 0$$


D'où il vient que l'on peut écrire le travail des deux façons suivantes, avec $T_1 > T_2$:

$$W = T_1 \Delta S_c + \frac{T_1 - T_2}{T_2} Q_2$$



Et :

$$W = T_2 \Delta S_c - \frac{T_1 - T_2}{T_1} Q_1$$



Pour obtenir un moteur ($W < 0$) on voit qu'il faut impérativement : $Q_1 > 0$ et $Q_2 < 0$ et de plus il faut $|Q_1| - |Q_2| > 0$ car c'est cette quantité d'énergie qui est transformée en travail.

On caractérise l'**efficacité** des systèmes, notée ξ , définie comme le quotient de l'énergie qui nous intéresse divisée par l'énergie nécessaire pour faire fonctionner le cycle. Selon le type de machine thermique il se calcule des façons suivantes, avec la convention de l'indice 1 pour la source chaude et 2 pour la source froide :

$$\xi = \frac{\text{énergie qui nous intéresse}}{\text{énergie nécessaire}}$$



- Un moteur : il s'agit d'un système qui fournit un travail positif en recevant une quantité de chaleur positive de la part d'une source chaude :

$$\xi = -\frac{W}{Q_1}$$

Dans ce cas on aura :

$$\xi = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

- Une machine frigorifique : il s'agit d'un système qui prend de la chaleur positive à une source froide ($Q_2 > 0$) et la fait passer dans une source chaude ($Q_1 < 0$). Pour cela on lui donne de l'énergie sous forme de travail ($W > 0$).

$$\xi = \frac{Q_2}{W}$$

- Une thermopompe : il s'agit d'un système qui donne de la chaleur à une source chaude ($Q_1 < 0$) en en prenant à une source froide ($Q_2 > 0$) en utilisant de l'énergie qui lui est donnée sous forme de travail ($W > 0$).

$$\xi = -\frac{Q_1}{W}$$

Fonctionnement d'un moteur thermique entre deux sources de chaleur :

$$W = T_2 \Delta S_c - \frac{T_1 - T_2}{T_1} Q_1$$

D'où l'efficacité :

$$\xi = -\frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} - \frac{T_2}{Q_1} \Delta S_c = 1 - \frac{T_2}{T_1} - \frac{T_2}{Q_1} \Delta S_c$$

L'efficacité est maximale pour un cycle réversible, soit $\Delta S_c = 0$. Ceci constitue le **1^{er} théorème de Carnot**. Dans ce cas on a :

$$\xi_{max} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_{froid}}{T_{chaud}}$$

Le cycle idéal permettant de satisfaire cette contrainte est constitué de quatre transformations : 2 isentropiques et 2 isothermes. Il est appelé cycle de Carnot.

Ce premier théorème permet à Carnot d'en déduire un second s'exprimant en deux parties :

Second théorème de Carnot :

- 1) « Tous les moteurs thermiques réversibles fonctionnant entre 2 sources de chaleur données ont la même efficacité »
- 2) « Aucun moteurs thermiques cyclique n'a un rendement plus élevé qu'un moteur réversibles fonctionnant entre le 2 mêmes sources de chaleur »

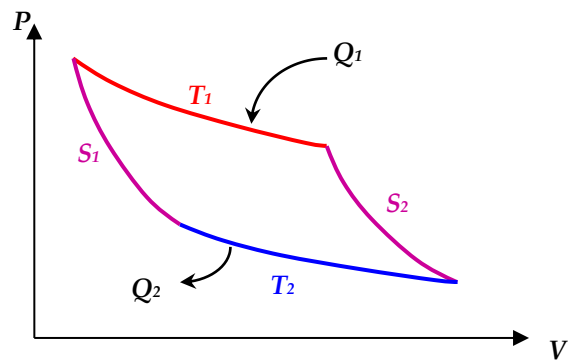
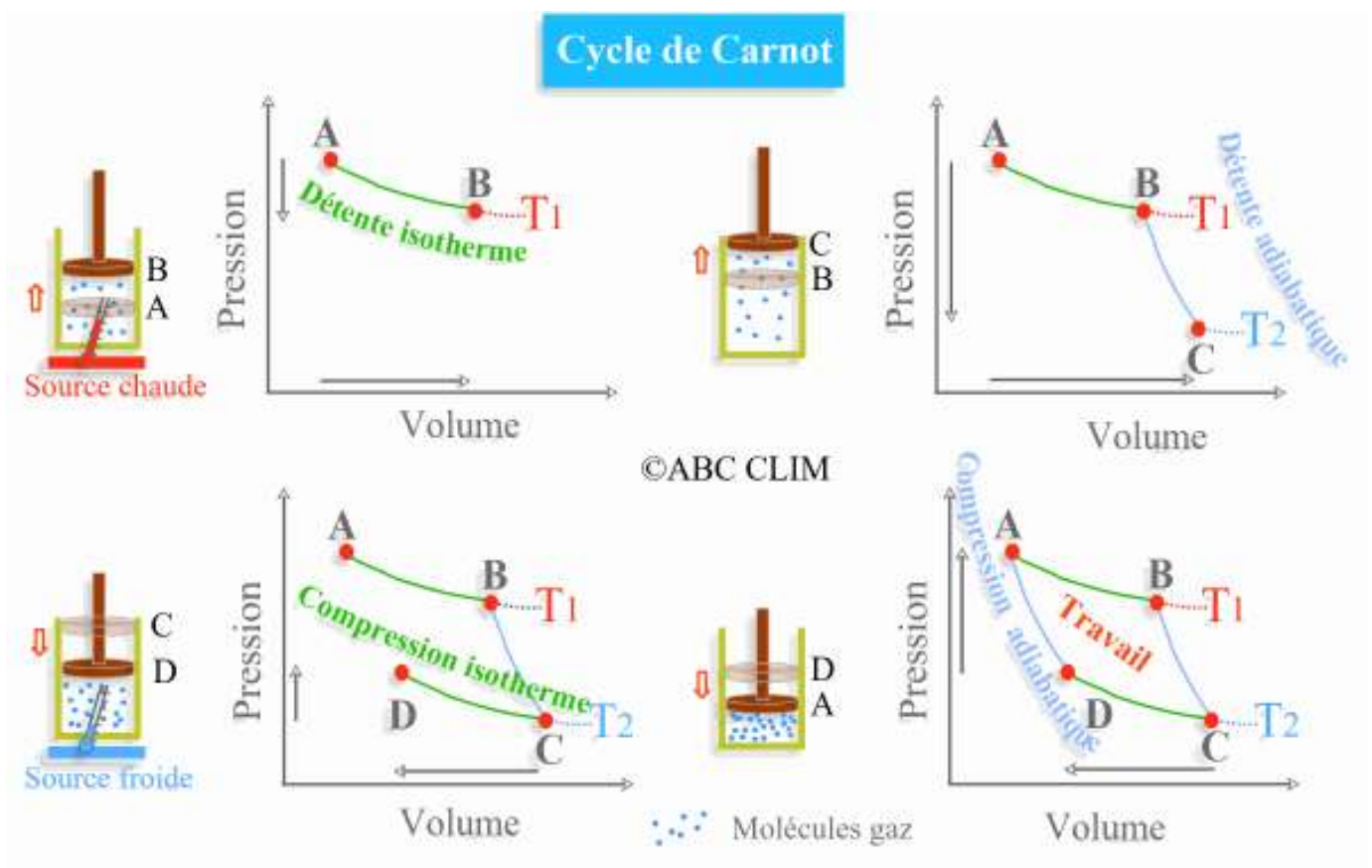
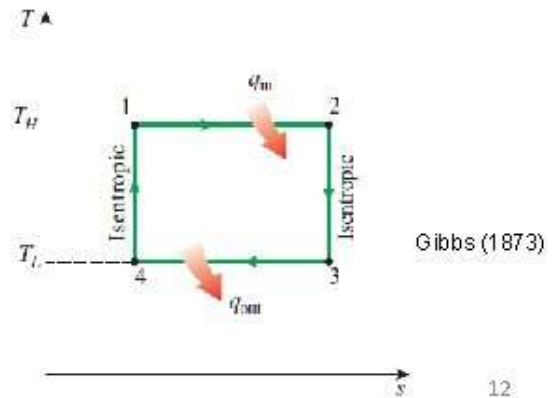
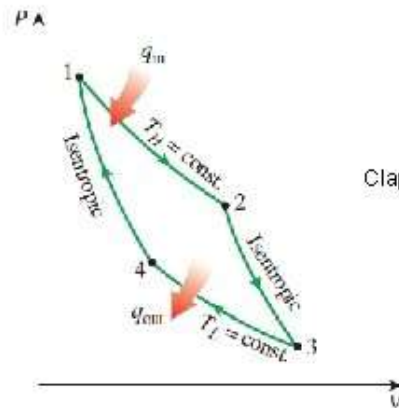
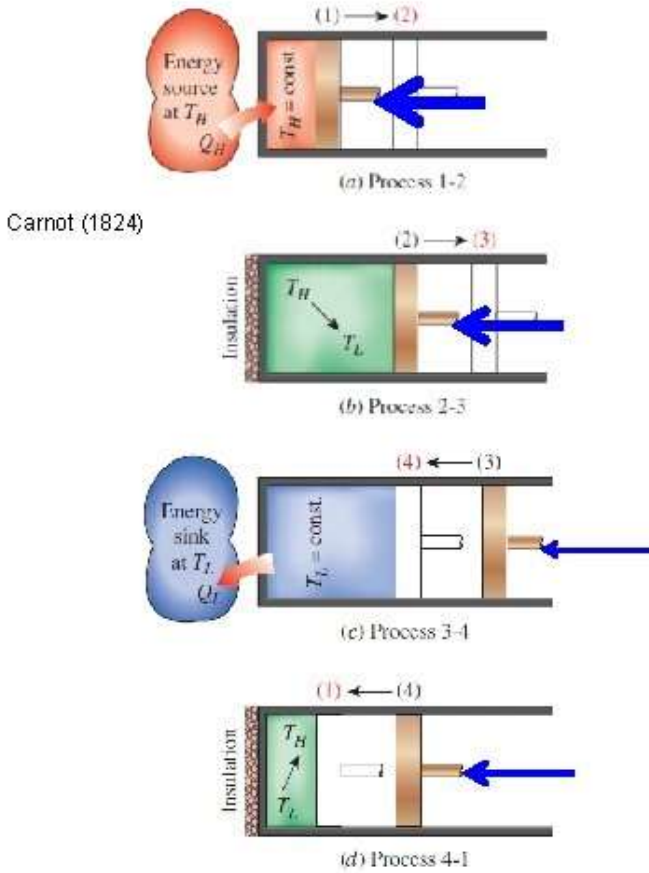


Figure 1 : cycle de Carnot. Ce cycle est réversible. Pour être moteur $W < 0$ il doit être parcouru dans le rétro-grade (sens des aiguilles d'une montre)



Carnot cycle



12

Fonctionnement d'une machine frigorifique entre deux sources de chaleur :

$$\eta = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{T_1 \Delta S_c + \frac{T_1 - T_2}{T_2} Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

Pour un cycle réversible

Fonctionnement d'une thermopompe entre deux sources de chaleur :

$$\eta = -\frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{-T_2 \Delta S_c + \frac{T_1 - T_2}{T_1} Q_1} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

Pour un cycle réversible

VIII. FONCTIONS DE HELMHOLTZ ET DE GIBBS

I. Fonction de Helmholtz

Nous désignons ainsi la fonction d'état :

$$F = U - TS$$

Parfaitement définie à l'équilibre dès lors que les valeurs de l'énergie interne et de l'entropie sont fixées.

1) Propriétés de la fonction de Helmholtz

Soit une transformation réversible élémentaire du système. La variation de F qui s'ensuit est :

$$dF = dU - TdS - SdT = \delta Q + \delta W - TdS - SdT$$

Or pour une transformation réversible $\delta Q = TdS$, il reste donc :

$$dF = \delta W - SdT$$

Si la transformation est de plus isotherme alors $dT = 0$ et :

$$dF = \delta W$$

Dans toute transformation isotherme et réversible faisant passer le système d'un état 1 à un état 2, on aura donc :

$$W = F_2 - F_1 = \Delta F$$

Le travail fourni par le système dans une transformation réversible et isotherme est donc égale à la diminution de sa fonction de Helmholtz ; c'est pourquoi on désigne souvent cette fonction F sous le nom **d'énergie libre** du système (on dit aussi énergie utilisable).

Revenons à l'expression générale relative aux transformations réversibles :

$$dF = \delta W - SdT$$

Le travail élémentaire δW mis en jeu dans toute transformation réversible peut se mettre sous la forme :

$$\delta W = Xdx + Ydy + \dots Zdz$$

$X, Y, \dots Z$ étant des variables dites de tension, $x, y, \dots z$ les variables de quantité qui leur sont respectivement associées. Par exemple X peut représenter la pression et x le volume.

On a donc pour une transformation réversible :

$$dF = Xdx + Ydy + \dots Zdz - SdT$$

F étant une fonction d'état on a :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z,\dots T} = X$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{y,x,\dots T} = Z$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{y,z,\dots x} = -S$$

2) Application à un système ne recevant de travail que des forces de pression :

On a :

$$dF = -PdV - SdT$$

D'où on tire :

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

et l'expression de l'entropie :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

a) Transformations monothermes et irréversibles :

Nous considérons qu'au début et à la fin de la transformation, le système est à l'équilibre thermique avec une source à température T , mais par contre n'est

pas obligatoirement à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire peut-être en état de déséquilibre mécanique, chimie, électrique,...

Dans la transformation 1→2 nous avons alors :

$$\Delta F)_{1\rightarrow 2} = F_2 - F_1 = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - T\Delta S$$

Considérons alors la chaleur Q reçue par le système (obligatoirement de la source unique à température T). La variation d'entropie de la source est :

$$-\frac{Q}{T}$$

Celle du système est : ΔS

Et la variation d'entropie de l'Univers est :

$$\Delta S + \left(-\frac{Q}{T}\right) > 0$$

Où on reconnaît l'inégalité de Clausius

On a donc :

$$Q < T\Delta S$$

Et par suite :

$$\Delta F)_{1\rightarrow 2} = \Delta U - T\Delta S < \Delta U - Q = W$$

Donc :

$$\Delta F < W$$

« Dans toute transformation monotherme et irréversible d'un système quelconque, joignant deux états d'équilibre thermique avec la source de chaleur, l'augmentation d'énergie libre du système est inférieure (en valeur algébrique) au travail qu'il a reçu ».

b) Application aux réactions chimiques à volume et température extérieure constants

Imaginons, dans une enceinte de volume invariable, à parois diathermanes et plongée dans un thermostat à température T , un système de corps chimiques. Nous supposons ces corps chimiques initialement séparés par ces cloisons à l'intérieur de l'enceinte. Le système se met à l'équilibre thermique à température T . Sa fonction de Helmholtz a une certaine valeur F_1 . Nous brisons les cloisons sans fournir de travail. Les corps réagissent, l'ensemble passe par des états

de déséquilibre où même la température peut n'être pas définie. Dans l'état final, les produits de réaction sont de nouveau à l'équilibre thermique à température T , l'énergie libre est devenue F_2 .

Nous pouvons écrire :

$$F_2 - F_1 < W$$

Or :

$$W = 0$$

Donc :

$$F_2 < F_1$$

Nous en concluons que si le système est à l'équilibre thermique avec une source de chaleur unique et maintenu à volume constant, toute évolution spontanée entraînera une diminution de son énergie libre. Lorsque F a atteint la valeur minimale compatible avec les liaisons imposées au système, F ne peut plus diminuer et toute évolution devient impossible ; le système est donc en équilibre. Finalement, **la recherche du minimum de la fonction F nous permettra d'obtenir les conditions d'équilibre d'un système de corps chimiques maintenu à température et volume constants.**

II. Fonction de Gibbs

Nous désignons ainsi la fonction d'état :

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

Parfaitement définie à l'équilibre dès lors que les valeurs de l'énergie interne et de l'entropie sont fixées.

1) Propriétés de la fonction de Gibbs

Soit une transformation réversible élémentaire du système. La variation de G qui s'en suit est :

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

Par ailleurs pour une transformation réversible :

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

Pour une transformation réversible il reste donc :

$$dG = \delta W + VdP + PdV - SdT$$

Isolons dans le travail reçu celui dû aux forces de pression :

$$\delta W = -PdV + \delta W'$$

$\delta W'$ représente le travail des forces autres que les forces de pression (cas d'un écoulement par exemple). Il vient alors pour une transformation réversible :

$$dG = \delta W' + VdP - SdT$$

On en conclue donc que dans toute transformation isotherme, isobare et réversible d'un système quelconque, la variation de la fonction de Gibbs est égale à la somme des travaux que le système a reçu des forces autres que les forces de pression.

2) Application à un système ne recevant de travail que des forces de pression :

Dans ce cas $\delta W' = 0$ et par suite :

$$dG = VdP - SdT$$

Dans une transformation isotherme, isobare et réversible d'un système qui n'est soumis qu'à des forces de pression, la fonction de Gibbs reste invariable.

3) Transformations irréversibles et monothermes d'un système qui n'est soumis qu'à des forces de pression

Supposons le milieu extérieur de température et de pression constantes (c'est le cas d'une réaction chimique réalisée dans l'atmosphère). Nous supposons de plus le système à l'équilibre thermique et mécanique avec le milieu extérieur tant dans l'état initial que dans l'état final (il peut être par exemple en déséquilibre chimique). La pression, le volume et la température sont donc parfaitement définis dans ces deux états, ainsi que l'énergie interne et l'entropie. Soient G_1 et G_2 les valeurs de la fonction de Gibbs dans l'état initial et dans l'état final.

$$G_2 - G_1 = \Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T\Delta S$$

La chaleur Q reçue par le système est égale à ΔH (transformation à pression constante). De plus la source de chaleur est unique, d'où pour les mêmes raisons que ci-dessus :

$$Q < T\Delta S$$

On a donc :

$$\Delta H < T\Delta S$$

et par suite :

$$G_2 < G_1$$

Le système étant initialement à l'équilibre de pression et de température avec le milieu extérieur (de caractéristiques invariables), toute transformation spontanée à pression et température extérieures constantes ne peut donc conduire qu'à une diminution de la fonction de Gibbs.

Laisse à lui-même et maintenu à pression et température extérieures constantes, le système va donc évoluer jusqu'à ce que la fonction de Gibbs ait atteint une valeur minimale compatible avec les liaisons imposées au système. Une fois atteint ce minimum, elle ne pourra plus diminuer ; et comme toute évolution réelle exige une diminution de G , toute évolution réelle deviendra impossible : le système sera alors en équilibre.

La fonction de Gibbs joue donc le même rôle, pour la recherche de l'équilibre, à pression et température extérieures constantes, d'un système thermodynamique sensible aux seules forces de pression, que l'énergie potentielle pour un système mécanique soumis à un champ de forces invariables ; lorsqu'elle atteint la valeur minimale compatible avec les conditions imposées, le système est en équilibre. C'est la raison pour laquelle on désigne souvent la fonction de Gibbs sous le nom de « **potentiel thermodynamique** ». On l'appellera également « **enthalpie libre** ».

La recherche du minimum de la fonction G nous permettra d'obtenir les conditions d'équilibre d'un système de corps chimiques maintenu à température et pression constantes. C'est le cas des réactions chimiques qui se produisent en « dans l'air », c'est-à-dire à température ambiante (le thermostat est l'atmosphère) constante et à pression atmosphérique.

IX. ASPECTS DE L'IRRÉVERSIBILITÉ : COUPLAGES DE PHÉNOMÈNES IR- RÉVERSIBLES – EFFETS THERMO- ÉLECTRIQUES

Il s'agit ici de couplages linéaires de phénomènes irréversibles entre diffusion thermique atomique et conduction électrique. Ces couplages sont exprimés à l'aide du concept de force thermodynamique.

I. Forces thermodynamiques

1) Production d'entropie

Le taux de production d'entropie par unité de temps, σ_S , apparaît dans le bilan local de l'entropie :

$$\frac{\partial(\rho S_m)}{\partial t} = -\text{div}J_S + \sigma_S$$

Où : ρ est la masse volumique
 S_m est l'entropie massique

D'après le deuxième principe :

$\sigma_S > 0$ pour les transformations réelles
 $\sigma_S = 0$ pour les transformations réversibles

Cette équation est l'équivalent de l'équation de conservation de la charge déduite des équations de Maxwell :

$$\frac{\partial(\rho_e)}{\partial t} = -\text{div}J$$

Le bilan énergétique du 1^{er} principe impose, pour une transformation infinitésimale réversible, lorsque les échanges sont de nature thermique, électrique ou particulaire :

$$dU = TdS + Vdq + \mu dN$$

Où : V est le potentiel électrique aux bornes du dipôle considéré
 dq est la charge électrique reçue pendant le temps dt
 μ est le potentiel chimique

dN est le nombre de particules reçues pendant le temps dt
D'où il vient :

$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{V}{T} dq - \frac{\mu}{T} dN$$

i. Annexe 1

ENONCES DU DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Le deuxième principe fixe le sens des transformations et fait une distinction qualitative entre travail et chaleur.

Premier énoncé :

"Un système isolé qui a subi une évolution ne peut revenir spontanément à son état initial"

Énoncé de Clausius :

"Il est impossible de construire une machine qui, opérant suivant un cycle de transformations, n'ait produit au cours du cycle d'autre effet que le transfert d'une quantité de chaleur d'un corps froid à un corps chaud".

Énoncé de Kelvin :

"Il est impossible de construire une machine qui, opérant suivant un cycle de transformations, n'ait produit à la fin de ce cycle d'autre effet que l'extraction d'une quantité de chaleur positive d'une source unique et la production d'un travail positif" (cette impossibilité persiste même dans le cas d'une machine qui fonctionnerait selon un cycle réversible).

Remarque : on aurait ici $Q > 0$ et $W < 0$

Énoncé de Jean Perrin :

"L'entropie d'un système isolé croît au cours de toute transformation spontanée" (ce qui mène à la mort entropique de l'univers).

Énoncé de Thomson :

"La transformation intégrale d'une quantité de chaleur en travail est impossible" (ce qui traduit l'inéquivalence qualitative du travail et de la chaleur, et par conséquent la dégradation de l'énergie de l'univers, que la physique statistique relie à l'augmentation du désordre en assimilant l'entropie à ce dernier).

Principe d'inaccessibilité adiabatique :

"Au cours d'une transformation l'entropie d'un système ne peut diminuer que par échange thermique".

$$\Delta S = \Delta S_c + \Delta S_e, \Delta S_c = \text{entropie de formation}, \Delta S_c > 0,$$

$$\Delta S_e = \text{entropie d'échange } \Delta S_e < 0 \text{ ou } > 0.$$

ii. QUESTIONS DE COURS

1. Donner la loi de Maxwell de répartition des vitesses dans le cadre du chaos moléculaire. Page 38
2. Les vitesses caractéristiques des atomes ou molécules d'un gaz parfait dans le cadre de la théorie cinétique des gaz, (la plus probable, la moyenne, la quadratique moyenne). Pages 39 & 40
3. D'après la théorie cinétique des gaz, de quels aspects de l'état du gaz la température rend-elle compte ? Page 44
4. Définir la notion de système thermodynamique, les différents types de systèmes. Page 49.
5. Définir les grandeurs énergétiques d'état et les grandeurs énergétiques de « transfert ». Donner des exemples et expliquer la différence entre ces deux types d'énergies. Pages 50 à 52.
6. Variables intensives et variables extensives. Page 52.
7. Principe zéro de la thermodynamique. Que permet-il ? Page 55.
8. L'échelle centigrade (Celsius) des températures. Pages 55 & 56
9. L'échelle absolue des températures. Propriétés. Relations avec l'échelle Celsius. Pages 56 à 58
10. Equation d'état du gaz parfait. Page 59.
11. Equation de Van der Waals. Page 59.
12. Représentation des propriétés des corps purs dans le diagramme de Clapeyron (p, V) Page 61.
13. Exemples montrant que le principe de conservation de l'énergie n'est pas satisfait si on ne prend en considération que l'énergie d'origine mécanique. Pages 67 à 69
14. Par l'approche microscopique expliquez ce que représente l'énergie interne d'un système. Pages 69 à 71
15. Première loi de Joule. Page 72
16. Enoncé du premier principe de la thermodynamique. Page 73.
17. Travail des forces extérieures dans une transformation quasi-statique à température constante. Page 74
18. Capacités calorifiques à pression et à volume constant des gaz. Définitions. Pages 85 à 87
19. L'enthalpie. Page 86 et 87

20. Deuxième loi de Joule. Page 87
21. Transformations réversibles : définition et conditions de réversibilité. Page 88
22. Un système monophasé soumis aux seules forces pressantes subit une transformation réversible. Donnez les différentes expressions de la quantité de chaleur infinitésimale qu'il échange, selon le couple de paramètres que l'on choisit dans le trio p, V, T . Pages 89-90
23. ℓ et h pour un gaz parfait. Page 91
24. Conséquences de la première loi de Joule et de la deuxième loi de Joule sur les variations d'énergie interne et d'enthalpie d'un système. Pages 90 & 91
25. Relation de Mayer. Page 91
26. Equations des adiabatiques réversibles (isentropiques) pour un gaz parfait (3 expressions et démonstration). Pages 91 & 92
27. Pente des adiabatiques réversibles (isentropiques) en fonction de la pente des isothermes dans le diagramme (p, V) . Pages 92-93
28. Processus naturels et processus réversibles. Page 96
29. Réservoir ou source de chaleur : définition. Page 97
30. Donner six énoncés du deuxième principe de la thermodynamique et expliquez-les. Pages 143 et 144 (voir également les développements et précisions dans le chapitre correspondant)
31. Qu'est-ce qu'une transformation monotherme, une transformation ditherme ? Qu'est-ce que le diagramme de Raveau et que montre-t-il ? Pages 98 à 104 (réponse attendue en deux phrases)
32. Egalités de Clausius. Inégalités de Clausius. Pages 103 et 104
33. Entropie. Définition : ΔS pour une transformation réversible et ΔS pour une transformation réelle. Pages 106 & 107
34. Un système reçoit une quantité de chaleur Q de la part d'une source à température T . Exprimez la variation d'entropie de la source ΔS_{source} , au cours de ce transfert d'énergie. Page 112
35. Soit un système isolé constitué par deux sources de chaleur (à températures T_1 et T_2) et d'un conducteur thermique. Ces deux sources de chaleur sont mises en contact par l'intermédiaire du conducteur, leur permettant ainsi d'échanger une quantité de chaleur positive notée Q . Montrez que le transfert de chaleur s'effectue de la source chaude vers la source froide. Page 112.
36. Définition de l'entropie créée ΔS_c et de l'entropie d'échange ΔS_e lors d'un processus qui voit un système et une source de chaleur $C(T_s)$ évoluer vers un état d'équilibre. Pages 127 & 128

37. Interprétez la signification des Premier et Deuxième Principes de la Thermodynamique. Page 128
38. Montrer qu'un cycle monotherme ne peut être moteur. Page 129
39. Efficacité et rendement des machines thermiques fonctionnant selon un cycle di-therme. Pages 130 à 132
40. Premier et deuxième théorèmes de Carnot. Page 132
41. La fonction de Helmholtz, définition, propriétés, utilité. Pages 135 à 138
42. La fonction de Gibbs, définition, propriétés, utilité. Pages 138 à 140

Alphabet grec

α	A	alpha	[a] long ou bref	a
β	B	bêta	[b]	b
γ	Γ	gamma	[g]	g
δ	Δ	delta	[d]	d
ε	E	epsilon	[e] bref	e
ζ	Z	dzéta	[dz]	dz
η	H	êta	[e] long	é, ê
θ	Θ	thêta	[t] + aspiration	th
ι	I	iôta	[i] long ou bref	i
κ	K	kappa	[k]	k
λ	Λ	lambda	[l]	l
μ	M	mu	[m]	m
ν	N	nu	[n]	n
ξ	Ξ	xi	[ks]	x
ο	O	omicron	[o] bref	o
π	Π	pi	[p]	p
ρ	P	rhô	[r]	r
σ, ς	Σ	sigma	[s]	s
τ	T	tau	[t]	t
υ	Υ	upsilon	[y] long ou bref	u
φ	Φ	phi	[f]	ph
χ	X	khi	[k] + aspiration	Ch
ψ	Ψ	psi	[ps]	ps
ω	Ω	ôméga	[o]	ô

iii. Exercices et problèmes

Chapitre II

I) Vitesses caractéristiques et énergie cinétique dans un gaz parfait

A) Vitesses caractéristiques

1°) Montrer que p_v admet un maximum pour $v_{pp} = \left(\frac{2\Theta}{m}\right)^{1/2}$. Elle est appelée *vitesse la plus probable*. Tracer l'allure de $P_v = f(v)$.

Vitesse la plus probable : v_{pp}

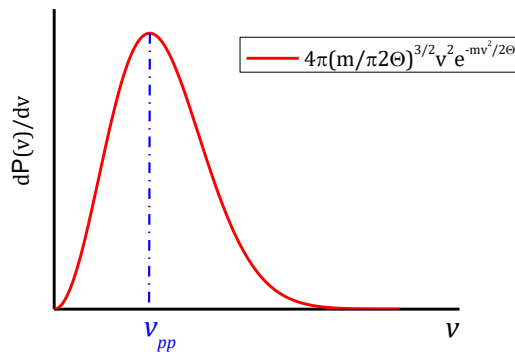


Figure 3 : Positionnement de la vitesse la plus probable sur la distribution des probabilités du module des vitesses

La vitesse la plus probable est celle dont la probabilité (donc la densité de probabilité) est maximum. Comme la fonction ne présente qu'un seul extremum, v_{pp} est la valeur de v qui annule la dérivée de $\mathcal{P}(v)$

$$\left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{3/2} 4\pi \frac{d\left(v^2 e^{-\frac{m}{2\Theta}v^2}\right)}{dv} = 0$$

D'où

$$2ve^{-\frac{m}{2\Theta}v^2} - 2\frac{m}{2\Theta}v^3e^{-\frac{m}{2\Theta}v^2} = 0$$

Soit :

$$v_{pp} = \sqrt{\frac{2\Theta}{m}}$$

2°) La vitesse moyenne \bar{v} s'écrit:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v P_v(v) dv$$

Montrer que $\bar{v} = \left(\frac{8\Theta}{\pi m}\right)^{1/2}$ Placer \bar{v} sur le schéma précédent.

$$\bar{v} = \int_0^{+\infty} v d\mathcal{P}(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v^3 e^{-\frac{m}{2\Theta}v^2} dv$$

On reconnaît ici l'intégrale $J_3(\alpha)$ pour $\alpha = \frac{m}{2\Theta}$

$$\bar{v} = \left(\frac{m}{\Theta}\right)^{3/2} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \left(\frac{2\Theta}{m}\right)^2$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8\Theta}{\pi m}}$$

3°) La vitesse quadratique moyenne v_q au carré est la moyenne du carré de la vitesse :

$$v_q^2 = \int_0^{\infty} v^2 P_v(v) dv$$

Montrer que $v_q = \left(\frac{3\Theta}{m}\right)^{1/2}$ Placer v_q sur le schéma précédent.

Remarque : on se servira pour ces calculs des intégrales du type :

$$J_n(\alpha) = \int_0^{\infty} v^n e^{-\alpha v^2} dv$$

$$\text{Avec } J_0(\alpha) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-1/2} \quad J_2(\alpha) = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \alpha^{-3/2} \quad J_3(\alpha) = \frac{\alpha^{-2}}{2} \quad J_4(\alpha) = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \alpha^{-5/2}$$

$$v_{qm}^2 = \int_0^{+\infty} v^2 d\mathcal{P}(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{3/2} \int_0^{+\infty} v^4 e^{-\frac{m}{2\Theta}v^2} dv$$

On reconnaît ici l'intégrale $J_4(\alpha)$ pour $\alpha = \frac{m}{2\Theta}$

$$v_{qm}^2 = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{3/2} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{3}{4} \left(\frac{2\Theta}{m}\right)^{5/2} = 3 \frac{\Theta}{m}$$

$$v_{qm} = \sqrt{\frac{3\Theta}{m}}$$

B) Energie cinétique

En écrivant que l'énergie cinétique de l'ensemble de N molécules s'écrit :

$$U = N \frac{m\overline{v_q^2}}{2} \quad \text{mais également } U = N \frac{3}{2} k_B T \quad \text{pour un gaz monoatomique, en déduire } \Theta$$

en fonction de T, puis réécrire les trois vitesses caractéristiques en fonction de k_B constante de Boltzman puis de R constante des gaz parfaits.

L'énergie cinétique moyenne pour une molécule est :

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = \frac{3}{2} \Theta = \frac{3}{2} k_B T$$

Pour N molécules elle vaut :

$$U = N\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} Nm (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = N \frac{3}{2} \Theta = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} nRT$$

C) Applications numériques : calculer les vitesses caractéristiques pour :

- helium à T = 300 K et 10 K

- $v_{pp}(300\text{ K}) = \sqrt{\frac{2\Theta}{m}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2\frac{R}{N}T}{\frac{M(\text{He})}{N}}} = \sqrt{\frac{2RT}{M(\text{He})}} = \sqrt{\frac{2 \times 8,314 \times 300}{4 \times 10^{-3}}} = 1117\text{ m/s}$
- $\bar{v}(300\text{ K}) = \sqrt{\frac{8\Theta}{\pi m}} = v_{pp} \times \frac{2}{\sqrt{\pi}} = 1260\text{ m/s}$
- $v_{qm}(300\text{ K}) = \sqrt{\frac{3\Theta}{m}} = v_{pp} \times \sqrt{\frac{3}{2}} = 1368\text{ m/s}$
- $v_{pp}(10\text{ K}) = \sqrt{\frac{2\Theta}{m}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2\frac{R}{N}T}{\frac{M(\text{He})}{N}}} = \sqrt{\frac{2RT}{M(\text{He})}} = \sqrt{\frac{2 \times 8,314 \times 10}{4 \times 10^{-3}}} = 204\text{ m/s}$
- $\bar{v}(10\text{ K}) = \sqrt{\frac{8\Theta}{\pi m}} = v_{pp} \times \frac{2}{\sqrt{\pi}} = 230\text{ m/s}$
- $v_{qm}(10\text{ K}) = \sqrt{\frac{3\Theta}{m}} = v_{pp} \times \sqrt{\frac{3}{2}} = 250\text{ m/s}$
-
- krypton à $T = 300\text{ K}$.

On donne $M(\text{He}) = 4\text{ g/mol}$, $M(\text{Kr}) = 83,8\text{ g/mol}$ et $R = 8,314\text{ J/mol/K}$

- $v_{pp}(300\text{ K}) = \sqrt{\frac{2\Theta}{m}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2\frac{R}{N}T}{\frac{M(\text{Kr})}{N}}} = \sqrt{\frac{2RT}{M(\text{Kr})}} = \sqrt{\frac{2 \times 8,314 \times 300}{83,8 \times 10^{-3}}} = 244\text{ m/s}$
- $\bar{v}(300\text{ K}) = \sqrt{\frac{8\Theta}{\pi m}} = v_{pp} \times \frac{2}{\sqrt{\pi}} = 275\text{ m/s}$
- $v_{qm}(300\text{ K}) = \sqrt{\frac{3\Theta}{m}} = v_{pp} \times \sqrt{\frac{3}{2}} = 299\text{ m/s}$

II) Pression et équation des gaz parfaits

On montre que la variation de pression selon Θ s'écrit :

$$P = \int_0^{\infty} 2mn \left(\frac{m}{2\pi\Theta} \right)^{1/2} v_x^2 e^{-\frac{mv_x^2}{2\Theta}} dv_x$$

Montrer que $P = n\Theta$ puis, à l'aide des résultats précédents retrouver l'équation des gaz parfaits.

Il suffit de développer le calcul de l'intégrale ci-dessus

III) Energie interne de gaz mono- et diatomique

1°) Calculer la vitesse quadratique moyenne des atomes d'hélium, considéré comme un gaz parfait, à la température $T = 20^\circ\text{C}$.

$$v_{qm}(293 K) = \sqrt{\frac{3\theta}{m}} = v_{pp} \times \sqrt{\frac{3}{2}} = \sqrt{\frac{2 \frac{R}{N} T}{\frac{M(He)}{N}}} \times \sqrt{\frac{3}{2}} = \sqrt{\frac{2RT}{M(He)}} \times \sqrt{\frac{3}{2}}$$

$$= \sqrt{\frac{2 \times 8,314 \times 293}{4 \times 10^{-3}}} \times \sqrt{\frac{3}{2}} = 1352 \text{ m/s}$$

Calculer l'énergie cinétique moyenne à cette température d'une mole d'hélium.
Mêmes calculs avec la molécule N₂.

La masse molaire du diazote est de 28 g

$$v_{qm}(293 K) = \sqrt{\frac{3\theta}{m}} = v_{pp} \times \sqrt{\frac{3}{2}} = \sqrt{\frac{2 \frac{R}{N} T}{\frac{M(N_2)}{N}}} \times \sqrt{\frac{3}{2}} = \sqrt{\frac{2RT}{M(N_2)}} \times \sqrt{\frac{3}{2}}$$

$$= \sqrt{\frac{2 \times 8,314 \times 293}{28 \times 10^{-3}}} \times \sqrt{\frac{3}{2}} = 511 \text{ m/s}$$

2°) Calculer l'énergie interne d'une masse $m = 0,8$ g d'hélium, considéré comme un gaz parfait, à la température $T = 20^\circ\text{C}$. Puis calculer la variation d'énergie interne de ce système entre les températures de 20°C et 40°C .

Le nombre de moles est de $\frac{0,8}{4} = 0,2$

$$U = \frac{3}{2} n \mathcal{N}_A \theta = \frac{3}{2} n \mathcal{N}_A k_B T = \frac{3}{2} n RT = \frac{3 m}{2 M} RT = \frac{3 \cdot 0,8}{2 \cdot 4} 8,314 \times 293 = 731 \text{ Joules}$$

$$\Delta U = \frac{3}{2} n \mathcal{N}_A \Delta \theta = \frac{3 m}{2 M} R \Delta T = \frac{3 \cdot 0,8}{2 \cdot 4} 8,314 \times 20 = 49 \text{ Joules}$$

Calculer l'énergie interne d'une masse $m = 5,6$ g de diazote, considéré comme un gaz parfait, à la température $T = 20^\circ\text{C}$. Puis calculer la variation d'énergie interne de ce système entre les températures de 20°C et 40°C .

Pour l'énergie cinétique de chaque molécule il y a une contribution de $\frac{1}{2} k_B T$, or pour une molécule diatomique il y a 3 degrés de liberté de translation et 2 degrés de liberté de rotation, donc l'énergie de chaque molécule vaut $\frac{5}{2} k_B T$, d'où il vient que :

$$U = \frac{5}{2} n \mathcal{N}_A \theta = \frac{5}{2} n \mathcal{N}_A k_B T = \frac{5}{2} n RT = \frac{5 m}{2 M} RT = \frac{5 \cdot 5,6}{2 \cdot 28} 8,314 \times 293 = 1218 \text{ Joules}$$

$$\Delta U = \frac{5}{2} n \mathcal{N}_A \Delta \theta = \frac{5}{2} \frac{m}{M} R \Delta T = \frac{5}{2} \frac{5,6}{28} 8,314 \times 20 = 82 \text{ Joules}$$

Le nombre de moles est de $\frac{5,6}{28} = 0,2$

Comparer les résultats concernant l'hélium et le diazote.

La différence d'énergie est due à la contribution de l'énergie de rotation des molécules, qui existe dans le cas du diazote et n'existe pas pour l'hélium, qui est monoatomique

Données : $M(He) = 4 \text{ g/mol}$, $M(N) = 14 \text{ g/mol}$, $R = 8,314 \text{ J/K/mol}$

Chapitre III

I) Définition d'une variable d'état

1°)

-a) Soit u une forme différentielle de deux variables indépendantes x et y , s'écrivant comme suit :

$$u = A(x, y)dx + B(x, y)dy$$

Si u est une différentielle totale exacte, nous pouvons la noter $dF = u$ et F est alors une fonction d'état. Dans ce cas démontrer que la relation ci-dessous, appelée relation de Cauchy, est satisfaite.

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$$

Si u est une différentielle totale exacte, alors :

$$A(x, y) = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \text{ et } B(x, y) = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x$$

De plus le critère de Cauchy est satisfait, on peut alors écrire :

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x$$

Soit :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x} \right)_y$$

C.Q.F.D.

-b) Lorsque les fonctions A et B sont : $A = y \sin x$

$$B = -\cos x + y$$

u est-elle une différentielle totale exacte ? Si oui, déterminer la fonction $F(x, y)$ correspondante.

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)_x = \sin x \text{ et } \left(\frac{\partial B}{\partial x} \right)_y = \sin x$$

donc :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \text{ et } \left(\frac{\partial B}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} \text{ soit : } \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}$$

Le critère de Cauchy est satisfait donc u est une différentielle exacte.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y = y \sin x \Rightarrow F = -y \cos x + f(y)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x = -\cos x + y \Rightarrow F = -y \cos x + \frac{1}{2} y^2 + f(x)$$

L'identité des deux dernières expressions impose :

$$F = -y \cos x + \frac{1}{2} y^2 + C^{ste}$$

2°) Soit la forme différentielle suivante : $df = y^2 dx + x^2 dy$

-a) Prouver que cette forme différentielle n'est pas la différentielle totale exacte d'une fonction de x et de y .

Il suffit de montrer que le critère de Cauchy n'est pas respecté

$$\frac{\partial f}{\partial x} = y^2 \Rightarrow \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = 2y$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = x^2 \Rightarrow \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = 2x$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \neq \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

C.Q.F.D.

-b) Si dans l'état initial les valeurs de x et y sont nulles, et dans l'état final toutes deux égales à 1, montrer que l'intégrale de $df = y^2 dx + x^2 dy$ entre l'état initial et l'état final dépend du chemin parcouru pendant la transformation.

Pour cela, on choisira les deux "chemins" différents suivants :

En physique l'idée de ces deux chemins d'intégration correspond à deux transformations différentes qui mènent du même état initial au même état final.

→ 1^{er} chemin : dans cette transformation, la variable y est reliée à la variable x par la relation $y = x$;

$$F(1,1) - F(0,0) = \int_0^1 x^2 dy + \int_0^1 y^2 dx = \int_0^1 2x^2 dy = \frac{2}{3}$$

→ 2^{ème} chemin : dans cette transformation, on a $y = x^3$

$$y = x^3 \Rightarrow dy = 3x^2 dx$$

$$F(1,1) - F(0,0) = \int_0^1 x^2 dy + \int_0^1 y^2 dx$$

$$F(1,1) - F(0,0) = \int_0^1 x^2 3x^2 dx + \int_0^1 x^6 dx$$

$$F(1,1) - F(0,0) = \left[\frac{3}{5} x^5 \right]_0^1 + \left[\frac{1}{7} x^7 \right]_0^1 + \frac{26}{35} \neq \frac{2}{3}$$

La fonction F a une variation qui dépend du « chemin d'intégration » suivi. Physiquement cela signifie que la variation de la fonction F dépend de la nature de la transformation subie. Donc F ne peut pas être utilisée pour modéliser une grandeur d'état qui, elle, ne doit dépendre que de l'état du système et donc dont les variations ne dépendent que des valeurs des paramètres dans les états considérés, et pas de la nature de la transformation entre ces états.

II) Coefficients thermodynamiques

1°) Équations d'état d'un liquide : application à un détecteur d'incendie

Une mole d'eau liquide est caractérisée dans un certain domaine de température et de pression autour de l'état A ($P_A = 1 \text{ bar}$, $T_A = 293 \text{ K}$ et $V_A = 18 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$), par un coefficient de dilatation isobare $\alpha = 3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et par un coefficient de compressibilité isotherme $\chi_T = 5 \cdot 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ constants.

a) Etablir l'équation d'état $V = f(P, T)$ de ce liquide. En prenant en compte les valeurs de α et χ_T , montrer que l'on peut simplifier l'expression de l'équation d'état qui vient d'être établie.

V, P et T étant des grandeurs d'état, on peut écrire :

$$dV = \frac{\partial V}{\partial T} dT + \frac{\partial V}{\partial P} dP$$

On introduit les relations définissant les dérivées partielles de V en fonction de caractéristiques du système :

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

Et

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

La première de ces relations impose que :

$$\ln V = \alpha T + f(P) + c$$

c constante réel ou complexe indépendante de P et T

Où $f(P)$ est une constante par rapport à la variable T , mais peut être une fonction de P , d'où :

$$V = e^{\alpha T + f(P) + c} = e^{f(P)} e^c e^{\alpha T} = F(P) e^c e^{\alpha T}$$

La deuxième de ces relations impose que :

$$\ln V = -\chi_T P + g(T) + d$$

d constante réel ou complexe indépendante de P et T

Où $g(P)$ est une constante par rapport à la variable P , mais peut être une fonction de T , d'où :

$$V = e^{-\chi_T P + g(T) + d} = e^{g(T)} e^d e^{-\chi_T P} = G(T) e^d e^{-\chi_T P}$$

De ces deux expressions de V on déduit que

$$G(T) e^d e^{-\chi_T P} = F(P) e^c e^{\alpha T}$$

Cette égalité impose que :

$$G(T) = e^{\alpha T} \text{ et } F(P) = e^{-\chi_T P}$$

D'où $e^d = e^c = K$

D'où on peut écrire :

$$V = K e^{\alpha T} e^{-\chi_T P}$$

La valeur de la constante est déterminée par la valeur de V à une pression et une température donnée, que l'on pourra noter T_0 et P_0 , d'où il sort :

$$V_0 = K e^{\alpha T_0} e^{-\chi_T P_0}$$

Et finalement :

$$V = V_0 e^{\alpha(T-T_0) - \chi_T(P-P_0)}$$

Compte tenu des valeurs petites respectives de α et χ_T cette expression peut être simplifiée par développement limité à l'ordre 1 d'où il vient :

$$V = V_0[1 + \alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0)]$$

b) Calculer son volume molaire sous $P = 1000 \text{ bars}$ à $T = 293 \text{ K}$ et commenter.

$$V = V_0[1 + \alpha(T - T_0) - \chi_T(P - P_0)]$$

En prenant $V_0 = V_A$, il vient :

$$V = 18.10^{-6}[1 - 5.10^{-10} \times (999 \times 10^5)] = 17,1 \text{ cm}^3$$

c) Une mole d'eau liquide est enfermée dans une bouteille métallique de volume V_A constant. Par suite d'un incendie, la température passe de $T_A = 293 \text{ K}$ à $T_B = 586 \text{ K}$. Calculer la pression P dans le récipient et commenter.

Il n'y a pas de variation de volume par définition, donc :

$$\frac{V_B - V_A}{V_A} = \alpha(T_B - T_A) - \chi_T(P_B - P_A) = 0$$

D'où :

$$P_B = \frac{\alpha(T_B - T_A)}{\chi_T} + P_A = \frac{3.10^{-4} \times 293}{5.10^{-10}} + 10^5 = 1759 \text{ bars}$$

d) Reprendre ce calcul pour un gaz parfait en considérant un volume initial égal au volume molaire à l'équilibre.

$$\text{Cette fois on a : } P = \frac{RT}{V} = \frac{8,314 \times 586}{22,4 \times 10^{-3}} \cong 2 \times 10^5 = 2 \text{ bars}$$

e) Les dispositifs de protection contre l'incendie utilisent cette propriété. Une ampoule en verre de silice est entièrement remplie par de l'éthanol de sorte que sous un bar et à 67°C l'ampoule soit entièrement remplie par le liquide. Si la température atteint 68°C, elle se brise, libérant la vanne d'une conduite d'eau sous pression. Quel est l'avantage de l'éthanol sur l'eau dans ce dispositif ? Pour l'éthanol : $\alpha = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et $\chi_T = 4 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$

le coefficient de compressibilité de l'éthanol étant 10 fois plus faible que celui de l'eau, compte tenu par ailleurs de la différence entre les coefficients de dilatation de l'eau et de l'éthanol, la pression monte environ 7,5 fois plus haut avec l'éthanol qu'avec l'eau. L'éthanol est donc beaucoup plus sensible que l'eau à l'élévation de température, et l'alarme se déclenchera beaucoup plus « tôt » avec l'éthanol qu'avec l'eau.

2°) Equation d'état d'un fil tendu

Soit un fil de longueur ℓ , de section s . Deux paramètres physiques peuvent en modifier la longueur : ce sont la température θ et la tension F qui lui est appliquée.

En physique, on relie tout effet observé (ici allongement du fil) à sa cause (ici variation de température ou tension appliquée) par une grandeur qui caractérise le système étudié (le fil).

Dans le domaine où la physique peut être considérée comme linéaire, l'effet est proportionnel à la cause. On écrit donc :

$$[\text{effet}] = [\text{grandeur caractérisant le système}] \times [\text{cause}].$$

Ainsi, dans le cas présent, nous avons :

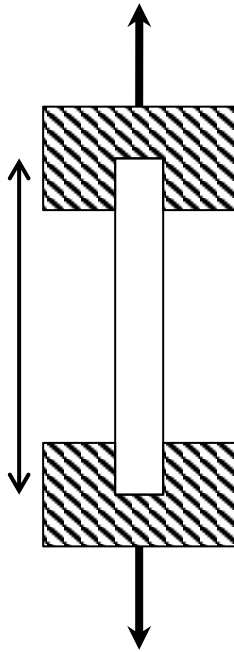
$$\left(\frac{\Delta \ell}{\ell} \right)_F = \alpha \Delta \theta \quad \text{et} \quad \left(\frac{\Delta \ell}{\ell} \right)_\theta = \frac{1}{E \cdot s} \Delta F$$

qui sont les traductions, en termes de variations de grandeurs, des définitions de :

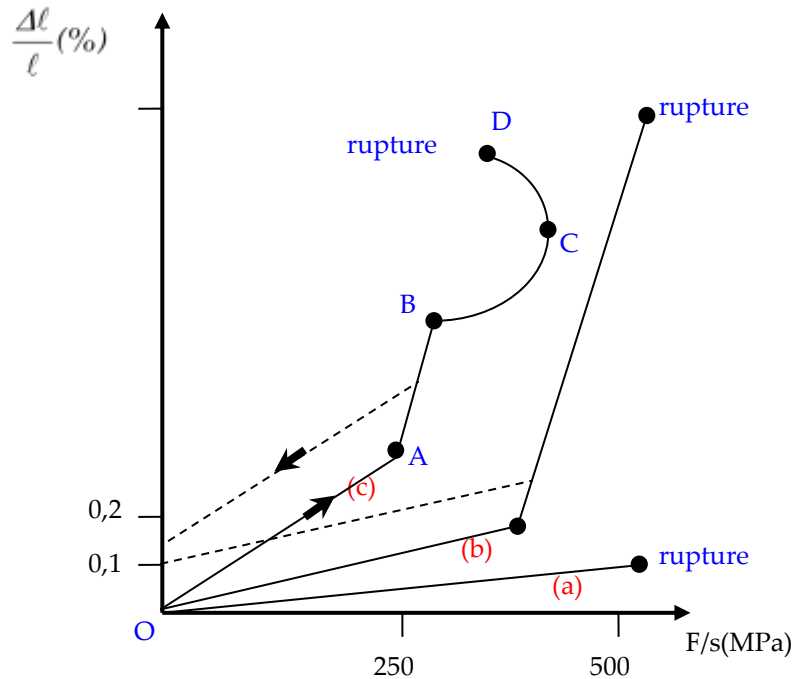
$$\alpha = \left. \frac{1}{\ell} \frac{\partial \ell}{\partial \theta} \right)_F : \text{coefficient de dilatation linéaire}$$

et $E = \frac{\ell}{s} \frac{\partial F}{\partial \ell} \Big|_{\theta}$: coefficient d'élasticité (ou module d'Young) qui caractérise la

matière dont le fil est fait.



F/s contrainte exercée : F = force,
 s = section de l'éprouvette



a) sur le graphe ci-dessus surligner les zone de variation de $\frac{\Delta \ell}{\ell} (\%)$ correspondant au domaine linéaire du phénomène physique étudié ici.

C'est la première partie linéaire des tracés (a), (b) et (c)

b) Exprimer la relation entre une petite variation $d\ell$ de la longueur du fil et de petites variations de θ et F : $d\theta$ et dF , en supposant que $d\ell$ est engendré exclusivement par $d\theta$ et dF , et que la section s de l'os reste constante.

$$d\ell = \alpha \ell d\theta + \frac{\ell}{Es} dF$$

Soit :

$$\frac{d\ell}{\ell} = \alpha d\theta + \frac{1}{Es} dF$$

c) En déduire l'équation d'état du fil.

Du traitement ci-dessus il vient :

$$\ell = \ell_0 e^{\alpha(\theta - \theta_0) + \frac{(F - F_0)}{Es}} = \ell_0 e^{\alpha(\theta - \theta_0) + \frac{F}{Es}} \cong \ell_0 \left[1 + \alpha(\theta - \theta_0) + \frac{F}{Es} \right]$$

d) Le modèle ci-dessus s'applique, à température constante, aux os longs de la jambe humaine. Pour le tibia, à la partie la plus étroite, de rayon 1 cm, $E \cong 10^{10} \text{ Nm}^{-2}$. Calculer le raccourcissement relatif dû au poids d'une personne de 60 kg.

$$\frac{\ell - \ell_0}{\ell_0} = \frac{\Delta\ell}{\ell_0} = \alpha(\theta - \theta_0) + \frac{F}{Es} = \frac{F}{Es} = \frac{60 \times 9,81}{10^{10} \times \pi \times 10^{-4}} \cong 10^{-4}$$

III) Comparaison gaz parfait-gaz réel

L'équation de Van der Waals s'écrit :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

On introduit 8 grammes d'hélium dans une bouteille de 1 litre sous la température de 300 K. Calculer la pression qui règne dans le récipient :

-a) en assimilant l'hélium à un gaz parfait ;

$$P = n \frac{RT}{V} = 2 \frac{8,314 \times 300}{10^{-3}} \cong 5 \times 10^6 = 50 \text{ bars}$$

La masse molaire de l'hélium étant de 4 g, $n = 2$

-b) en considérant l'hélium comme un gaz de Van der Waals, sachant que les coefficients de Van der Waals pour ce gaz sont :

$$a = 3,44 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^3 / \text{mol}^2$$

$$b = 23,4 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

$$P = n \frac{RT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} = 2 \frac{8,314 \times 300}{10^{-3} - 2 \times 23,4 \times 10^{-6}} - \frac{2^2 \times 3,44 \times 10^{-3}}{10^{-6}} \cong 5,22 \times 10^6 \text{ Pa}$$

$$= 52,2 \text{ bars}$$

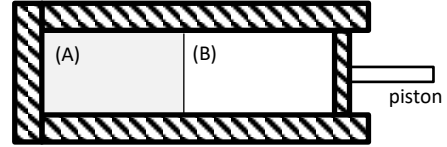
Comparaison entre gaz parfait et gaz de Van Vander Waals :

- a) On considère une mole de dioxyde de carbone à la température de 20°C et la pression de 1 Atm. Calculer son volume.
 - b) On maintient ce gaz dans les mêmes conditions de volume et de pression, calculer sa température. Qu'en concluez-vous ?
- a) On trouve $V \cong 24,041 \text{ litres}$ à $T = 293 \text{ K}$ et $P = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
 - b) On trouve $T = 293,18 \text{ K}$ donc l'équation des gaz parfait est une excellente approximation lorsqu'on se maintient loin de conditions extrêmes

Chapitre IV

I. Détente de Joule (ou de Joule-Gay Lussac)

Les deux compartiments (A) et (B) parfaitement calorifugés ont même volume $V_0 = V_1/2$. Le compartiment (A) contient un gaz parfait à la pression p_0 et à la température T_0 . Le compartiment (B) est fermé par un piston calorifugé. Il est vide au départ.



1°) Le piston étant bloqué, on brise la séparation entre les deux compartiments. Déterminer l'état final du gaz ainsi que sa variation d'énergie interne ΔU . Cette transformation est-elle réversible?

Le nouveau volume est $V_1 = 2 V_0$

Pour calculer ΔU on utilise le 1^{er} principe de la thermodynamique : $\Delta U = Q + W$

Au cours de la transformation le gaz ne reçoit ni chaleur (le système est calorifugé donc $Q = 0$), ni travail (on a juste brisé la glace). On rappelle que $W = -p_{ext}\Delta V$ or ici $\Delta V = V_0$ et la pression des forces extérieurs qui s'exercent sur le compartiment (A) provient du compartiment (B), donc est nulle. Il s'ensuit que $p_{ext} = 0$ d'où $W = 0$

En conséquence $\Delta U = Q + W = 0$

L'état final du gaz parfait :

Pour un gaz parfait on a $\Delta U = nC_V\Delta T$, donc $\Delta T = 0$, quant à la nouvelle pression, l'équation des gaz parfaits impose qu'elle vaille $p_1 = p_0/2$

La transformation est irréversible (voir cours)

2°) A partir de l'état précédent on pousse réversiblement le piston jusqu'à ce que le gaz occupe le volume $V_2 = V_0$. Calculer alors sa pression p_2 et sa température T_2 en fonction respectivement de p_0 et T_0 (on notera γ le rapport, supposé constant, des capacités calorifiques molaires à pression et à volume constant : C_p/C_v).

Le système est isolé donc la transformation est adiabatique. Or elle est réversible par définition, donc $pV^\gamma = pV^{C_p/C_v} = \text{conste}$

$$p_1V_1^\gamma = p_2V_2^\gamma$$

D'où

$$p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = p_0 2^{\gamma-1}$$

La température finale T_2 est telle que $\frac{p_2 V_2}{T_2} = \frac{p_1 V_1}{T_1}$, qui donne avec $V_2 = V_0$:

$$\frac{p_2 V_2}{T_2} = \frac{p_1 V_1}{T_1}$$

Soit :

$$\frac{p_2 V_0}{T_2} = \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_1 2V_0}{T_1}$$

$$\frac{p_2}{T_2} = \frac{2p_1}{T_1}$$

D'où

$$\frac{p_0 2^{\gamma-1}}{T_2} = \frac{2p_1}{T_1} = \frac{p_0}{T_1}$$

Soit finalement :

$$T_2 = T_1 2^{\gamma-1} = T_0 2^{\gamma-1}$$

3°) On refait l'expérience décrite dans la question 1°), mais cette fois-ci les parois et le piston sont diathermes (permettent les échanges de chaleur), et le récipient est plongé dans un thermostat à température T_0 . Reprendre les questions du 1°).

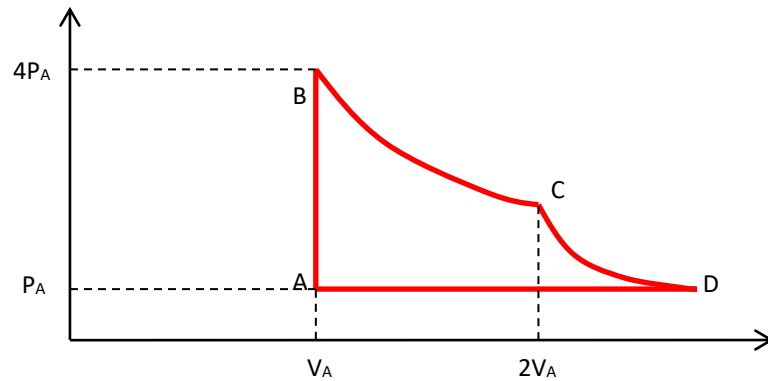
Pour les mêmes raisons on a $W = 0$. Cependant cette fois il peut y avoir échange de chaleur avec l'extérieur, ici le thermostat, qui impose sa température tout au long du processus. Donc $T_{finale} = T_{initiale} = T_0$, ce qui impose pour un gaz parfait que l'énergie interne reste constante : $\Delta U = nC_V \Delta T = 0$ le travail échangé étant nul il s'ensuit que la quantité de chaleur échangée aussi : $Q = 0$

II. Un litre d'azote, que l'on assimilera à un gaz parfait, est pris à la pression $P_A = 10^5$ Pa à 15°C . Ce gaz subit un cycle de transformations quasi-statique décrite au a). On considèrera le gaz comme diatomique.

- a) . transformation isochore AB telle que $P_B = 4P_A$;
- . transformation isotherme BC telle que $V_C = 2V_A$;

- . transformation isentropique CD telle que $P_D = P_A$;
- . transformation isobare DA.

Représenter ces transformations dans le diagramme de Clapeyron



-b) Calculer les coordonnées (P,V,T) des points A, B, C et D.

Point A : données dans le texte

$$P_A = 10^5 Pa \quad T_A = 15 + 273 = 288 K \quad V_A = 10^{-3} m^3$$

Point B :

$$P_B = 4 \cdot 10^5 Pa \quad T_B = \frac{T_A P_B}{P_A} = 4T_A = 1152 K$$

La transformation AB est isochore ($\Delta V = 0$) $V_B = V_A = 10^{-3} m^3$

Point C :

$$V_C = 2V_A = 2 \cdot 10^{-3} m^3$$

La transformation BC est isotherme $T_C = T_B = 1152 K$

$$P_C = \frac{P_A V_A T_C}{T_A V_C} = 2P_A = 2 \cdot 10^5 Pa$$

Point D :

La transformation DA est isobare $P_D = P_A = 10^5 Pa$

La transformation CD est isentropique $P_C V_C^\gamma = P_D V_D^\gamma$ et $T_C V_C^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1}$

$$V_D = V_C \left(\frac{P_C}{P_D} \right)^{1/\gamma} = 2V_A \left(\frac{2P_A}{P_A} \right)^{1/\gamma} = 3,28 \cdot 10^{-3} m^3$$

On considèrera l'azote comme ètant dans l'ètat diatomique, soit :

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\frac{7}{2}R}{\frac{5}{2}R} = \frac{7}{5}$$

$$T_D = T_C \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^{\gamma-1} \quad \text{mais on peut aussi ècrire } T_D = \frac{P_D V_D}{P_C V_C} T_C = \frac{P_A V_A 2^{12/7}}{2 P_A 2 V_A}$$

on trouve $T_D = 945 \text{ K}$

-c) Calculer les quantitès de chaleur et les travaux de chaque transformation, l'aire du cycle et la variation d'ènergie interne au cours du cycle.

Transformation AB :

elle est isochore donc $W_{AB} = 0$

Le premier principe devient : $\Delta U_{AB} = Q_{AB} + W_{AB} = Q_{AB}$

Or $\Delta U_{AB} = n C_v \Delta T$ pour un gaz parfait donc $Q_{AB} = n C_v (T_B - T_A)$, avec $n = \frac{P_A V_A}{R T_A}$

$$\text{d'où } Q_{AB} = \frac{P_A V_A}{R T_A} \frac{5}{2} R (T_B - T_A) = \frac{10^5 \times 10^{-3}}{8,314 \times 288} \frac{5}{2} 8,314 (1152 - 288) = 750 \text{ Joules}$$

Transformation BC :

elle est isotherme donc $\Delta U_{BC} = n C_v \Delta T = 0$ d'où $Q_{BC} = -W_{BC}$

La transformation est quasi-statique donc :

$$W_{BC} = - \int_B^C P dV = - \int_B^C n R T \frac{dV}{V} = - n R T_B \int_B^C \frac{dV}{V} = n R T_B \ln \left(\frac{V_B}{V_C}\right) = -277 \text{ Joules}$$

$$Q_{BC} = 277 \text{ Joules}$$

Transformation CD :

elle est isentropique donc par dèfinition $Q_{CD} = 0$

$$\text{Et } W_{CD} = \Delta U_{CD} = n C_v \Delta T = n \frac{5}{2} R (T_D - T_C) = -180 \text{ Joules}$$

Mais on peut aussi calculer le travail de la façon suivante :

$$W_{CD} = - \int_C^D P_C V_C^\gamma \frac{dV}{V^\gamma} = -P_C V_C^\gamma \int_C^D \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{P_D V_D - P_C V_C}{\gamma - 1} = -180 \text{ Joules}$$

Transformation DA :

elle est isobare, étant aussi quasi-statique on peut écrire :

$$W_{DA} = - \int_D^A P dV = -P_A \int_D^A dV = 228 \text{ Joules}$$

$$Q_{DA} = \Delta U_{DA} - W_{DA} = n C_v \Delta T = n \frac{5}{2} R (T_A - T_D) - W_{DA} = -570 - 228 = -798 \text{ Joules}$$

	W (Joules)	Q (Joules)	ΔU (Joules)
Transformation AB	0	750	750
Transformation BC	-277	277	0
Transformation CD	-180	0	-180
Transformation DA	228	-798	-570
Bilan du cycle	-229	229	0

L'aire du cycle est l'opposé du travail échangé, c'est aussi la quantité de chaleur échangée soit 229 Joules. On remarque que le cycle est « moteur » puisque le travail est négatif.

La variation d'énergie interne au cours du cycle est bien de zéro, valeur attendue pour la variation d'une grandeur d'état.

Chapitres V et VI

Etude d'un cycle à trois transformations

Dans cet exercice les valeurs numériques sont réalistes mais adaptées pour permettre de mener les applications numériques à la main.

On considère une mole de gaz carbonique initialement à la température $T_1 = 127^\circ\text{C}$ dans un récipient de volume $V_1 = 1$ litre sous une pression P_1 (état A). On soumet ce gaz à une détente adiabatique réversible qui l'amène à une température T_2 et un volume $V_2 = 10 V_1$ (état B). On effectue ensuite une compression isotherme réversible qui amène le gaz à la pression P_1 (état C : P_1, T_2). On réchauffe ensuite le gaz de façon isobare jusqu'à la température T_1 . On assimilera le gaz carbonique à un gaz parfait de rapport spécifique $\gamma = \frac{c_P}{c_V} = 2$.

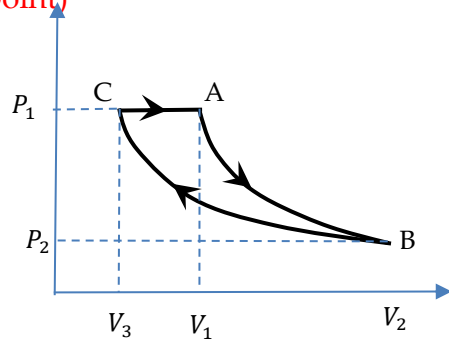
Pour permettre des calculs simples on prendra pour valeur de la constante des gaz parfaits est $R = 10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Par ailleurs on utilisera l'approximation : $\ln 100 = 4,6$

- Tracer le cycle correspondant dans le diagramme (P, V)
- Calculer la pression P_1
- Calculer la température T_2 de la source froide ainsi que la pression P_2
- Calculer les quantités de chaleur reçues par le gaz au cours des transformations AB, BC et CA respectivement. Etablir le bilan entropique en calculant la variation de l'entropie pour chacune des trois transformations.

Correction

(10 point)

a) (1 point)



b) $P_1 = \frac{RT_1}{V_1} = \frac{10 \times 400}{10^{-3}} = 4 \times 10^6 \text{ Pa}$ (0,5 point)

c) La transformation est isentropique, donc la relation de Laplace donne :

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = 400 \times 0,1 = 40 \text{ K} \text{ (1,5 point)}$$

$$P_2 = \frac{RT_2}{V_2} = \frac{10 \times 40}{10^{-2}} = 4 \times 10^4 \text{ Pa} \text{ (0,5 point)}$$

d) $Q_{AB} = 0$ car la transformation est adiabatique (0,5 point)

$Q_{BC} = ?$ $\Delta U_{BC} = 0$ car le gaz est parfait et subi une transformation isotherme donc :

$$Q_{BC} = -W_{BC} = \int_B^C P dV = \int_B^C RT \frac{dV}{V} = \int_B^C RT_2 \frac{dV}{V} = RT_2 \ln \frac{V_C}{V_B}$$

Or $\frac{P_C V_C}{T_2} = \frac{P_B V_B}{T_2}$ donc $\frac{V_C}{V_B} = \frac{P_B}{P_C} = \frac{10^4}{10^6} = 10^{-2}$

D'où $Q_{BC} = -10 \times 40 \times \ln 100 = -1840 \text{ Joules}$ (1,5 point)

$Q_{CA} = ?$ Pour un gaz parfait $\Delta U_{CA} = C_V \Delta T = \frac{R}{\gamma-1} (T_A - T_C) = R(T_1 - T_2)$

$$Q_{CA} = \Delta U_{CA} - W_{CA} = R(T_1 - T_2) + \int_C^A P dV = R(T_1 - T_2) + P_1 \int_C^A dV$$

$$Q_{CA} = R(T_1 - T_2) + P_1(V_1 - V_C) = R(T_1 - T_2) + P_1(V_1 - 10^{-2}V_B)$$

$$Q_{CA} = 10 \times 360 + 4 \times 10^6 \times 10^{-3} \times 0,9 = 7200 \text{ Joules} \text{ (1,5 point)}$$

$\Delta S_{AB} = 0$ car la transformation est isentropique (0,5 point)

BC : transformation isotherme et gaz parfait ($\ell = P$)

$$\Delta S_{BC} = \int_B^C \frac{C_V dT + \ell dV}{T} = \int_B^C \frac{\ell dV}{T} = \int_B^C \frac{PdV}{T} = \int_B^C \frac{RdV}{V} = R \ln \frac{V_C}{V_B} = -10 \times \ln 100$$

$$\Delta S_{BC} = -46 \text{ Joules} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (1,5 point)}$$

CA : transformation isobare

$$\Delta S_{CA} = \int_C^A \frac{C_P dT + h dV}{T} = \int_C^A \frac{C_P dT}{T} = C_P \ln \frac{T_1}{T_2} = (C_V + R) \ln \frac{T_1}{T_2}$$

$$\Delta S_{CA} = 20 \ln 10 = 46 \text{ Joules} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (1 point)}$$

Remarque : $\Delta S_{\text{cycle}} = 0$

Etude d'une compression isentropique

Un récipient fermé par un piston mobile renferme 2 g d'hélium (supposé gaz parfait, monoatomique) dans les conditions (P_1, V_1) . On opère une compression adiabatique de façon réversible, qui amène le gaz dans les conditions (P_2, V_2) .

On donne $P_1 = 1 \text{ atm}$, $V_1 = 10 \text{ l}$, $P_2 = 3 \text{ atm}$.

Déterminer :

1) le volume final V_2 ;

les lois de Laplace nous permettent qui décrivent les relations entre les paramètres du système lors d'une transformation adiabatique réversible (isentropique) permettent d'écrire :

$$PV^\gamma = \text{Cste} = K$$

$$\text{Soit : } P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma = K, \text{ d'où } V_2 = V_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{1/\gamma}$$

Pour un gaz monoatomique mes capacités calorifiques molaires à volume et pression constante sont : $C_v = \frac{3}{2}R$ et $C_p = \frac{5}{2}R$ donc : $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}$

$$\text{D'où } V_2 = 10 \times 10^{-3} \times \left(\frac{10^5}{3 \cdot 10^5} \right)^{3/5} = 5,2 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 5,2 \text{ l}$$

2) le travail reçu par le gaz ;

la transformation est réversible, donc quasi-statique, d'où : $\delta W = -PdV$ soit :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -PdV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{K}{V^\gamma} dV = - \left[\frac{1}{(\gamma - 1)} \frac{K}{V^{\gamma-1}} \right]_{V_1}^{V_2} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{\gamma - 1}$$
$$W = \frac{3 \cdot 10^5 \times 5,2 \times 10^{-3} - 10^5 \times 10 \times 10^{-3}}{2/3} = 840 \text{ Joules}$$

3) la variation d'énergie interne du gaz.

La transformation est adiabatique donc $Q = 0$ et le premier principe nous permet donc d'écrire : $\Delta U = W = 840 \text{ Joules}$

4) en déduire l'élévation de température du gaz, sans calculer la température initiale T_1 .

Pour un gaz parfait pour une mole on a $\Delta U = C_v \Delta T$ où C_v est la grandeur molaire, c'est-à-dire $C_v = \frac{3}{2} R$ or la masse molaire de l'Hélium est de 4 g, nous avons donc ici 0,5 mole, soit : $\Delta U_{0,5 \text{ mole}} = \frac{1}{2} C_v \Delta T = \frac{13}{2} R \Delta T$ donc :

$$\Delta T = \frac{\Delta U_{0,5 \text{ mole}}}{\frac{3}{4} R} = \frac{840}{\frac{3}{4} \times 8,314} = 134,7 \text{ K}$$

Etude d'un processus permettant d'atteindre des basses températures

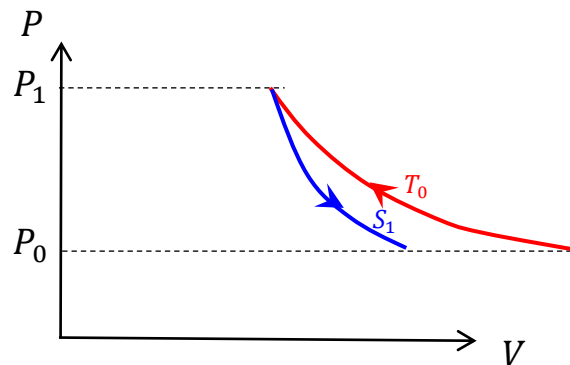
1) On comprime de façon isotherme une mole de gaz parfait diatomique ($\gamma = 1.4$), de la pression $P_0 = 1 \text{ atm}$ à la pression $P_1 = 20 \text{ atm}$, à la température $T_0 = 273 \text{ K}$. Le gaz est ensuite détendu adiabatiquement de façon réversible (transformation isentropique) jusqu'à la pression P_0 . Calculer la température finale T_1 après cette double opération. Dessiner le diagramme de Clapeyron.

Pour une transformation isentropique on a : $T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{Cste}$ donc :

$$T_0^\gamma P_1^{1-\gamma} = T_1^\gamma P_0^{1-\gamma}$$

D'où :

$$T_1 = T_0 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 273(20)^{-\frac{0,4}{1,4}} = 116 \text{ K}$$

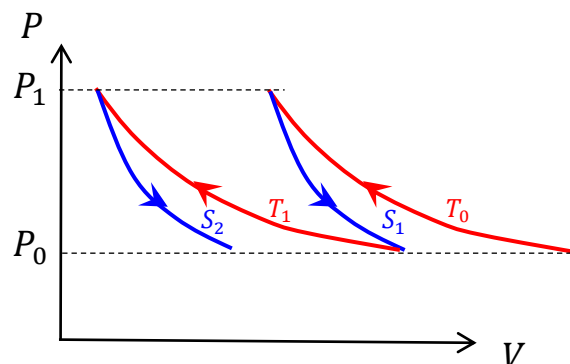


L'isotherme est représentée en couleur rouge, l'isentropique (adiabatique réversible) est en couleur bleue

- 2) On recommence les deux opérations précédentes à partir de la température constante T_1 et entre les deux mêmes pressions P_0 et P_1 . Calculer la nouvelle température finale T_2 du gaz. Compléter le diagramme de Clapeyron.

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = T_1 \alpha = T_0 \alpha^2 \quad \text{avec} \quad \left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \alpha$$

$$T_2 = 49,3 \text{ K}$$



- 3) Si on renouvelle l'opération n fois, quelle sera l'évolution de T_n ?

$$T_n = T_0 \alpha^n$$

- 4) Déterminer la variation d'énergie interne d'une mole du gaz, au cours de la $n^{\text{ième}}$ double transformation (en fonction de γ , T_0 , P_0 , P_1 et n) ainsi que le travail et la chaleur échangés avec le milieu extérieur. Application numérique $n = 5$.

Pour un gaz parfait $\Delta U = C_v \Delta T$, donc :

$$\Delta U_n = C_v(T_n - T_{n-1}) = C_v T_0 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \right]^{n-1} \left(\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right)$$

D'où $\Delta U_5 = \Delta U_{5 \text{ isoth}} + \Delta U_{5 \text{ isent}} = \Delta U_{5 \text{ isent}} = C_v(T_5 - T_4)$

Car $\Delta U_{5 \text{ isoth}} = C_v(T_4 - T_4) = 0$

De plus on peut écrire :

$$\begin{aligned} \Delta U_5 &= \Delta U_{5 \text{ isoth}} + \Delta U_{5 \text{ isent}} \\ &= W_{5 \text{ isoth}} + Q_{5 \text{ isoth}} + W_{5 \text{ isent}} + Q_{5 \text{ isent}} \end{aligned}$$

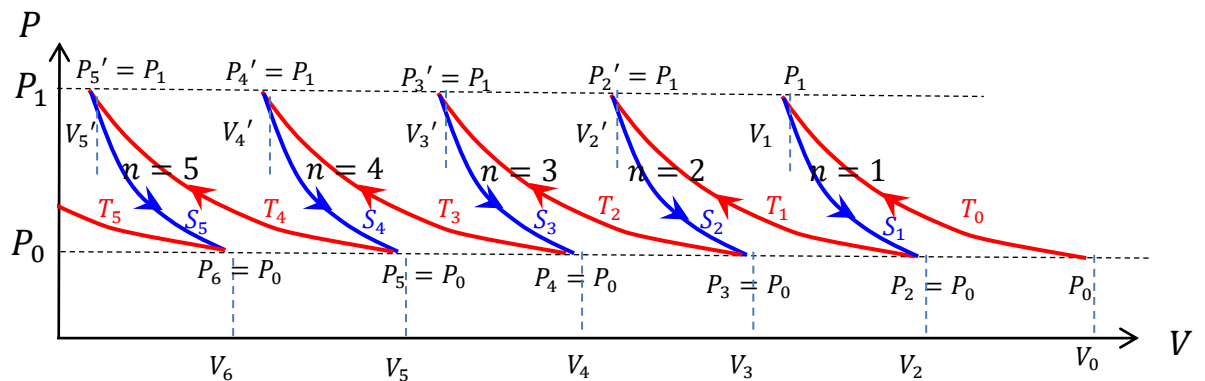
Par définition $Q_{5 \text{ isent}} = 0$

Et $\Delta U_{5 \text{ isoth}} = W_{5 \text{ isoth}} + Q_{5 \text{ isoth}} = 0 \Rightarrow W_{5 \text{ isoth}} = -Q_{5 \text{ isoth}}$

Pour un gaz diatomique $C_v = \frac{5}{2}R$

$$\Delta U_5 = \frac{5}{2}RT_0 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \right]^4 \left(\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right)$$

$$\Delta U_5 = \frac{5}{2} 8,314 \times 273 \left[20^{-\frac{0,4}{1,4}} \right]^4 \left(20^{-\frac{0,4}{1,4}} - 1 \right) = -106,3 \text{ Joules}$$



Pour l'isotherme 5 on a : $\Delta U_{5 \text{ isoth}} = 0 = W_{5 \text{ isoth}} + Q_{5 \text{ isoth}}$

$$W_{5 \text{ isoth}} = \int_{V_5}^{V_5'} -PdV = \int_{V_5}^{V_5'} -\frac{RT}{V} dV = \int_{V_5}^{V_5'} -\frac{RT_4}{V} dV = -RT_4 \int_{V_5}^{V_5'} \frac{dV}{V} = -RT_4 \ln \frac{V_5'}{V_5}$$

Or pour l'isotherme T_4 on a $P_5 V_5 = P_5' V_5'$ donc :

$$W_{5 \text{ isoth}} = -RT_4 \ln \frac{V_5'}{V_5} = -RT_5 \ln \frac{P_5}{P_5'} = -RT_4 \ln \frac{P_0}{P_1} = RT_0 \left[\left(\frac{P_1}{P_0} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \right]^4 \ln \frac{P_1}{P_0}$$

$$W_{5 \text{ isoth}} = 8,314 \times 273 \left[(20)^{-\frac{0,4}{1,4}} \right]^4 \ln 20 = 221,6 \text{ Joules}$$

$$\begin{aligned} W_{5 \text{ isent}} &= \int_{V_5'}^{V_6} -PdV = - \int_{V_5'}^{V_6} \frac{K}{V^\gamma} dV = - \left[\frac{1}{(\gamma-1)} \frac{K}{V^{\gamma-1}} \right]_{V_5'}^{V_6} = \frac{P_6 V_6 - P_5' V_5'}{\gamma-1} \\ &= \frac{P_0 V_6 - P_1' V_5'}{\gamma-1} \end{aligned}$$

$$Q_{5 \text{ isoth}} = Q_5 = -221,6 \text{ Joules}$$

$$W_{5 \text{ isent}} = \Delta U_5 - W_{5 \text{ isoth}} - Q_{5 \text{ isoth}} = \Delta U_5$$

Finalement $W_5 = W_{5 \text{ isoth}} + W_{5 \text{ isent}} = 115,3 \text{ Joules}$

Bilans entropiques de quelques transformations simples d'un gaz parfait.

On considère un gaz parfait de capacité calorifique molaire, à volume constant, C_V supposée indépendante de la température. On posera $\gamma = \frac{C_V + R}{C_V} = \frac{C_P}{C_V}$

Etat initial : pression P_i

Etat final : pression P_f

volume V_i

volume V_f

température T_i

température T_f

Exprimer la variation d'entropie ΔS entre l'état initial et l'état final :

-a) pour une isotherme ($T_i = T_f = T_0$) ;

-b) pour une isochore ($V_i = V_f = V_0$) ;

-c) pour une isobare ($P_i = P_f = P_0$).

Ici on considère des transformations quelconques, réversibles ou non, entre un état i initial et un état f final. L'entropie, S , est une grandeur d'état, donc quelle que soit la nature de la transformation considérée entre i et f , sa variation ΔS sera la même que pour une transformation réversible imaginée entre ces deux états, et pour laquelle ΔS est effectivement calculable.

Pour calculer ΔS on intégrera donc $dS = \frac{\delta Q}{T}$ en utilisant l'une des trois relations (celle qui nous arrange) donnant la quantité de chaleur élémentaire échangée au cours d'une transformation réversible.

Pour rappel, ces relations sont (en grandeurs molaires et donc pour 1 mole):

$$\delta Q = C_V dT + \ell dV \quad (1)$$

$$\delta Q = C_P dT + h dP \quad (2)$$

$$\delta Q = \lambda dP + \mu dV \quad (3)$$

On écrira donc par exemple et en utilisant (1) pour n moles :

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + \frac{\ell dV}{T}$$

Remarque : $C_V dT$ est une grandeur intensive, donc pour n moles il faut la multiplier par n , par contre ℓdV est extensive (ℓ est intensive, dV est extensive), donc l'expression ℓdV qui apparait ici correspond à la valeur pour n moles

Pour un gaz parfait nous savons que $\ell = P$, d'où :

$$dS = nC_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV = nC_V \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV$$

D'où :

$$\Delta S = \int_{\text{état } i}^{\text{état } f} nC_V \frac{dT}{T} + \frac{nR}{V} dV = \int_{T_i}^{T_f} nC_V \frac{dT}{T} + \int_{V_i}^{V_f} nR \frac{dV}{V}$$

Et

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

a) Isotherme, $T_f = T_i$, d'où :

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nR \ln \frac{P_i}{P_f}$$

b) Isochore, $V_f = V_i$, d'où :

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

c) Isobare, $P_f = P_i$, d'où en utilisant (2) :

$$\Delta S = nC_P \ln \frac{T_f}{T_i}$$

Variation d'entropie

On considère la transformation quelconque d'une mole de diazote, gaz parfait diatomique, entre les deux états (P_i, T_i) et (P_f, T_f) .

1- Quelle est la variation d'entropie ΔS du gaz au cours de cette évolution ?

D'après l'exercice précédent :

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{V_f}{V_i} = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{nRT_f}{P_f} \frac{P_i}{nRT_i}$$

Soit :

$$\Delta S = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{T_f P_i}{P_f T_i} = nC_V \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{P_i}{P_f}$$

Et

$$\Delta S = [nC_V + nR] \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{P_i}{P_f} = nC_p \ln \frac{T_f}{T_i} + nR \ln \frac{P_i}{P_f}$$

Pour 1 mole

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_f}{T_i} + R \ln \frac{P_i}{P_f}$$

et pour le diazote $C_p = \frac{7}{2}R$

$$\Delta S = R \left[\frac{7}{2} \ln \frac{T_f}{T_i} + \ln \frac{P_i}{P_f} \right]$$

- 2- On suppose que l'évolution du gaz suit la loi $TV^{\gamma-1} = cte$ avec $\gamma = C_p/C_V$. Calculer la variation d'entropie du gaz ainsi que la chaleur reçue.

$TV^{\gamma-1} = cte$ est une des relations de Laplace, qui signifie qu'on est en présence d'une transformation adiabatique réversible (isentropique) et que le diazote est assimilé à un gaz parfait. En conséquence on pourra aussi utiliser une des deux autres relations de Laplace, par exemple : $PV^\gamma = cte$

On a $T_i V_i^{\gamma-1} = T_f V_f^{\gamma-1}$ donc :

$$\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{1-\gamma}$$

Et $P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$ donc :

$$\frac{P_i}{P_f} = \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^\gamma$$

Il s'ensuit que :

$$\Delta S = R \left[\frac{7}{2} \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^{1-\gamma} + \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^\gamma \right]$$

Soit :

$$\Delta S = R \left[\frac{7}{2} (1-\gamma) \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) + \gamma \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \right]$$

Avec $\gamma = \frac{7}{5}$ pour un gaz diatomique :

$$\Delta S = R \left[\frac{7}{2} \left(1 - \frac{7}{5} \right) \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) + \frac{7}{5} \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \right]$$

$$\Delta S = R \left[-\frac{7}{2} \frac{2}{5} \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) + \frac{7}{5} \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \right] = 0$$

Pour une transformation adiabatique réversible, la variation d'entropie est nulle d'où sa qualification d'**isentropique**

La quantité de chaleur échangée est nulle par définition

- 3- Ce gaz subit une compression adiabatique réversible de l'état initial ($P_i = 1$ bar, $T_i = 273$ K) et ($P_f = 10$ bars). Trouver T_f , la variation d'énergie interne ΔU et le travail reçu W .

La troisième des relations de Laplace pour un gaz parfait est : $T^\gamma P^{1-\gamma} = Cste$

Donc $T_i^\gamma P_i^{1-\gamma} = T_f^\gamma P_f^{1-\gamma}$ d'où :

$$T_f = T_i \left(\frac{P_i}{P_f} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 273 \times \left(\frac{1}{10} \right)^{\frac{1-\frac{7}{5}}{\frac{7}{5}}} = 273 \times 10^{\frac{2}{7}} = 527 \text{ K}$$

$$\Delta U = C_v \Delta T = \frac{5}{2} R (527 - 273) = 5279 \text{ Joules}$$

Pour une transformation adiabatique $W = \Delta U$

Bilan entropique d'un mélange de deux gaz parfaits

Un cylindre isolé est partagé en deux compartiments de volumes V_1 et V_2 . Dans le compartiment 1, il y a n_1 moles de diazote à la température T_1 et sous la pression P_1 , alors que dans le compartiment 2, il y a n_2 moles de dioxygène à la température T_2 et sous la pression P_2 . Les gaz sont supposés parfaits.

- 1- On supprime la cloison de séparation. Que deviennent les pressions et les températures ? Que vaut l'énergie interne de chacun des deux gaz avant puis après le mélange ?

« L'énergie interne d'un système est la somme de l'énergie cinétique de ses constituants microscopiques dans le référentiel barycentrique, et des toutes les énergies potentielles d'interaction entre ses divers constituants ». Le gaz étant parfait il n'y a pas d'interaction entre ses constituants. La température de chacun des gaz est une mesure de l'énergie cinétique des molécules. La théorie cinétique des gaz nous dit que l'énergie cinétique d'une molécule vaut $\frac{1}{2}k_B T$ par degré de liberté, soit $\frac{5}{2}k_B T$ pour un gaz diatomique. En conséquence avant le mélange les énergies cinétiques des deux gaz valent respectivement :

$$U_1 = \frac{5}{2}n_1\mathcal{N}_A k_B T_1$$

Et

$$U_2 = \frac{5}{2}n_2\mathcal{N}_A k_B T_2$$

Le mélange des deux gaz

Deux hypothèses sont possibles : **a)** les molécules ne se « voient pas », donc elles n'entrent pas en collision **b)** les molécules « se voient », donc elles entrent en collision et échange de l'énergie et de la quantité de mouvement.

a) Après le mélange, puisque les deux gaz sont parfaits, leurs molécules n'interagissent pas, donc n'échangent pas d'énergie. De plus d'après la 1^{ère} loi de Joules l'énergie d'un gaz parfait ne dépend pas du volume qu'il occupe, en conséquence l'énergie interne de ces gaz reste inchangée après le mélange.

Les molécules n'ont aucune occasion de voir leur vitesse varier donc la température des deux gaz reste également inchangée, mais puisque chacun d'eux occupera la totalité du volume disponible, alors :

Après le mélange les pressions sont :

$$P_1 = \frac{n_1 R T_1}{V_1 + V_2}$$

Et

$$P_2 = \frac{n_2 R T_2}{V_1 + V_2}$$

b) Les molécules vont échanger de l'énergie et de la quantité de mouvement jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint à température T_3 telle que :

$$\Delta U_{totale} = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 \text{ car le système est isolé}$$

$$\text{soit : } \Delta U_1 = \frac{5}{2}n_1\mathcal{N}_A k_B(T_3 - T_1) = -\Delta U_2 = \frac{5}{2}n_2\mathcal{N}_A k_B(T_2 - T_3)$$

d'où :

$$T_3 = \frac{n_1 T_1 + n_2 T_2}{n_1 + n_2}$$

Après le mélange les pressions sont :

$$P_1 = \frac{n_1 R T_3}{V_1 + V_2}$$

Et

$$P_2 = \frac{n_2 R T_3}{V_1 + V_2}$$

2- Effectuer le bilan entropique dans le cas $T_1 = T_2$, $V_1 = V_2$ et $n_1 = n_2 = 1$.

Les variations entropies, d'après l'exercice précédent valent :

$$\Delta S = n C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + n R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

Soit :

$$\Delta S_1 = n_1 C_V \ln \frac{T_{1f}}{T_{1i}} + n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} = n_1 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_1} = R \ln 2$$

et

$$\Delta S_2 = n_2 C_V \ln \frac{T_{2f}}{T_{2i}} + n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = n_2 R \ln \frac{V_1 + V_2}{V_2} = R \ln 2$$

Chapitre VII

I. Travail, chaleur, énergie interne d'un GP

On comprime 16 g d'oxygène diatomique O_2 , assimilé à un gaz parfait de $T_1 = 300K$ à $P_1 = 1bar$, jusqu'à la température $T_1 = T_2$ et une pression $P_2 = 5 bars$. La compression peut se produire de deux façons différentes représentée sur la figure 1:

- En deux transformation $A \rightarrow B \rightarrow C$.
- En une seule transformation $A \rightarrow C$

- 1) Préciser la nature des transformations représentées sur le diagramme ?

$A \rightarrow B$ isochore

$B \rightarrow C$ isobare

$A \rightarrow C$ isotherme

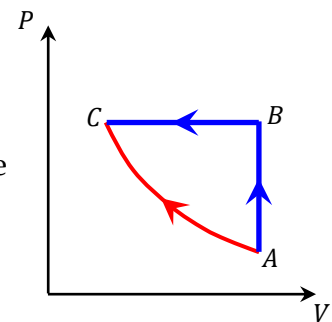


Figure 1

- 2) Calculer le volume occupé par le gaz aux différents points du diagramme (P, V) : A, B et C . Donner, en les calculant quand cela est nécessaire, la température et le volume en A, B et C .

$$V_A = n \frac{RT_A}{P_A} = n \frac{RT_1}{P_1} = 0,5 \times \frac{8,314 \times 300}{10^5} \cong 0,0125 \text{ m}^3 = 12,5 \text{ l}$$

$$P_B = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$V_B = V_A$$

$$T_B = \frac{P_B V_B}{nR} = \frac{5 \times 10^5 \times 0,0125}{0,5 \times 8,314} \cong 1500 \text{ K}$$

$$T_C = 300 \text{ K}$$

$$P_C = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$V_C = n \frac{RT_C}{P_C} = 0,5 \times \frac{8,314 \times 300}{5 \times 10^5} \cong 0,0025 \text{ m}^3 = 2,5 \text{ l}$$

- 3) Calculer le travail et la chaleur reçue au cours des trois transformations $A \rightarrow B$, $B \rightarrow C$, et $A \rightarrow C$.

Transformation $A \rightarrow B$

Isochore : $W_{AB} = 0$

$$Q_{AB} = \Delta U_{AB} = nC_V(T_B - T_A) = n \frac{5}{2} R(T_B - T_A) = 0,5 \times \frac{5}{2} \times 8,315 \times 1200 = 12471 \text{ J}$$

Transformation B → C

$$W_{BC} = - \int_B^C P dV = -P_B \int_B^C dV = -P_B (V_C - V_B) = 5 \times 10^5 \times 10 \times 10^{-3} = 5000 J$$

$$\Delta U_{BC} = nC_V(T_C - T_B) = -0,5 \times \frac{5}{2} 8,315 \times 1200 = -12471 J$$

$$Q_{BC} = \Delta U_{BC} - W_{BC} = -12471 - 5000 = -17471 J$$

$$\Delta U_{AC} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC} = 0$$

Transformation A → C

Isotherme : $\Delta U_{AC} = 0$

$$W_{AC} = - \int_A^C P dV = - \int_A^C \frac{nRT}{V} dV = - nRT_A \int_A^C \frac{dV}{V} = nRT_A \ln \left(\frac{V_A}{V_C} \right)$$

$$W_{AC} = 0,5 \times 8,314 \times 300 \times \ln 5 = 2007 J$$

$$Q_{AC} = -W_{AC}$$

4) Quelle est la variation d'énergie interne au cours des deux évolutions ?

Elle est nulle

5) On considère maintenant le cycle de transformation représenté sur la figure 2, construit à partir des mêmes transformations que dans la figure 1, mais dont on a inversé le sens de la transformation A – C (voir figure 2). Quels sont le travail et la quantité de chaleur échangés au cours de ce cycle de transformations ?

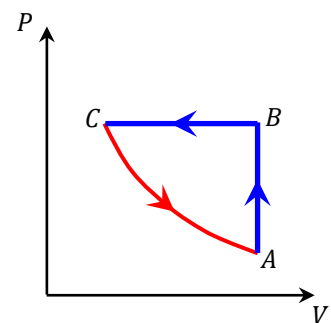


Figure 2

On donne : $R = 8,314 J \times mole^{-1} \times K^{-1}$

Masse molaire du l'oxygène (une mole d'atomes) : 16 g

1 bar = $10^5 Pa$

$$W_{cycle} = W_{AB} + W_{BC} - W_{AC} = 0 + 5000 - 2007 = 2993 J$$

Le travail est positif donc le cycle n'est pas moteur mais résistant, ce qui est en accord avec le fait qu'il est parcouru dans le sens direct.

$$Q_{\text{cycle}} = Q_{AB} + Q_{BC} - Q_{AC} = 12471 - 17471 + 2007 = -2993 \text{ J}$$

$$W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}} = 0 = \Delta U_{\text{cycle}}$$

II. Cycle de Carnot

Dans cet exercice les valeurs numériques sont réalistes mais adaptées pour permettre de mener les applications numériques à la main.

On considère le cycle de Carnot, succession d'une compression isotherme AB (à température T_2) suivi d'une compression adiabatique BC, puis d'une détente isotherme CD (à la température T_1) et terminé par une détente adiabatique.

$$P_A = 1 \text{ atm. et } T_2 = -23^\circ\text{C}$$

$$V_C = 1 \text{ litre, } P_C = 10 \text{ atm. et } T_1 = 227^\circ\text{C}$$

On assimilera le gaz carbonique à un gaz parfait de rapport spécifique $\gamma = \frac{c_P}{c_V} = 2$
on utilisera l'approximation : $\ln 2,5 = 0,92$

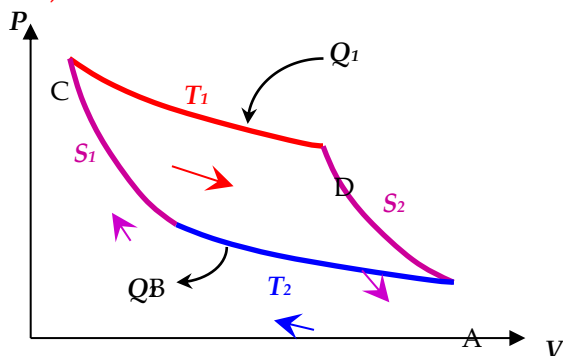
Considérant la description ci-dessus, répondre aux cinq questions suivantes :

- 1) Tracer ce cycle dans le diagramme (P, V)
- 2) Déterminer les coordonnées des points A, B et D du cycle
- 3) Calculer les quantités de chaleur Q_1 et Q_2 et le travail W reçus par le gaz au cours du cycle. Préciser leur signe. Le système effectue-t-il un travail moteur ou résistant ?
- 4) Déterminer le rendement du processus en fonction de W , Q_1 et Q_2 .
- 5) Calculer le rendement en fonction de T_1 et T_2 et faites l'application numérique.

Correction

(10 points + 0,5 point bonus)

1) (1 point)



$$2) \quad V_A = \frac{P_C V_C}{T_1} \frac{T_2}{P_A} = \frac{10^6 \times 10^{-3}}{(227+273)} \times \frac{(-23+273)}{10^5} = 5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \quad (0,5 \text{ point})$$

$$V_D = V_A \times \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{1/(\gamma-1)} = 5 \times 10^{-3} \times \frac{250}{500} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \quad (1 \text{ point})$$

$$P_D = \frac{P_C V_C}{V_D} = \frac{10^6 \times 10^{-3}}{2,5 \times 10^{-3}} = 4 \times 10^5 \text{ Pa} \quad (1 \text{ point})$$

$$\left. \begin{array}{l} P_A V_A = P_B V_B \\ P_C V_C = P_D V_D \\ P_A V_A^\gamma = P_D V_D^\gamma \\ P_B V_B^\gamma = P_C V_C^\gamma \end{array} \right\} V_B = \frac{V_A V_C}{V_D} = \frac{5 \times 10^{-3} \times 10^{-3}}{2,5 \times 10^{-3}} = 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \quad (1,5 \text{ point})$$

$$P_B = \frac{P_A V_A}{V_B} = \frac{10^5 \times 5 \times 10^{-3}}{2 \times 10^{-3}} = 2,5 \times 10^5 \text{ Pa} \quad (0,5 \text{ point})$$

3) AB : transformation isotherme donc $\Delta U_{AB} = 0$ et

$$Q_{AB} = Q_2 = -W_{AB} = \int_A^B P dV = \int_A^B nRT \frac{dV}{V} = nRT_2 \int_A^B \frac{dV}{V} = P_A V_A \int_A^B \frac{dV}{V}$$

$$Q_{AB} = P_A V_A \ln \frac{V_B}{V_A} = -10^5 \times 5 \times 10^{-3} \times 0,92 = -460 \text{ Joules} \quad (1,5 \text{ point})$$

$$Q_{CD} = Q_1 = -W_{CD} = \int_C^D P dV = \int_C^{BD} nRT \frac{dV}{V} = nRT_1 \int_C^D \frac{dV}{V} = P_C V_C \int_C^D \frac{dV}{V}$$

$$Q_{CD} = P_C V_C \ln \frac{V_D}{V_C} = 10^6 \times 10^{-3} \times 0,92 = 920 \text{ Joules} \quad (1,5 \text{ point})$$

$$W = -Q_1 - Q_2 = -460 \text{ Joules} \quad (0,5 \text{ point})$$

Donc le cycle est moteur (0,5 point)

4) $\eta = -\frac{W}{Q_1} = 0,5$ (0,5 point)

5) $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 0,5$ (0,5 point)

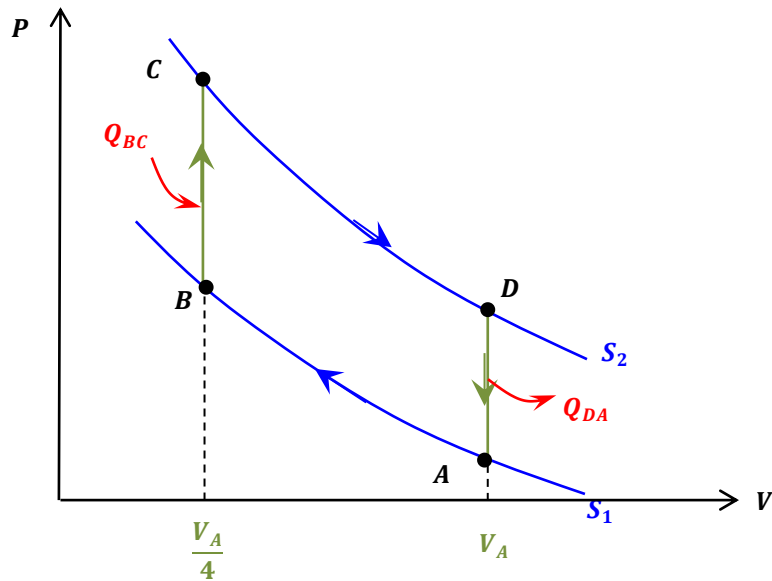
III. Cycle de Beau de Rochas (moteur à essence) simplifié

Un moteur thermique utilise une masse d'air (1 kg) qui décrit le cycle réversible suivant :

A ($V_A, T_A = 291 \text{ K}, P_A$) \rightarrow compression isentropique \rightarrow B ($V_B = \frac{1}{4} V_A$) \rightarrow chauffage isochore \rightarrow C (le gaz a reçu une quantité de chaleur de 1130 J par kg) \rightarrow détente isentropique \rightarrow D ($V_D = V_A$) \rightarrow refroidissement isochore \rightarrow A.

La masse molaire d'air est de 29 g et le rapport des chaleurs massiques : $\gamma = 1,4$.

1°) Représenter le cycle puis calculer les températures T_B, T_C, T_D . (On considèrera l'air comme un gaz parfait).



AB : transformation isentropique $\Rightarrow T_B V_B^{\gamma-1} = T_A V_A^{\gamma-1}$

$$\text{soit : } T_B = 291 \times 4^{0,4} = 506,6 \text{ K}$$

BC : transformation isochore $\Rightarrow W_{BC} = 0$ et $Q_{BC} = \Delta U_{BC} = n C_V (T_C - T_B)$

L'air est considéré comme un gaz parfait donc $C_V = \frac{R}{\frac{C_P}{C_V} - 1} = \frac{R}{\gamma - 1}$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1000}{29}$$

Donc :

$$T_C = T_B + \frac{Q_{BC}}{n C_V} = 508,2 \text{ K}$$

CD : transformation isentropique $\Rightarrow T_C V_C^{\gamma-1} = T_D V_D^{\gamma-1}$

$$\text{soit : } T_D = 508,2 \times \left(\frac{1}{4}\right)^{0,4} = 291,5 \text{ K}$$

2°) En déduire l'efficacité du moteur.

L'efficacité du moteur est :

$$\xi = \frac{\text{travail fourni}}{\text{coût (en chaleur)}} = \frac{- \text{aire du cycle}}{Q_{BC}} = \frac{- W_{AB} - W_{CD}}{Q_{BC}}$$

$$W_{AB} = \Delta U_{AB} - Q_{AB} = \Delta U_{AB} - 0 = nC_V(T_B - T_A)$$

$$W_{CD} = \Delta U_{CD} - Q_{CD} = \Delta U_{CD} - 0 = nC_V(T_D - T_C)$$

$$Q_{BC} = \Delta U_{BC} - W_{BC} = \Delta U_{BC} - 0 = nC_V(T_C - T_B)$$

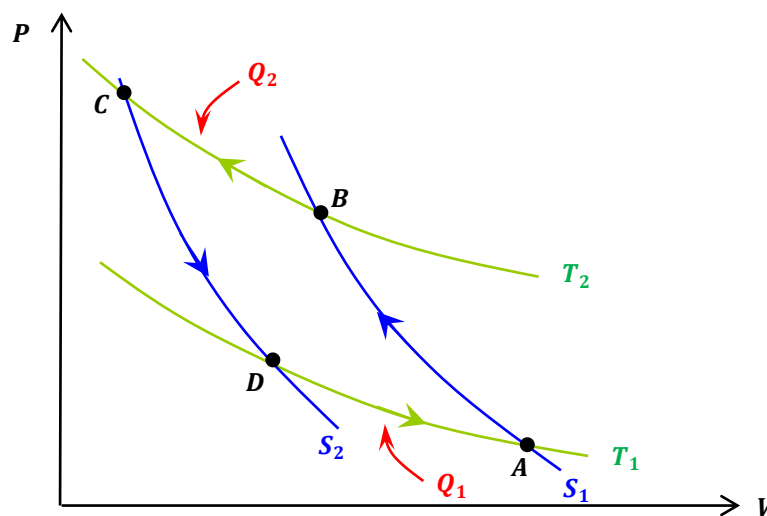
$$\xi = -\frac{(T_B - T_A) + (T_D - T_C)}{(T_C - T_B)} = 1 - \frac{(T_D - T_A)}{(T_C - T_B)} = 0,5$$

IV. la pompe à chaleur.

Une masse gazeuse, constituée de n moles de gaz parfait, est soumise à une succession de transformations réversibles correspondant à un cycle de Carnot :

- i) passage de l'état initial A (pression P_A , volume V_A , température T_1) à l'état B (P_B , V_B , $T_2 > T_1$) par une compression adiabatique réversible ;
- ii) compression isotherme réversible de l'état B à l'état C (P_C , V_C , T_2) ;
- iii) détente adiabatique réversible de l'état C à l'état D (P_D , V_D , T_1) ;
- iv) retour à l'état initial A par une détente isotherme réversible.

1°) Représenter ce cycle de transformations en coordonnées de Clapeyron. Les travaux et quantités de chaleur échangés avec l'extérieur sont comptés positivement lorsqu'ils sont reçus par le système.



2°) Calculer les quantités de chaleur Q_1 et Q_2 échangées avec l'extérieur lors des transformations isothermes, en fonction respectivement de T_1, V_A, V_D et T_2, V_B, V_C (Q_1 est la quantité de chaleur échangée lors de la transformation $D \rightarrow A$, Q_2 lors de la transformation $B \rightarrow C$).

Au cours des transformations isothermes d'un gaz parfait la variation d'énergie interne est nulle. Donc $\Delta U_{DA} = W_{DA} + Q_{DA} = W_{DA} + Q_1 = 0$

Il s'ensuit que $Q_1 = -W_{DA}$ soit :

$$Q_1 = \int_{V_D}^{V_A} P dV = \int_{V_D}^{V_A} \frac{nRT_1}{V} dV = nRT_1 \ln \left(\frac{V_A}{V_D} \right) > 0$$

De même on a pour la deuxième transformation isotherme :

$$Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_C}{V_B} < 0$$

3°) En utilisant les relations liant les pressions, volumes et températures au cours des différentes transformations, montrer que : $\frac{V_A}{V_D} \times \frac{V_C}{V_B} = 1$

Pour les isothermes AD et BC on a :

$$P_A V_A = P_D V_D$$

$$P_B V_B = P_C V_C$$

D'où :

$$\frac{V_A}{V_D} = \frac{P_D}{P_A}$$

$$\frac{V_B}{V_C} = \frac{P_C}{P_B}$$

Pour les isentropiques AB et CD on a :

$$P_C V_C^\gamma = P_D V_D^\gamma$$

$$P_B V_B^\gamma = P_A V_A^\gamma$$

D'où :

$$\frac{P_D}{P_C} = \left(\frac{V_C}{V_D}\right)^\gamma$$

$$\frac{P_A}{P_B} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^\gamma$$

D'où l'on déduit en combinant ces 2 résultats que :

$$\left(\frac{V_D}{V_A}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{\gamma-1}$$

Puis immédiatement que :

$$\frac{V_C}{V_B} \times \frac{V_A}{V_D} = 1$$

4°) De 2°) et 3°) déduire la relation de Clausius.

$$\frac{V_C}{V_B} \times \frac{V_A}{V_D} = 1 \Rightarrow \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right) + \ln\left(\frac{V_A}{V_D}\right) = 0$$

Soit :

$$nR \ln\left(\frac{V_C}{V_B}\right) + nR \ln\left(\frac{V_A}{V_D}\right) = 0$$

C'est-à-dire d'après 2°) :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

5°) Démontrer cette relation dans le cas où le gaz n'est plus parfait, en utilisant le second principe de la Thermodynamique.

Pour un cycle de transformations la variation d'entropie du système est nulle, c'est-à-dire, compte tenu du fait que $\Delta S_{AB} = \Delta S_{CD} = 0$:

$$\Delta S_{BC} + \Delta S_{DA} = 0$$

Par ailleurs, pour une transformation isotherme on sait que $\Delta S = \frac{Q}{T}$, ce qui donne ici :

$$\Delta S_{BC} = \frac{Q_{BC}}{T_2} = \frac{Q_2}{T_2}$$

Et

$$\Delta S_{DA} = \frac{Q_{DA}}{T_1} = \frac{Q_1}{T_1}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Ce raisonnement ne fait pas intervenir l'équation d'état, donc le résultat est indépendant de la nature du gaz concerné.

6°) Donner l'expression du travail échangé au cours du cycle de transformations, en fonction de T_1 , V_A , V_D et T_2 , V_B , V_C . Est-il positif ou négatif ? (on justifiera la réponse à partir de l'expression donnée de W)

Pour le cycle $\Delta U = 0$ donc $W = W_{cycle} = -Q_1 - Q_2$

Soit :

$$W = nR \left[-T_1 \ln \frac{V_A}{V_D} + T_2 \ln \frac{V_B}{V_C} \right]$$

Or on a démontré au 3°) que :

$$\frac{V_A}{V_D} = \frac{V_B}{V_C}$$

Donc :

$$W = nR [-T_1 + T_2] \ln \frac{V_A}{V_D}$$

$$-T_1 + T_2 > 0$$

$$\ln \frac{V_A}{V_D} > 0$$

Le travail est donc positif, ce qui est bien sûr nécessaire puisque, en accord avec l'énoncé donné par Clausius du deuxième principe de la thermodynamique, la thermopompe ne peut transférer de la chaleur d'une source froide à une source chaude, qu'à conditions de recevoir un travail positif. On remarquera à cet égard qu'un cycle parcouru dans le sens direct correspond à un travail positif.

7°) Le système est utilisé comme pompe à chaleur : le travail W fourni au système permet de prélever la quantité de chaleur Q_1 à la source froide (température T_1) et de fournir la quantité de chaleur $-Q_2$ à la source chaude (T_2). Calculer, en fonction de T_1 et T_2 , le rapport $e = -\frac{Q_2}{W}$, appelé efficacité thermique de la pompe à chaleur.

Pour le cycle $W + Q_1 + Q_2 = 0$, d'où :

$$e = \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} = \frac{1}{\frac{Q_1}{Q_2} + 1}$$

Ce qui, d'après le résultat obtenu au 4°) donne :

$$e = \frac{1}{1 - \frac{T_1}{T_2}}$$

V. Moteur Diesel. Cycle à combustion à pression constante

On considère un moteur à combustion interne fonctionnant suivant le cycle de Diesel :

i- **aspiration** de l'air sous pression P_1 .

ii- **compression adiabatique**, caractérisée par le rapport volumétrique de compression $a = V_1/V_2$.

iii- **injection du carburant** finement pulvérisé dans l'air comprimé et chaud, provoquant son inflammation. La combustion se produit à pression sensiblement constante. On désigne par $c = V_3/V_2$ le rapport volumétrique d'injection,

iv- **détente du gaz**, sans phénomène dissipatif, suffisamment rapide pour que les échanges de chaleur n'aient pas le temps de se produire, mais suffisamment lente pour pouvoir être considérée comme quasistatique,

v- **ouverture de la soupape d'échappement**, ramenant instantanément la pression à P_1

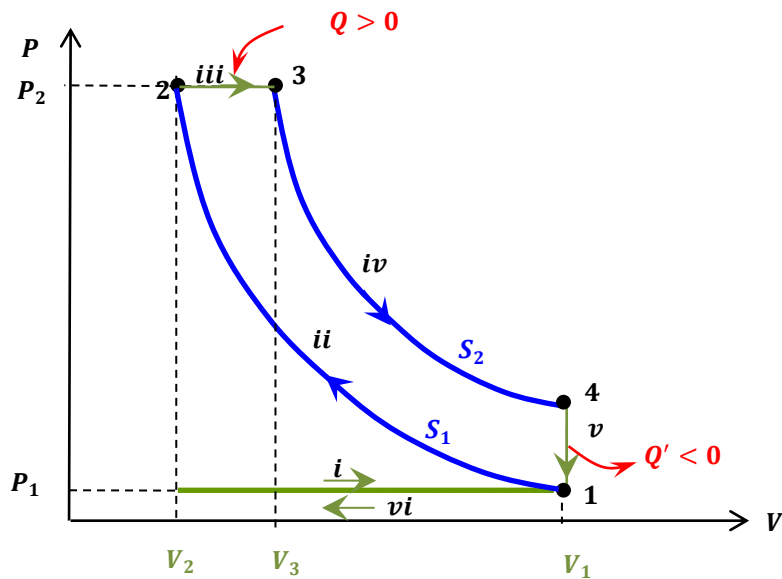
vi- puis refoulement des gaz à pression constante.

Toutes les transformations seront supposées quasi statiques et non dissipatives. La quantité de carburant injectée est faible devant la quantité d'air aspirée, et la combustion s'effectue avec un excès d'air ; on considèrera donc que le nombre total de moles n'est pas modifié par la combustion.

Le moteur étudié est un moteur de traction ferroviaire comportant 12 cylindres ayant chacun un volume maximal de 4,5 litres. La vitesse de rotation du vilebrequin est 1200 tours par minute (on rappelle qu'il y a 2 tours de vilebrequin par cycle).

On assimile les gaz à des gaz parfaits de capacité calorifique molaire à pression constante $C_p = 30 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, de constante $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

1°) Représenter l'évolution des gaz dans le diagramme pression-volume.



2°) L'air est admis dans les cylindres à la pression $p_1 = 10^5$ Pa et à la température $t_1 = 47^\circ\text{C}$. Calculer la pression p_2 et la température t_2 en fin de compression, sachant que le rapport volumétrique de compression est $a = 13$.

La compression $1 \rightarrow 2$ est adiabatique réversible (isentropique), donc :

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma \text{ et } T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

En conséquence :

$$p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = p_1 a^\gamma$$

Et :

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = T_1 a^{\gamma-1}$$

Avec :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_v}{C_p - R} = 1,384$$

$$p_2 = p_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = p_1 a^\gamma = 10^5 \times 13^{1,384} = 34,8 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\gamma-1} = T_1 a^{\gamma-1} = (273 + 47) \times 13^{1,384} = 857 \text{ K}$$

$$t_2 = 857 - 273 = 584^\circ\text{C}$$

3°) Le carburant utilisé est un gazole de pouvoir calorifique moyen $P = 38.10^3$ kJ par litre à toute température, et dont la combustion nécessite 460 moles d'air par litre. L'injection étant réglée de façon qu'il y ait le double de l'air nécessaire à la combustion complète, calculer :

a) le volume de gazole injecté par cycle ;

on peut considérer qu'à chaque cycle le moteur est rempli avec e l'air (le volume du gazole, liquide, est négligeable), soit :

$$V_1 = 12 \times 4,5 = 54 \text{ litres d'air}$$

Dans les conditions initiales, (p_1, T_1) , le nombre de moles d'air injectées est donc :

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{10^5 \times 54 \times 10^{-3}}{8,32 \times (273 + 47)} = 2,028 \text{ moles d'air}$$

La moitié seulement est nécessaire à la combustion complète du gazole injecté à chaque cycle soit :

$$\frac{1}{2} \times \frac{2,028}{460} = 0,0022 \text{ litre} = 2,2 \text{ cm}^3$$

b) la température t_3 en fin de combustion ;

la quantité de chaleur dégagée par la combustion est donc :

$$Q = 38 \times 10^{-3} \times 2,2 \times 10^{-3} = 83,6 \text{ kJoules}$$

Cette quantité est une quantité moyenne de chaleur dégagée par cycle dans notre expérience, indépendamment de travail fourni. Donc ici, puisque nous travaillons à pression constante on a :

$$\delta Q = nC_p dT + hdp = nC_p dT$$

Soit, puisque la pression est constante :

$$Q = nC_p \Delta T$$

Attention, ceci n'est pas vrai en général. C'est vrai ici parce que l'on sait qu'on peut travailler avec la quantité moyenne de chaleur (ceci pourra être difficile à faire passer auprès des étudiants), d'où :

$$T_3 - T_2 = \frac{Q}{nC_p} = \frac{83\,600}{2,028 \times 30} = 1\,374 \text{ K}$$

D'où $T_3 = 2\,231 \text{ K} , t_3 = 1\,958^\circ\text{C}$

c) le rapport volumétrique d'injection.

C'est la transformation isobare $2 \rightarrow 3$ qui est ici concernée. A pression constante on a :

$$\frac{V_3}{T_3} = \frac{V_2}{T_2}$$

Donc :

$$\frac{V_3}{V_2} = \frac{T_3}{T_2} = \frac{2231}{857} = 2,6$$

4°) Calculer la pression p_4 et la température t_4 en fin de détente.

La détente est adiabatique donc :

$$\begin{aligned}
p_4 &= p_3 \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^\gamma = p_2 \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^\gamma = p_2 \left(\frac{V_3}{V_1}\right)^\gamma = p_2 \left(\frac{V_3}{V_2} \times \frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma = p_2 \left(c \times \frac{1}{a}\right)^\gamma \\
&= 34,8 \times 10^5 \times \left(\frac{2,6}{13}\right)^{1,384} = 3,75 \times 10^5 \text{ Pa} \\
T_4 &= T_3 \left(\frac{V_3}{V_1}\right)^{\gamma-1} = T_3 \left(c \times \frac{1}{a}\right)^\gamma = 2231 \times \left(\frac{2,6}{13}\right)^{1,384} = 1202 \text{ K} = 929^\circ\text{C}
\end{aligned}$$

5°) -a) Calculer la quantité de chaleur cédée par les gaz au cours de l'échappement. En déduire le travail fourni par le moteur au cours d'un cycle de transformations et le rendement thermique.

La quantité de chaleur cédée par les n moles de gaz se refroidissant de T_4 à $T_5 = T_1$, à volume constant est :

$$Q' = \Delta U - W_{4 \rightarrow 1} = \Delta U_{4 \rightarrow 1} = nC_v \Delta T = nC_v(T_1 - T_4) = n(C_p - R)(T_1 - T_4)$$

Soit :
$$Q' = 2,028 \times (30 - 8,32) \times (320 - 1202) = -38\,780 \text{ Joules}$$

Ce résultat traduit bien le fait qu'à volume constant le système cède de la chaleur pour abaisser sa température.

Pour le cycle de transformations le premier principe nous permet d'écrire :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = W_{\text{cycle}} + Q + Q' = 0$$

Donc :
$$W_{\text{cycle}} = -Q - Q' = -83\,600 + 38\,780 = -44\,820 \text{ Joules}$$

On constate que le système est bien moteur puisque $W_{\text{cycle}} < 0$

Le rendement thermique est le quotient du travail fourni par le moteur par la quantité de chaleur reçue par lui pour lui permettre de fonctionner, c'est-à-dire la quantité de chaleur qu'il a transformée :

$$\begin{aligned}
\eta &= -\frac{W}{Q} = \frac{Q + Q'}{Q} = 1 + \frac{Q'}{Q} = 1 + \frac{nC_v(T_1 - T_4)}{nC_p(T_3 - T_2)} \\
\eta &= 1 + \frac{(T_1 - T_4)}{\gamma(T_3 - T_2)} = 0,536
\end{aligned}$$

-b) Calculer la puissance fournie par le moteur, ainsi que la consommation horaire de gazole.

Il y a 600 cycles par minute, soit 10 cycles par seconde. La puissance fournie par le moteur (énergie fournie par seconde), est donc :

$$P = W_{cycle} \times 10 = 448,2 \text{ kW}$$

Sa consommation horaire est de : $v = 2,2 \times 10^{-3} \text{ litre/cycle}$

Il y a 10 cycles par seconde, donc la consommation horaire est de :

$$V = v \times 10 \times 3\,600 = 79,2 \text{ litres}$$