



# 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)

## Bibliographie

- **Thermodynamique, fondements et applications**, J.-P. Pérez, Masson, 3<sup>ème</sup> édition, 2011, Paris.
- **Thermodynamique**, B. Diu, 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**
- **Dictionnaire de la thermodynamique – De l’Absolu au Zéro absolu**, Pierre Perrot InterEdition, Paris.  
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-dessus 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
- **L’énigme de l’émergence**, Hors-Série Science & Avenir, juillet-août 2005

*Des nains sur des épaules de géants* (latin : *nani gigantum humeris insidentes*) est une métaphore attribuée à Bernard de Chartres, maître du XII<sup>e</sup> siècle, 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 ici 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*

*« La thermodynamique classique est la seule théorie physique de contenu universel dont j'ai la conviction qu'elle ne sera jamais mise à bas».*

Albert Einstein,  
*Notes autobiographiques*

## Table des matières

I. Eléments de théorie cinétique des gaz	<i>page 7</i>
II. Introduction à la thermodynamique	<i>page 22</i>
III. Energie interne d'un système : 1 <sup>er</sup> Principe de la thermodynamique	<i>page 38</i>
IV. Détermination des quantités de chaleur reçues per un système : utilisation du 1 <sup>er</sup> Principe	<i>page 55</i>
V. Le 2 <sup>ème</sup> Principe de la thermodynamique	<i>page 66</i>
VI. Les machines thermiques	<i>page 90</i>
VII. Fonctions de Helmholtz et de Gibbs	<i>page 101</i>
i. Enoncés du deuxième principe	<i>page 108</i>
ii. Questions de cours	<i>page 110</i>
Exercices	<i>page 110</i>

*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. 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  $\alpha$  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 :  $J_2 = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \alpha^{-3/2}$   $J_3 = \frac{\alpha^{-2}}{2}$

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

Par ailleurs, pour  $n$  pair :



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

pour  $n$  impair :

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

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

## 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.

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

### Hypothèse fondamentale : le chaos moléculaire

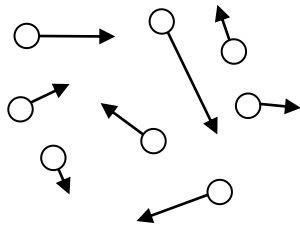
- On néglige les forces d'interaction entre les particules
- On leur applique la loi des chocs élastiques (conservation de l'impulsion et de l'énergie lors des chocs).
- Le mouvement de ces particules est régi par la mécanique classique.

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 fausse).



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 :

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

$d\mathcal{P}(v)$  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 :

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

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

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

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 :

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

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

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

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

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

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

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

$d\mathcal{P}(\vec{v})$  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  $(v_x, v_{xy}, v_z)$  et d'arrêtes  $dv_x, dv_y, dv_z$ . Or on ne s'intéresse pas à la

direction de chaque particule donc 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  $(v, \sigma, \varphi)$ ) :

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

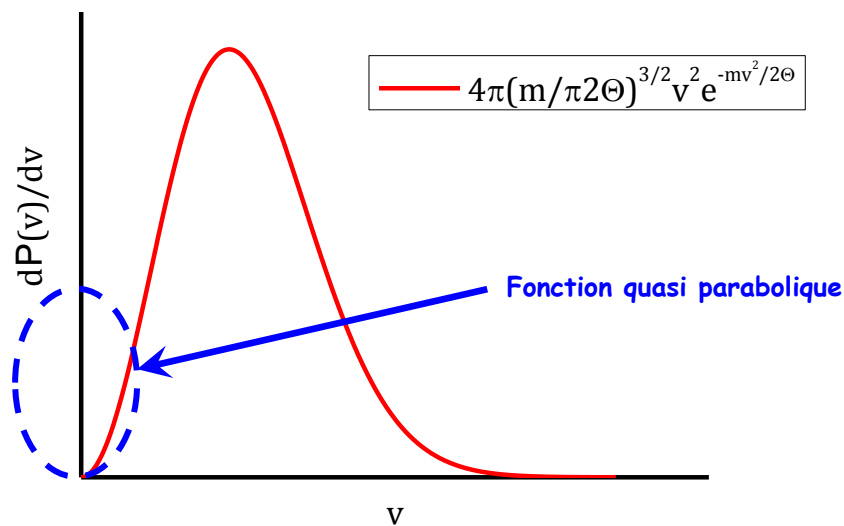
$$d\mathcal{P}(v) = \left(\frac{m}{2\pi\Theta}\right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2\Theta}v^2} v^2 dv \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta \, d\theta$$

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

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

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

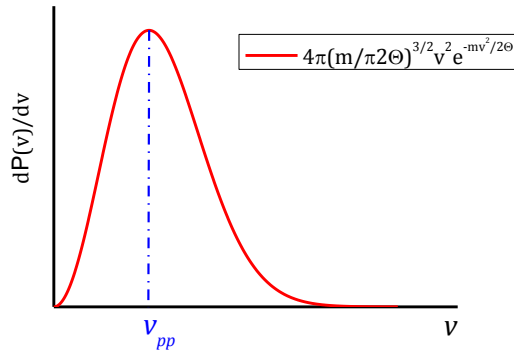
Ceci est la loi de Maxwell de répartition des vitesses



**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

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

Soit :

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

Vitesse moyenne :  $\bar{v}$

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

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

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  $dP(v)$ . 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  $U = Nu$

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

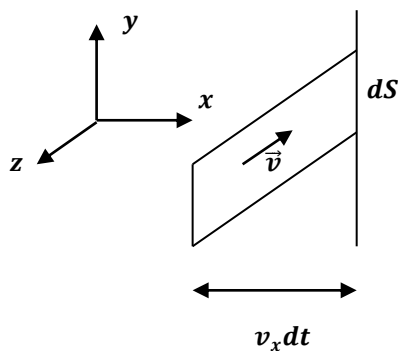
$$U = \frac{3}{2} N \theta$$



#### 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  $\overline{d\vec{v}}$  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 :

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

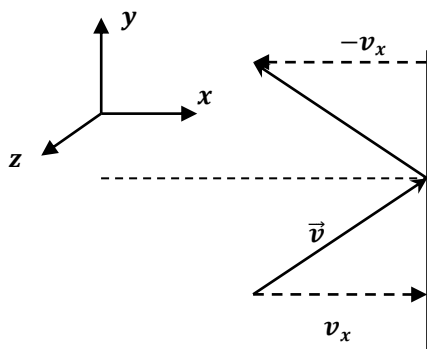
D'où il vient l'expression de la fréquence des chocs rapportée à l'unité de surface, toutes molécules et vitesses comprises est :

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

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

Enfinement :  $f = n^* \frac{\overline{v}}{4}$

## 2) Pression sur une paroi



Une molécule possédant une quantité de mouvement  $p_x$  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  $\overline{d\vec{v}}$  près) est donc :

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

La contribution correspondante  $dP$  à la pression est :

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

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

Soit :

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

Et :

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

$$P = n^* \Theta$$

Dans l'équation de Maxwell  $\Theta$  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  $\theta$  étant proportionnelle à la température on écrira  $\Theta = k_B T$

Il s'en suit que :

$$P = \frac{N_A}{V} k_B T$$

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

$\theta$  est la température cinétique

Revenons à :  $P = n^* \Theta$

Soit :  $P = n^* \frac{m}{3} v_{qm}^2 = \frac{2}{3} n^* \overline{\varepsilon_c}$

Où  $\overline{\varepsilon_c}$  représente l'énergie cinétique moyenne pour des molécules non relativistes.

Or  $\overline{\varepsilon_c}$  est aussi l'énergie interne, d'où il vient :

$$\overline{\varepsilon_c} = \overline{u} = \frac{3}{2} \Theta$$

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

**Quelques conséquences :**

- pour  $\mathcal{N}_A = 6,022\ 140\ 857 \times 10^{23}$  (nombre d'Avogadro) molécules on écrira :  
 $U = \frac{3}{2} \mathcal{N}_A \Theta = \frac{3}{2} \mathcal{N}_A k_B T = \frac{3}{2} RT$  et  
 $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = \frac{3}{2} R$  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  $\Theta$
- 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
Mercur	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 pla-

nètes, 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 pressions 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 gaz

## II. 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<sup>ème</sup> 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, [William Thomson](#) (1824-1907),

le 1<sup>er</sup> 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<sup>ème</sup> siècle au cours duquel elle s'est développée et a pris son épanouissement au XX<sup>ème</sup> 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)

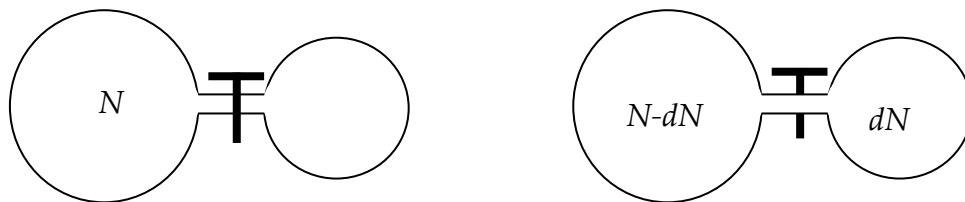
5. La thermodynamique embrasse l'étude des toutes les transformations qui s'accomplissent à notre échelle (phénomènes macroscopiques) c'est-à-dire aussi bien les changements d'état physico-chimiques, que les changements de positions, seuls envisagés par la mécanique. Elle concerne à la fois les systèmes 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).



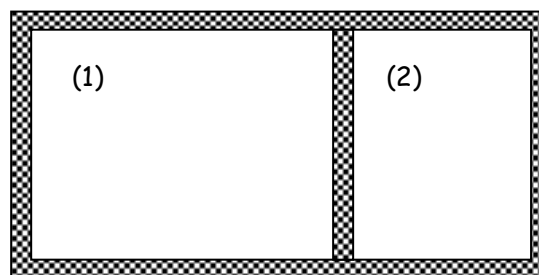
**Figure 1 :** détente de Joule ou Joule Gay-Lussac

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.

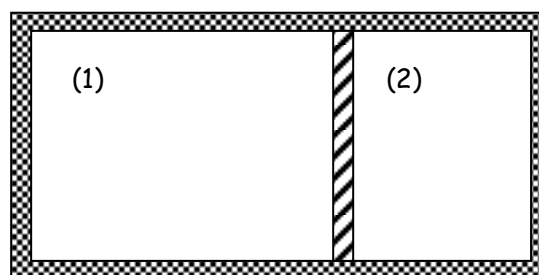
On considère différents types de systèmes selon la nature des parois qui les séparent du milieu extérieur. La nature de ces parois conditionne le type d'échange qui peut avoir lieu entre le système et son environnement.




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 à la matière (aux particules)



**Figure 3 :** le remplissage  représente une imperméabilité à 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  $\Delta U$  ou  $dU$ , cette dernière représentant une variation infinitésimale, c'est-à-dire mathématiquement : une différentielle.

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  $\delta Q$  et  $\delta W$ . A cet égard rappelons ici ce qu'écrivait Newton dans ses *Principia Mathematica* :

« ... Cette force <sup>1</sup> 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  $S$  à l'équilibre, les paramètres et variables qui le caractérisent ont des valeurs déterminées  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . Soit une partie  $S'$  de  $S$ , considérée elle-même comme un système. Une partie des paramètres ci-dessus ont les mêmes valeurs

---

<sup>1</sup> Ici comprendre « le travail »

pour  $S$  et pour  $S'$ . 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  $S$  et  $S'$ . 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 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 thermodynamiques  $\alpha, \beta, \chi_T$  définis pour un système fermé :

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

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{Coefficient d'augmentation de pression isochore}$$

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

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

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 :

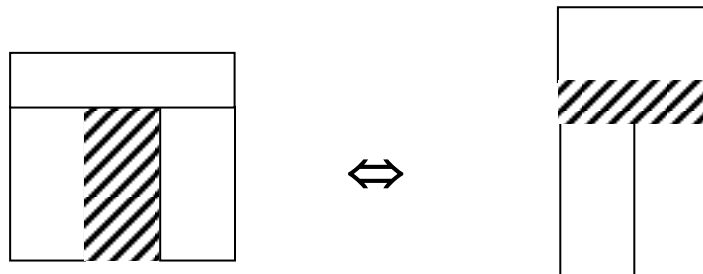
$$W = \int_{\text{état 1}}^{\text{état 2}} \delta W$$

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<sup>ème</sup> ».

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<sup>ème</sup> 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 **Celcius** :

$1^\circ \equiv 1/100$  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<sup>2</sup>)

$V$  est le volume exprimé en m<sup>3</sup>

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

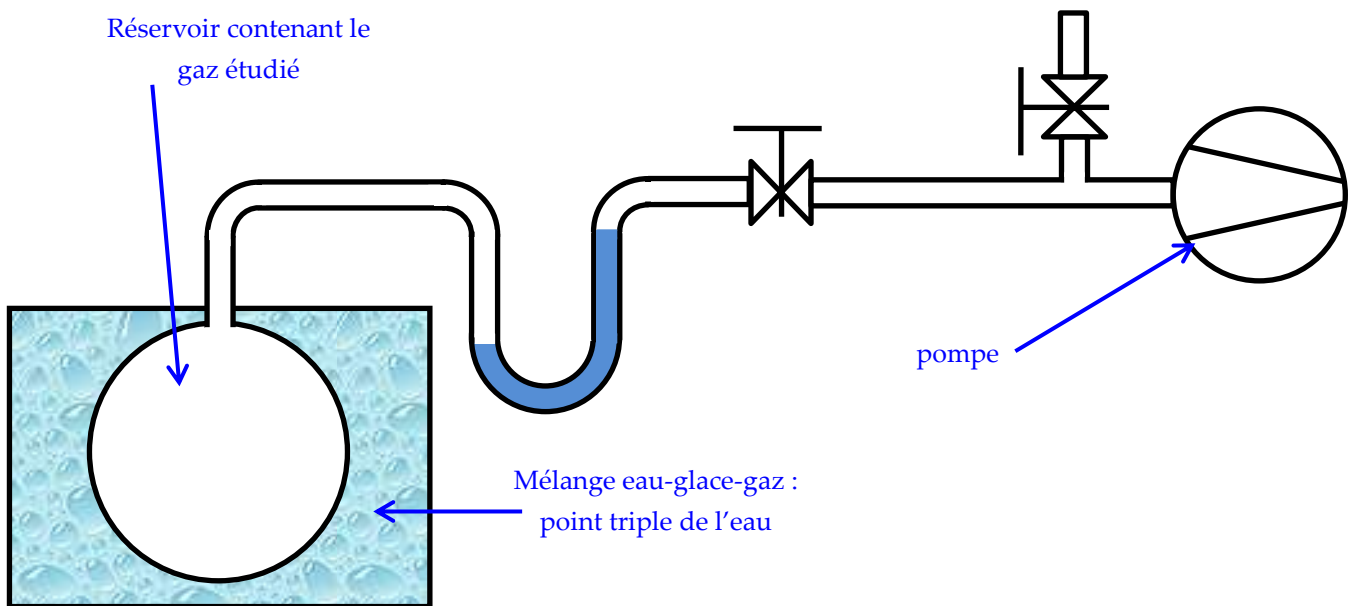
$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  est la constante des gaz parfaits

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.

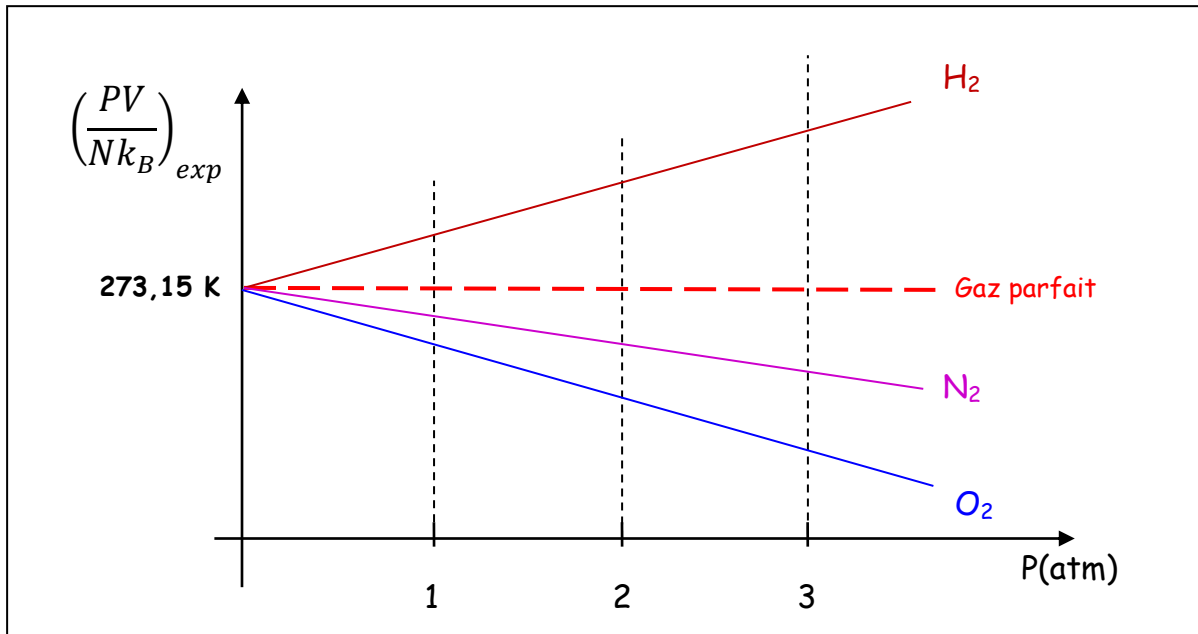
Donc en  $P = 0$  le rapport  $\left(\frac{PV}{Nk_B}\right)_{exp}$  est le même pour tous les gaz, ce sera ici la température du point triple de l'eau, il vaut 273,16 K

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

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, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, 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 vo-

lume  $V$  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

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

$k_B = 1,34 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  est la constante de Boltzmann

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

$n$  est le nombre de moles

$R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  est la constante des gaz parfaits

**Les gaz réels – Equation de Van der Waals (prix Nobel 1910)**

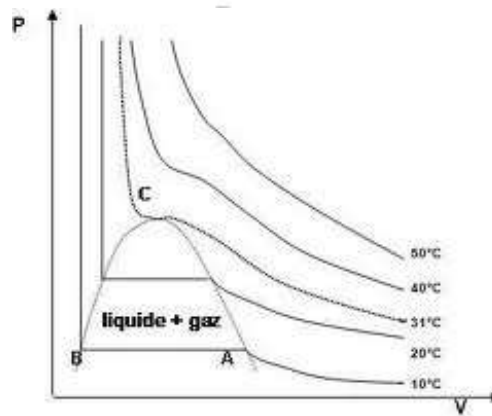
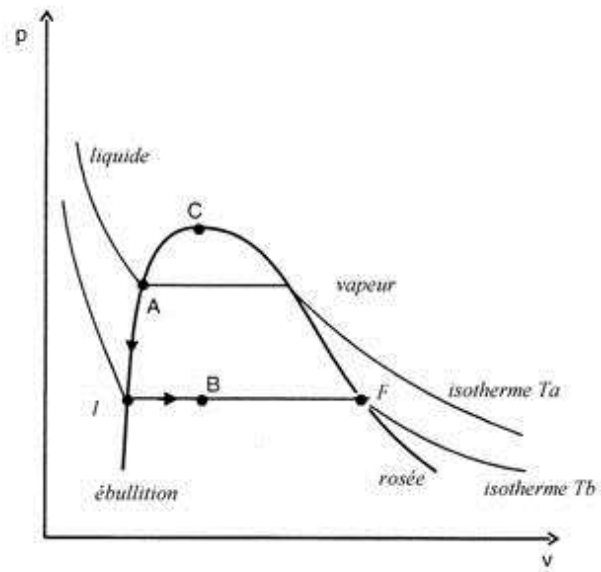
$$\left( P + \frac{n^2}{V^2} a \right) (V - nb) = nRT$$

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.

Exemple :  $\text{CO}_2$        $a = 0,36 \text{ N} \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{mol}^{-2}$        $b = 4,28 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

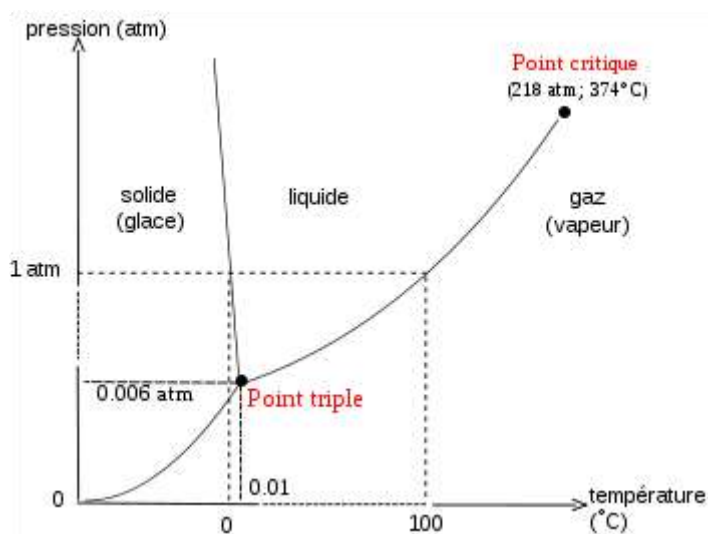
b) Représentation des propriétés d'un corps pur

Diagramme de Clapeyron



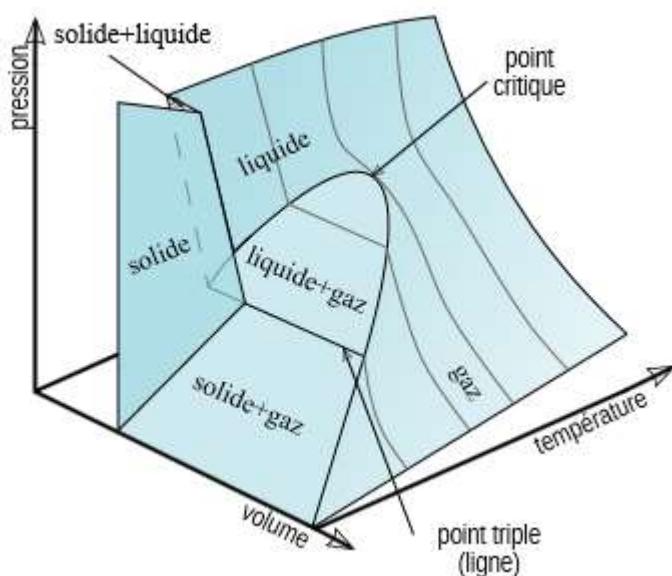
**Figure 3** : diagramme de Clapeyron. Les isothermes, dites d'Andrews, y sont tracées. Sur la deuxième représentation l'isotherme critique est à 31°C

## 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*

# III. ENERGIE INTERNE D'UN SYSTEME 1<sup>ER</sup> PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

*« Je voudrais qu'on (...) 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 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.

$$E_{cin}(craie) + E_{pot}(craie) + U(craie) = Cste$$

$$\underbrace{\hspace{10em}}_{E_{mec}}$$

Avant le choc  $E_{mec} = E_0$

Après le choc  $E_{mec} = 0$



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

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

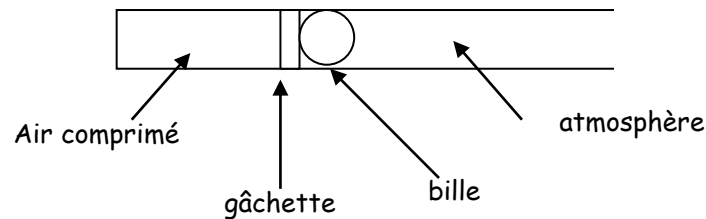


Figure 2 : schéma d'un fusil à air comprimé

**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 :

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

Et :

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

$\uparrow \qquad \qquad \qquad \uparrow$   
 $N \frac{1}{2} m (\vec{V}_G)^2 \qquad \qquad 0$   
 $\uparrow$   
 $\frac{1}{2} M (\vec{V}_G)^2$

$\sum_{i=1}^N m \vec{v}_i' \cdot \vec{V}_G$  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 :

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

Energie mécanique totale

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 ma 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.

**II. 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

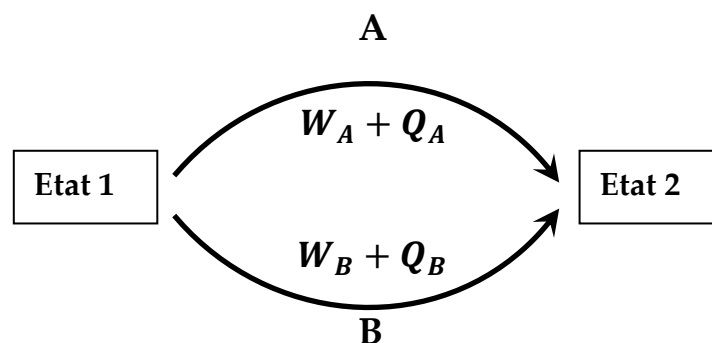
$W < 0$  si le système a effectué un travail moteur

$Q > 0$  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<sup>er</sup> principe de la thermodynamique :

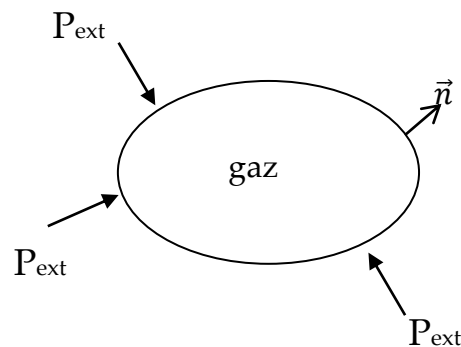
« La variation d'énergie interne d'un système entre 2 états d'équilibre notés I et II, est égale à la somme algébrique des travaux des forces extérieures appliquées au système ( $W_e$ ) et des quantités de chaleur ou énergies calorifiques ( $Q_e$ ) échangées avec le milieu extérieur ».

$$\Delta U = W_e + Q_e$$

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

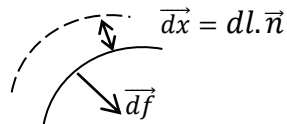
### 1. Compression d'un fluide

#### 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

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

$\delta W$  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 :

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

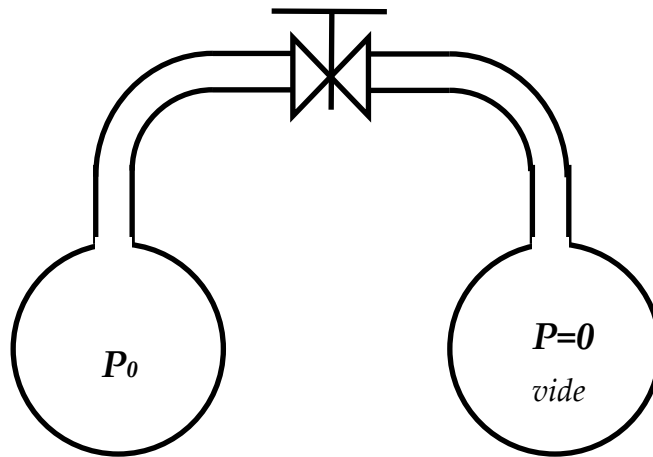
- c. Travail des forces pressantes dans une transformation finie où  $P_{ext} = Cste$

Si  $\dot{V}(t)$  varie 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 :

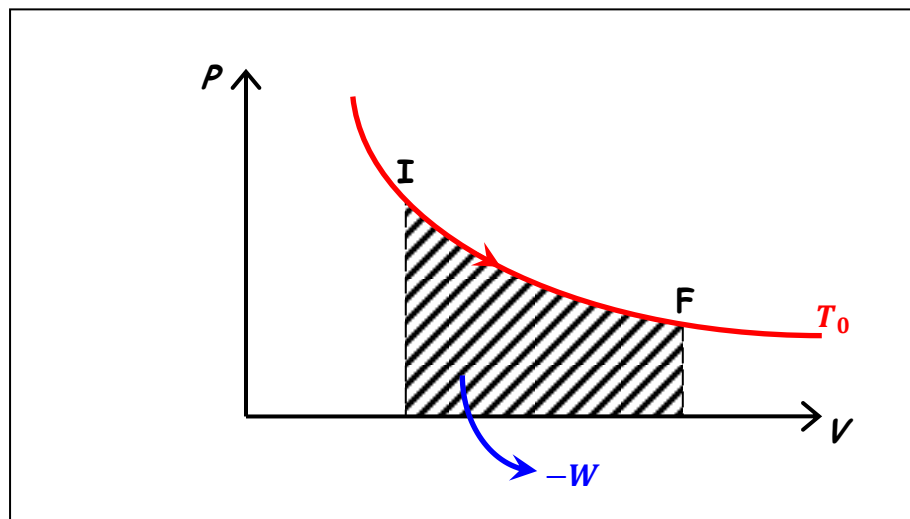
$$W = - \int_{V_i}^{V_f} f(V, T) dV$$

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

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

# 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 cycle 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  $\delta Q$  et  $\delta W$  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  $\delta Q$  et  $\delta W$ , 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. Notera  $\ell$  un tel état, il est caractérisé par son énergie, notée  $E_\ell$  et sa probabilité d'occupation par le système, notée  $P_\ell$

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'écrit<sup>2</sup> :  $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 n^2$

On écrira donc que  $E_{\ell} = C^{onste}$

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

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

d'où : 
$$dU = \sum_{\ell} E_{\ell} dP_{\ell} + P_{\ell} dE_{\ell} = \delta Q$$

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

### <sup>2</sup> 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  $\lambda$  telle que :

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

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

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 expression<sup>3</sup>, 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 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'écrivait Newton dans ses *Principia Mathematica* :

---

<sup>3</sup> Cette expression de la probabilité que le système se trouve dans un état  $\ell$  dont l'énergie vaut  $E_{\ell}$  est démontrée dans la cadre de la Physique Statistique, qui trouve sa source dans les travaux de Ludwig Boltzmann

« ...Cette force <sup>4</sup> 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... »

---

<sup>4</sup> Ici comprendre « le travail »

# IV. DETERMINATION DES QUANTITES DE CHALEUR REÇUES PAR UN SYS- TEME : UTILISATION DU 1<sup>ER</sup> 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.

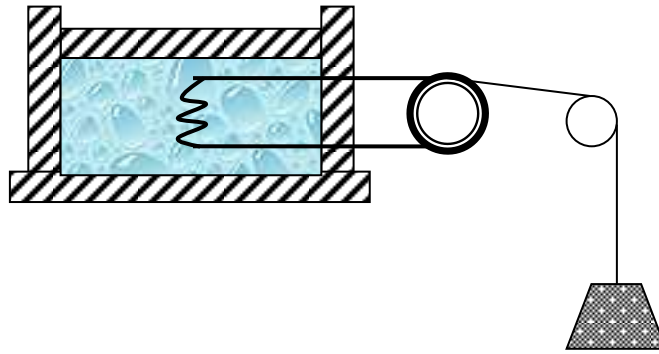
Cette unité d'énergie n'est plus légale aujourd'hui. Elle a été remplacée par le Joule.

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

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.



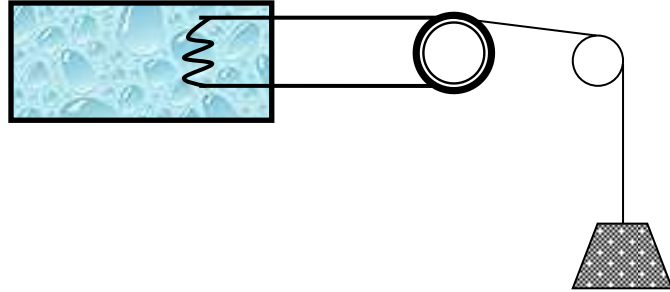
**Figure 1 :** *variation d'énergie interne d'un système isolé thermiquement et auquel on fournit du travail*

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  $U_F - U_I = W_{adiab}^{I \rightarrow F}$

**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 :

$$Q = U_F - U_I - W$$

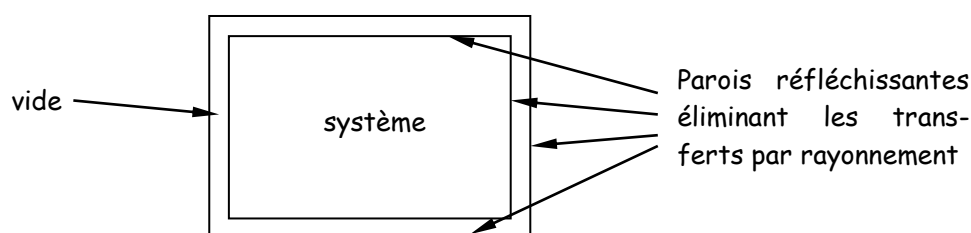
Nous considérerons cette équation comme l'expression du premier principe de la thermodynamique.

## 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<sup>er</sup> 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  $\Delta U$ . 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 définit 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<sup>er</sup> 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 apparaître une nouvelle fonction d'état appelée **enthalpie**, notée et définie comme suit :

$$**H = U + PV**$$

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

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 statiques et sans phénomène dissipatif<sup>5</sup>. Le terme « quasi statique » signifie que la transformation peut être considérée comme une succession d'état 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<sup>er</sup> Principe appliqué aux transformations quasi-statiques implique que :

---

<sup>5</sup> 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)

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

$U$  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 :

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

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

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 :

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

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

On écrira par définition :

D'où il vient :

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

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

$$\text{En conséquence on écrira : } \quad dH = C_P dT + (h + V)dP$$

Ayant exprimé  $\delta Q$  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  $U(P, V)$  :

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

$\lambda$  : est le coefficient de chaleur de compression isochore

$\mu$  : 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  $\delta Q$  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 :

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<sup>ère</sup> 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 :

$$dH = C_p dT$$

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  $dH = VdP$

Or  $dH = C_p dT = \gamma C_V dT = \gamma dU$

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

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

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

$$PV^\gamma = Cste$$

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

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



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

Par ailleurs il est intéressant la comparer la pente de l'isothermes en un point quelconque du diagramme  $(P, V)$  avec celle de l'isentropique

$$PV^\gamma = Cste$$

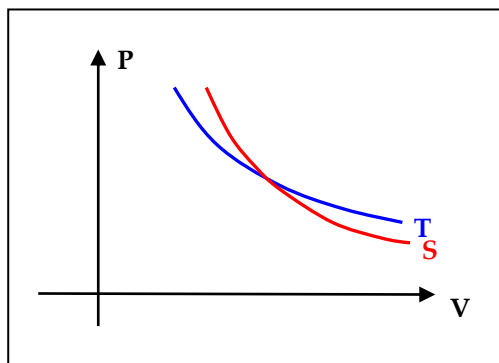
Implique que la pente des isentropiques satisfasse la relation suivante :

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

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

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

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



**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)  $\gamma$  fois supérieure à celle de l'isotherme (transformation à température constante).*

# V. LE DEUXIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

## I. Les énoncés du deuxième principe de la thermodynamique

Nous allons donner plusieurs énoncés, tous équivalents, du 2<sup>ème</sup> 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.

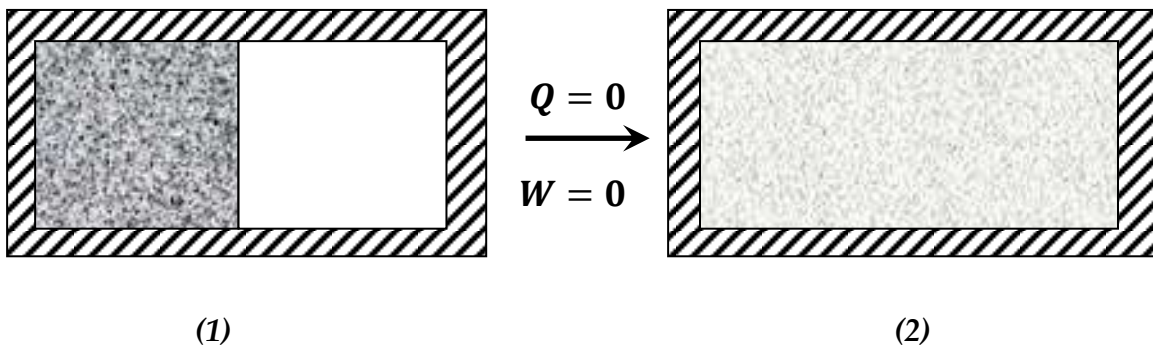
**1<sup>er</sup> Principe** : Pour un système qui passe de l'état I à l'état F on a :

$$Q + W = U_F - U_I$$

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

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

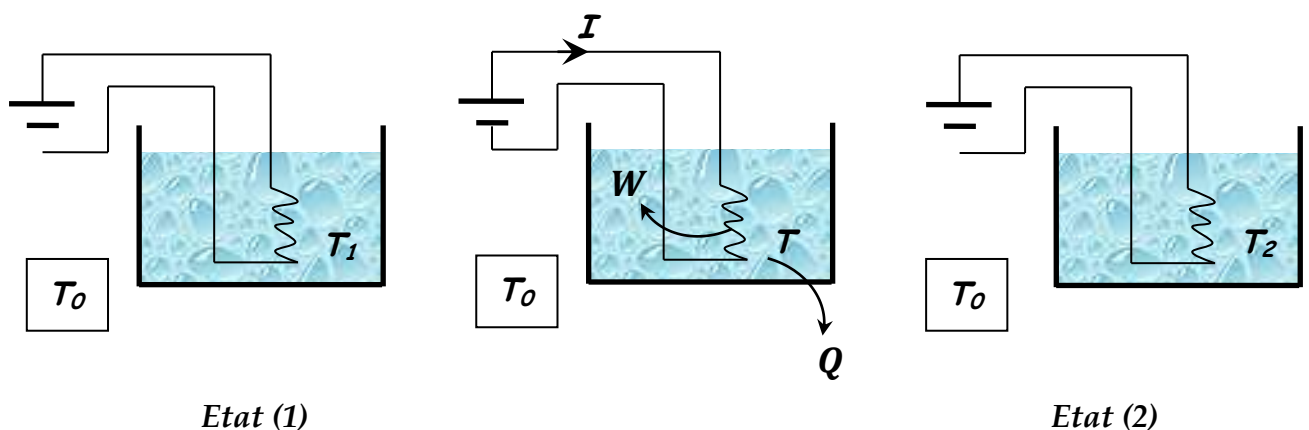
Exemple 1 : la détente de Joule



Le 1<sup>er</sup> Principe ne s'oppose pas à la transformation (2)  $\rightarrow$  (1). Or, on sait qu'il est impossible de l'observer !

### 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 (I) et (F) 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<sup>er</sup> 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  $(1) \rightarrow (2)$  suivi par un système. Ce processus entraîne une modification de l'univers. Si le processus  $(2) \rightarrow (1)$  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<sup>ème</sup> Principe de la thermodynamique.

## Les énoncés du 2<sup>ème</sup> 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<sup>ème</sup> Principe. Il y en a d'autres.

**Enoncé 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<sup>ème</sup> 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  $\infty$ , tant que  $Q$  est fini la température de  $S$  reste inchangée.

**Enoncé 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.

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 ex-

traiterait 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<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> 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<sup>ère</sup> espèce, est interdite par le 1<sup>er</sup> 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<sup>ème</sup> espèce, est interdite par le 2<sup>ème</sup> Principe.

### Transformations mettant en jeu deux sources de chaleur : égalité et inégalité de Clausius, approche du concept d'entropie via le diagramme de Raveau

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<sup>ème</sup> 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

Ces modifications sont les seules du milieu extérieur et de l'univers à prendre en considération.

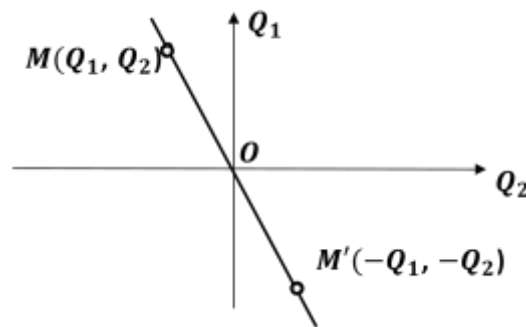
Cycle : il est défini totalement par la seule donnée de  $Q_1$  et  $Q_2$  car :

$$Q_1 + Q_2 + W = 0$$

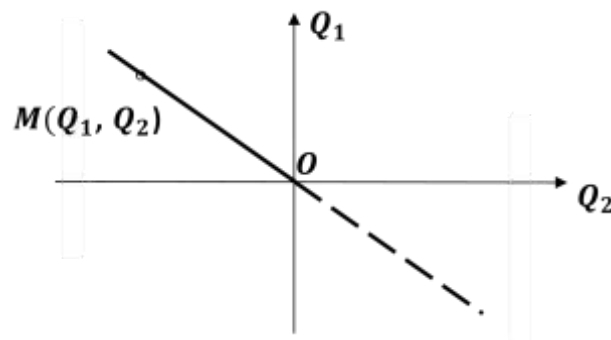
Donc on pourra représenter le fonctionnement du cycle par un point représentatif dans le diagramme  $(Q_1, Q_2)$ , dit diagramme de Raveau.



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.

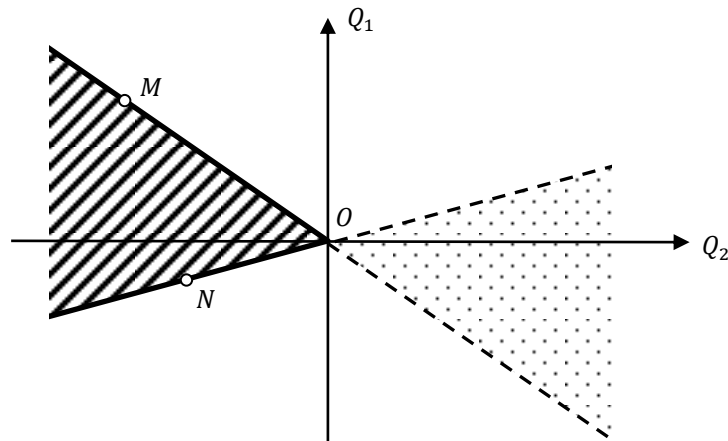
- (1) D'après le 2<sup>ème</sup> Principe si le point  $M(Q_1, Q_2)$  représente un cycle réel, alors  $M'(-Q_1, -Q_2)$  est non réel. En effet, s'il n'en était pas ainsi alors en faisant se succéder les deux cycles  $(Q_1, Q_2)$  et  $(-Q_1, -Q_2)$  il serait possible d'effacer toute trace d'un cycle réel dans l'univers. Ainsi avec deux cycles réels, donc irréversibles, il serait possible de faire un cycle réversible.



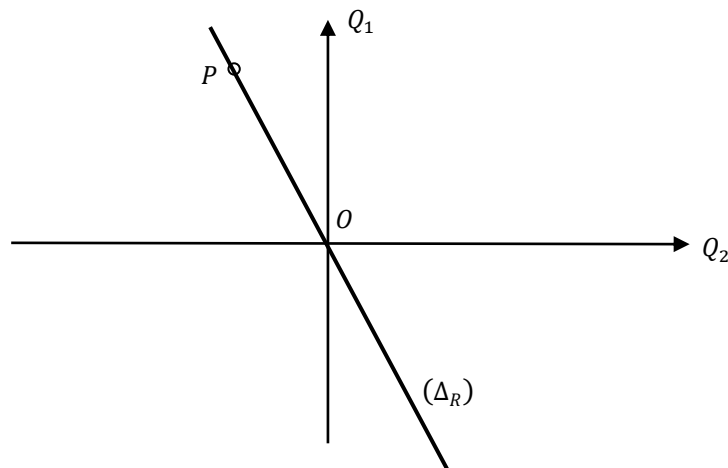
- (2) Si  $M(Q_1, Q_2)$  est un cycle réel, alors tout cycle de coordonnées  $(\lambda Q_1, \lambda Q_2)$ ,  $\lambda > 0$  est réalisable. Il est construit par homothétie du premier système. Il s'en suit que tous les points de la demi droite  $OM$  sont représentatifs de cycles réels.



- (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.

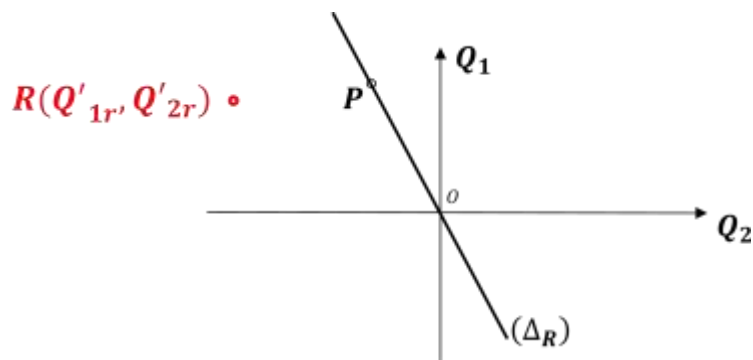


- (4) Soit  $P(Q_{1r}, Q_{2r})$  un cycle réversible. Alors tout point de coordonnées  $\lambda(Q_{1r}, Q_{2r})$  avec  $\lambda \in \mathbb{R}$  est aussi un cycle réversible.



- (5) Si  $R(Q'_{1r}, Q'_{2r})$  est aussi un cycle réversible alors qu'il n'est pas sur la droite  $(\Delta_R)$ , 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  $(\Delta_R)$ .





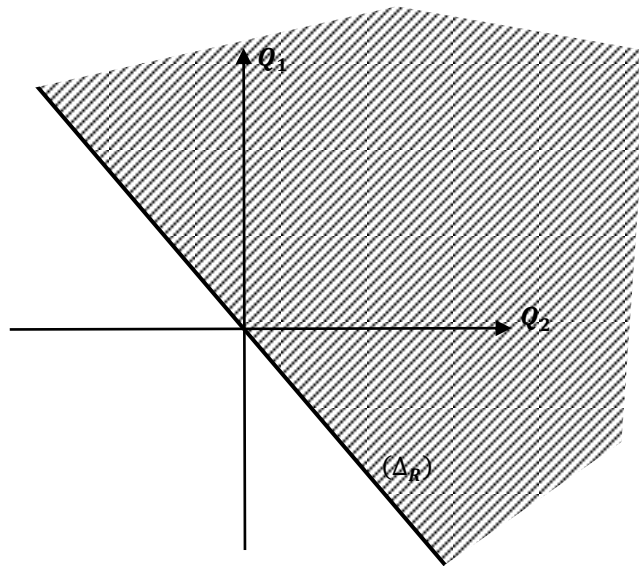
Conséquence: tous les cycles réversibles ont leur point représentatif sur une droite du diagramme de Raveau.

- (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  $(\Delta_R)$  des cycles réversibles est négative,

$$\left(\frac{Q_1}{Q_2}\right)_{rev} < 0$$

(9) On admettra que<sup>6</sup> :

$$\left(\frac{Q_1}{Q_2}\right)_{rev} = -\frac{T_1}{T_2}$$

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 :

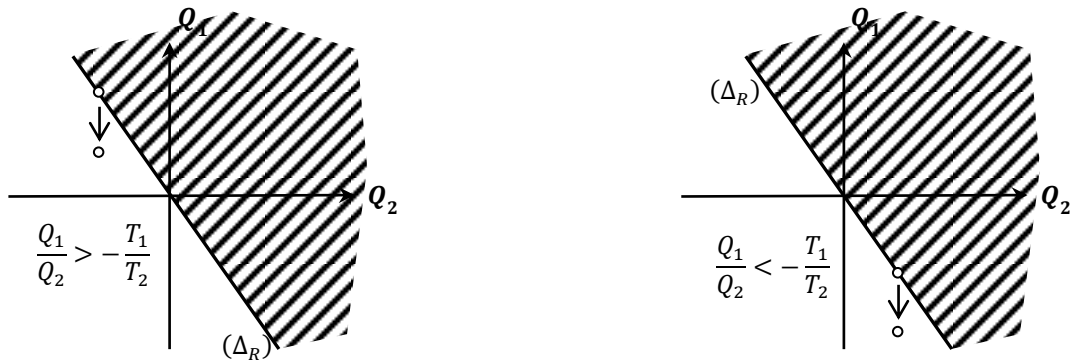
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

qui est l'égalité de Clausius caractérisant les transformations réversibles

<sup>6</sup> « 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 mécanique de la chaleur* » (1854), in « Dictionnaire d'histoire et philosophie des sciences » sous la direction de Dominique Lecourt, PUF, 2003

(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 transformation 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:

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

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 :

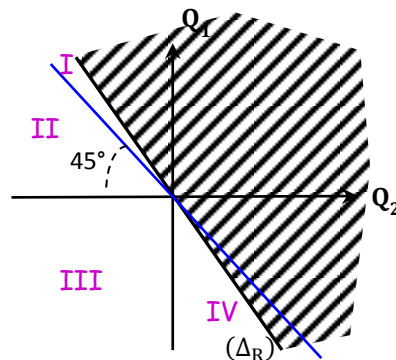
➤ dans le cas des **transformations réversibles**

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0$$

➤ 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.

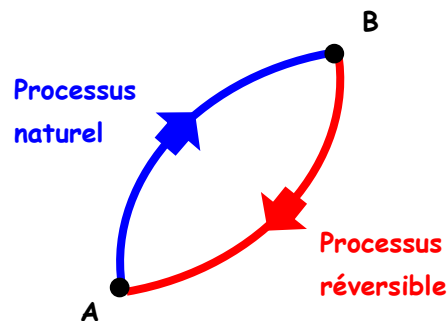
**III** :  $Q_1 + Q_2 < 0$  donc  $W > 0$

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 :

$$I = \int_{A \text{ réelle}}^B \frac{\delta Q}{T} < - \int_{B \text{ rév}}^A \frac{\delta Q}{T} = \int_{A \text{ rév}}^B \frac{\delta Q}{T} = \Delta S$$

L'équation :

$$\int_{A \text{ rév}}^B \frac{\delta Q}{T} = \Delta S$$

définit **l'entropie**, grandeur d'état dont la variation caractérise l'irréversibilité d'une transformation.

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 désordre<sup>7</sup> croissant où toutes les différences susceptibles de donner lieu à un effet disparaissent au cours des transformations 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 désagrégation<sup>8</sup> ».

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 »<sup>9</sup>. Il écrit ainsi : « Je préfère emprunter aux langues anciennes les noms des quantités importantes afin

---

<sup>7</sup> Voir le complément intitulé « Eléments d'histoire sur le concept d'entropie » à la fin de ce chapitre

<sup>8</sup> 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*.

<sup>9</sup> « Dictionnaire d'histoire et philosophie des sciences » sous la direction de Dominique Lecourt, PUF, 2003

qu'ils puissent rester les mêmes dans toutes les langues vivantes ; je proposerais donc d'appeler la quantité  $S$  l'entropie du corps, d'après le mot grec  $\eta'$  τροπή, 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<sup>ème</sup> Principe de la thermodynamique.

**Énoncé de Thomson :** "La transformation intégrale d'une quantité de chaleur en travail est impossible".

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.*

## 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 :

$$\frac{\delta Q_{rév}}{T} = dS$$

- Où  $dS$  est une différentielle totale exacte
- Cette relation est l'expression mathématique du 2<sup>ème</sup> Principe de la thermodynamique
- $\delta Q$  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  $\delta Q$  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  $\delta Q$  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.

#### 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 :

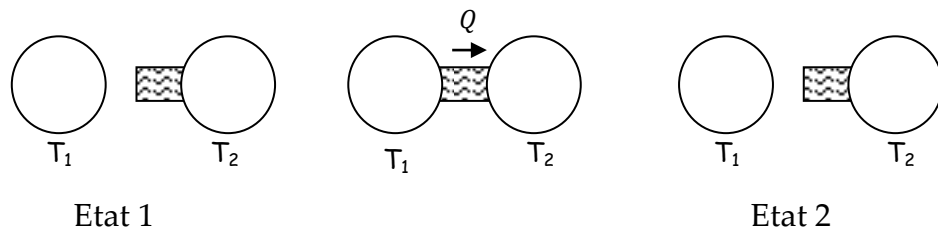
$$\Delta S_{source} = -\frac{Q}{T}$$

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<sup>er</sup> Principe s'écrit ici :  $Q_1 + Q_2 = 0$ , 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 :  $\Delta S_{cond} = 0$ . Donc  $T_1 > T_2 \Rightarrow Q > 0$  : 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 :

$$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sources} + \Delta S_{syst} + \Delta S_{réservoir \text{ d'énergie mécanique}}$$

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.

## 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 *ενεργος* « 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'existence de 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*<sup>10</sup>, 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 désagrégation<sup>11</sup> ».

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 »<sup>12</sup>. 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 utili-

---

<sup>10</sup> 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<sup>ème</sup> tirage : janv. 2010)

<sup>11</sup> 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.* »

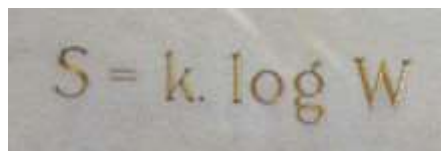
<sup>12</sup> « Dictionnaire d'histoire et philosophie des sciences », *op. cit.*

sée 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  $\Omega$  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  $\Omega$  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  $i_\ell$  correspondant à un événement  $\ell$  de probabilité  $P_\ell$  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  $\ell$  et  $\ell'$  de probabilités respectives  $P_\ell$  et  $P_{\ell'}$ , l'évènement défini en terme de probabilité par «  $\ell$  et  $\ell'$  » 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 «  $\ell$  et  $\ell'$  » 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  $\ell$  ne s'est pas encore produit, alors la **potentialité**  $I_\ell$  que le système que nous considérons apporte ultérieurement l'information correspondant à l'évènement  $\ell$  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.**

# VI. LES MACHINES THERMIQUES



*Le fardier à vapeur (1770-71) de Joseph Cugnot <sup>13</sup> (1725-1804),  
Conservatoire National des Arts et Métiers - Paris*

## 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 simplement d'une transmission de mouvement. Le moteur thermique n'est pas un

---

<sup>13</sup> Le fardier à trois roues (1769) fut suivi d'un nouveau fardier à quatre roues en 1770.

dispositif passif, il produit du mouvement à proprement parler. Dès lors se pose le problème du rendement.

**Sadi Carnot**<sup>14</sup> (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 réversible<sup>15</sup> (voir définition plus loin dans la citation

---

<sup>14</sup> 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](#).

<sup>15</sup> 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

de **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  $\theta$  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. :  $Q_1 \Rightarrow W \Rightarrow |Q_2| < |Q_1|$ . 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<sup>ème</sup> 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 aboutie à la création de la grandeur **entropie S** définie par sa variation :

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

$\Delta S$  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<sup>ème</sup> 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
  - $\delta Q$  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  $\delta Q$  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 :

$$\begin{array}{ccccc} \text{Système} & + & \text{Source} & = & \text{système isolé} \\ (1) & & (2) & & \end{array}$$

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 formée », notée  $\Delta S_f$  qui s'exprime par :

$$\Delta S_f = \Delta S_1 + \Delta S_2$$

La variation d'entropie du système est donc:

$$\Delta S_1 = -\Delta S_2 + \Delta S_f$$

Où la variation d'entropie de la source est :

$$\Delta S_2 = -\frac{Q}{T_2} = -\frac{Q}{T_s},$$

Donc :

$$\Delta S_1 = \frac{Q}{T_2} + \Delta S_f$$

$\frac{Q}{T_2}$  représente l'entropie échangée avec la source, on l'appellera « entropie d'échange » et on la notera  $\Delta S_e$ . Finalement la variation d'entropie du système est la somme de l'entropie d'échange et de l'entropie formée :

$$\Delta S_1 = \Delta S_e + \Delta S_f$$

et on écrira, d'une manière générale, que la variation d'entropie d'un système se met sous la forme :

$$\Delta S = \Delta S_e + \Delta S_f$$

Où l'entropie d'échange  $\Delta S_e$  peut être positive ou négative

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<sup>ème</sup> Principe de la thermodynamique.

Pour synthétiser on pourra donc dire que :

Le 1<sup>er</sup> 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<sup>ème</sup> 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 :



$$\Delta S = \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} + \Delta S_f = 0$$

La somme représente ici l'entropie d'échange avec les  $N$  sources de chaleur.

Si l'entropie de formation est positive  $\Delta S_f > 0$  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 :

$$\begin{aligned} \Delta U &= W + Q = 0 \\ \Delta S_{syst} &= \frac{Q}{T_s} + \Delta S_f = 0 \end{aligned}$$

Or  $\Delta S_f > 0$  donc  $Q < 0$ , le système cède une quantité de chaleur positive à la source. Le 1<sup>er</sup> Principe appliqué à un cycle de transformations impose alors  $W > 0$  : 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<sup>ème</sup> 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 :

$$\begin{aligned} W + Q_1 + Q_2 &= 0 \\ \Delta S_{syst} &= \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \Delta S_f = 0 \end{aligned}$$

D'où il vient que l'on peut écrire le travail des deux façons suivantes, avec  $T_1 > T_2$  :

$$W = T_1 \Delta S_f + \frac{T_1 - T_2}{T_2} Q_2$$

⏟ ⏟  
> 0 > 0

Et :

$$W = T_2 \Delta S_f - \frac{T_1 - T_2}{T_1} Q_1$$

⏟ ⏟  
> 0 < 0

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.

Pour mesurer l'efficacité des systèmes construits on crée la notion de rendement, nombre positif noté ici  $\eta$ . C'est 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 :



- 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 :

$$\eta = -\frac{W}{Q_1}$$

- 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 ( $W > 0$ ).

$$\eta = -\frac{Q_2}{W}$$

- 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 ( $W > 0$ ).

$$\eta = -\frac{Q_1}{W}$$

Fonctionnement d'un moteur thermique entre deux sources de chaleur :

$$W = T_2 \Delta S_f - \frac{T_1 - T_2}{T_1} Q_1$$

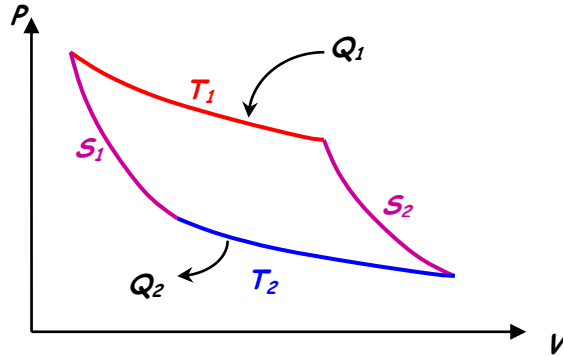
D'où le rendement :

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} - \frac{T_2}{Q_1} \Delta S_f$$

Ce rendement est maximum pour un cycle réversible, soit  $\Delta S_f = 0$ . Ceci constitue le 1<sup>er</sup> théorème de Carnot. Dans ce cas on a :

$$\eta_{max} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Le cycle idéal permettant de satisfaire cette contrainte est constitué de quatre transformations : 2 isentropiques et 2 isothermes. Il est appelé cycle de Carnot.



**Figure 1** : cycle de Carnot. Ce cycle est réversible. Pour être moteur  $W < 0$  il doit être parcouru dans le rétrograde (sens des aiguilles d'une montre)

Fonctionnement d'une machine frigorifique entre deux sources de chaleur :

$$\eta = -\frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{T_1 \Delta S_f + \frac{T_1 - T_2}{T_2} Q_2} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

↑  
Pour un cycle réversible

Fonctionnement d'une thermopompe entre deux sources de chaleur :

$$\eta = -\frac{Q_1}{W} = \frac{Q_1}{T_2 \Delta S_f - \frac{T_1 - T_2}{T_1} Q_1} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

↑  
Pour un cycle réversible

# VII. 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  $\delta W$  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 :  $\Delta S$

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 tempéra-

ture  $T$ . 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.

Enfin, 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  $\Delta H$  (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.

Laissé 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.

## 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".*

$$\Delta S = \Delta S_f + \Delta S_e, \Delta S_f = \text{entropie de formation } \Delta S_f > 0,$$

$$\Delta S_e = \text{entropie d'échange } \Delta S_e < 0 \text{ ou } > 0.$$

## ii. THERMODYNAMIQUE

### Questions de cours

1. Définition du chaos moléculaire. Page 9
2. Loi de répartition des vitesses dans le cadre du chaos moléculaire (distribution de Maxwell). Pages 11 à 14.
3. Vitesses caractéristiques, (la plus probable, la moyenne, la quadratique moyenne). Pages 15 & 16
4. Pression exercée par un gaz parfait sur une paroi. Pages 17 à 19
5. Energie d'agitation thermique pour une molécule. Page 19
6. Loi de Dalton, Principe d'équipartition -  $C_p$ ,  $C_v$  et  $\gamma$  pour un gaz parfait monoatomique, diatomique puis polyatomique d'une façon générale. Page 21
7. Définir la notion de système thermodynamique, les différents types de systèmes, Pages 23, 24, 25.
8. 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. A cet égard on citera notamment Isaac Newton. Pages 26, 27.
9. Variables intensives et variables extensives. Pages 26, 27.
10. Equation d'état et coefficients thermodynamiques. Pages 27, 28.
11. Principe zéro de la thermodynamique. Pages 29, 30.
12. L'échelle absolue des températures. Propriétés. Relations avec l'échelle Celsius. Pages 30 à 33.
13. Equation d'état du gaz parfait. Page 33-34.
14. Equation de Van der Waals et ses propriétés (en rapport avec les isothermes de Clapeyron). Page 34.
15. Représentation des propriétés des corps purs dans le diagramme de Clapeyron ( $p, V$ ) et dans le diagramme d'Amagat ( $p, T$ ) Pages 34 à 36.
16. 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 40 & 41.

17. L'énergie totale d'un système et son énergie interne, approche de la signification de concept d'énergie interne, l'exemple du gaz parfait et celui d'un gaz quelconque. Pages 42 à 44
18. Première loi de Joule. Page 44.
19. Premier principe de la thermodynamique : énoncé et signification. Pages 44 à 46.
20. Travail de compression d'un fluide : travail élémentaire, détente de Joule. Application à la transformation isotherme d'un gaz parfait  $p_1, T_0 \rightarrow p_2, T_0$ . Pages 46 à 48.
21. Travail des forces extérieures dans une transformation quasi-statique à température constante. Pages 48 & 49
22. Interprétation microscopique du travail et de la chaleur. Pages 51 à 54.
23. La chaleur : sa définition, sa mesure, rapport entre chaleur et énergie interne. Pages 54 à 57
24. Coefficients thermiques des gaz. Définitions. Pages 57 à 59
25. L'enthalpie Pages 59 et 60
26. Transformations réversibles : définition et conditions de réversibilité. Page 60
27. Donner les principales relations entre les coefficients thermiques des gaz. Pages 61 à 62
28. Un système 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  $p, V, T$ . Page 62
29.  $l$  et  $h$  pour un gaz parfait. Page 63
30. Conséquences de la première loi de Joule sur les variations d'énergie interne et d'enthalpie d'un système. Pages 63 et 64
31. Relation de Mayer (démonstration à partir d'une des relations, que l'on trouvera, entre coefficients thermiques). Page 63
32. Equations des adiabatiques réversibles (isentropiques) pour un gaz parfait (3 expressions et démonstrations). Page 64
33. Pente des adiabatiques réversibles (isentropiques) en fonction de la pente des isothermes dans le diagramme  $(p, V)$ . Pages 64 & 65
34. Processus naturels et processus réversibles. Pages 67 & 68
35. Réservoir ou source de chaleur : définition. Page 69
36. Donner six énoncés du deuxième principe de la thermodynamique et expliquez-les. Pages 69, 79 & 96
37. Travail et chaleur pour un cycle monotherme (justification). Page 68

38. Transformation ditherme. Construction et description du diagramme de Raveau. Pages 70 à 75
39. Classement des machines thermiques d'après le diagramme de Raveau. Page 76
40. Égalité de Clausius. Inégalité de Clausius. Montrer notamment que ces relations viennent naturellement à partir du diagramme de Raveau. Pages 75 et 76
41. Entropie. Définition :  $\Delta S$  pour une transformation réversible et  $\Delta S$  pour une transformation réelle. Page 78
42.  $\Delta S$  pour un système isolé lors d'une évolution spontanée entre des états notés A et B. Page 78
43. Soit un système isolé constitué par deux sources de chaleur (à températures  $T_1$  et  $T_2$ ) et un conducteur thermique. Exprimer la variation d'entropie de l'univers  $\Delta S_{totale}$  et calculer la variation d'entropie  $\Delta S_{cond}$  de ce système au cours d'une transformation qui voit la source chaude céder une quantité de chaleur  $Q$  à la source froide. En déduire le sens de l'échange de chaleur. Pages 82 & 83
44. Aspects historiques : par des citations, principalement de Rudolf Clausius, expliquer le concept d'entropie, sa conception, sa signification. Pages 85-89.
45. Définition de l'entropie formée  $\Delta S_f$  et de l'entropie d'échange  $\Delta S_e$  lors d'un processus qui voit un système  $S$  et une source de chaleur  $C(T_s)$  évoluer vers un état d'équilibre. Pages 95 & 96
46. Interprétez la signification des Premier et Deuxième Principes de la Thermodynamique. Page 96
47. Montrer qu'un cycle monotherme ne peut être moteur. Page 97
48. Rendement des machines thermiques fonctionnant selon un cycle ditherme. Pages 97 à 99
49. Montrer que le rendement d'un moteur thermique fonctionnant entre deux sources est maximum pour un fonctionnement se faisant selon un cycle réversible (1<sup>er</sup> théorème de Carnot). Page 99
50. La fonction de Helmholtz, définition, propriétés, utilité. Pages 101 à 104
51. La fonction de Gibbs, définition, propriétés, utilité. Pages 104 à 107



### iii. THERMODYNAMIQUE

#### Questions de cours pour 1<sup>ère</sup> année

1. Donner la loi de répartition des vitesses dans le cadre du chaos moléculaire.
2. Vitesses caractéristiques, (la plus probable, la moyenne, la quadratique moyenne).
3. Définir la notion de système thermodynamique, les différents types de systèmes.
4. 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.
5. Variables intensives et variables extensives.
6. Equation d'état et coefficients thermodynamiques.
7. Principe zéro de la thermodynamique. Pages 29, 30.
8. L'échelle absolue des températures. Propriétés. Relations avec l'échelle Celsius.
9. Equation d'état du gaz parfait.
10. Equation de Van der Waals
11. Représentation des propriétés des corps purs dans le diagramme de Clapeyron ( $p, V$ ) et dans le diagramme d'Amagat ( $p, T$ )
12. 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.
13. L'énergie totale d'un système et son énergie interne, approche microscopique
14. Première loi de Joule.
15. Premier principe de la thermodynamique : énoncé et signification.
16. Travail de compression d'un fluide : travail élémentaire, détente de Joule. Application à la transformation isotherme d'un gaz parfait  $p_1, T_0 \rightarrow p_2, T_0$ .
17. Travail des forces extérieures dans une transformation quasi-statique à température constante.
18. La chaleur : sa définition, sa mesure, rapport entre chaleur et énergie interne.
19. Coefficients thermiques des gaz. Définitions.
20. L'enthalpie

21. Transformations réversibles : définition et conditions de réversibilité.
22. Donner les principales relations entre les coefficients thermiques des gaz.
23. Un système 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  $p, V, T$ .
24.  $\ell$  et  $h$  pour un gaz parfait.
25. Conséquences de la première loi de Joule sur les variations d'énergie interne et d'enthalpie d'un système.
26. Relation de Mayer (démonstration à partir d'une des relations, que l'on trouvera, entre coefficients thermiques).
27. Equations des adiabatiques réversibles (isentropiques) pour un gaz parfait (3 expressions et démonstrations).
28. Pente des adiabatiques réversibles (isentropiques) en fonction de la pente des isothermes dans le diagramme  $(p, V)$ .
29. Processus naturels et processus réversibles.
30. Réservoir ou source de chaleur : définition. Page 69
31. Donner six énoncés du deuxième principe de la thermodynamique et expliquez-les. Pages 69, 79 & 96
32. Transformation ditherme. Construction et description du diagramme de Raveau. Pages 70 à 75
33. Classement des machines thermiques d'après le diagramme de Raveau. Page 76
34. Égalité de Clausius. Inégalité de Clausius. Montrer notamment que ces relations viennent naturellement à partir du diagramme de Raveau. Pages 75 et 76
35. Entropie. Définition :  $\Delta S$  pour une transformation réversible et  $\Delta S$  pour une transformation réelle. Page 77
36.  $\Delta S$  pour un système isolé lors d'une évolution spontanée entre des états notés A et B. Page 78
37. Soit un système isolé constitué par deux sources de chaleur (à températures  $T_1$  et  $T_2$ ) et un conducteur thermique. Exprimer la variation d'entropie de l'univers  $\Delta S_{totale}$  et calculer la variation d'entropie  $\Delta S_{cond}$  de ce système au cours d'une transformation qui voit la source chaude céder une quantité de chaleur  $Q$  à la source froide. En déduire le sens de l'échange de chaleur. Pages 82 & 83

38. Définition de l'entropie formée  $\Delta S_f$  et de l'entropie d'échange  $\Delta S_e$  lors d'un processus qui voit un système  $S$  et une source de chaleur  $C(T_s)$  évoluer vers un état d'équilibre. Pages 95 & 96
39. Interprétez la signification des Premier et Deuxième Principes de la Thermodynamique. Page 96
40. Montrer qu'un cycle monotherme ne peut être moteur. Page 97
41. Rendement des machines thermiques fonctionnant selon un cycle ditherme. Pages 97 à 99
42. Montrer que le rendement d'un moteur thermique fonctionnant entre deux sources est maximum pour un fonctionnement se faisant selon un cycle réversible (1<sup>er</sup> théorème de Carnot). Page 99
43. La fonction de Helmholtz, définition, propriétés, utilité. Pages 101 à 104
44. La fonction de Gibbs, définition, propriétés, utilité. Pages 104 à 107

## Alphabet grec

$\alpha$	A	alpha	[a] long ou bref	a
$\beta$	B	bêta	[b]	b
$\gamma$	$\Gamma$	gamma	[g]	g
$\delta$	$\Delta$	delta	[d]	d
$\epsilon$	E	epsilon	[e] bref	e
$\zeta$	Z	dzéta	[dz]	dz
$\eta$	H	êta	[e] long	é, ê
$\theta$	$\Theta$	thêta	[t] + aspiration	th
$\iota$	I	iôta	[i] long ou bref	i
$\kappa$	K	kappa	[k]	k
$\lambda$	$\Lambda$	lambda	[l]	l
$\mu$	M	mu	[m]	m
$\nu$	N	nu	[n]	n
$\xi$	$\Xi$	xi	[ks]	x
$\omicron$	O	omicron	[o] bref	o
$\pi$	$\Pi$	pi	[p]	p
$\rho$	P	rhô	[r]	r
$\sigma, \varsigma$	$\Sigma$	sigma	[s]	s
$\tau$	T	tau	[t]	t
$\upsilon$	Y	upsilon	[y] long ou bref	u
$\phi$	$\Phi$	phi	[f]	ph
$\chi$	X	khi	[k] + aspiration	Ch
$\psi$	$\Psi$	psi	[ps]	ps
$\omega$	$\Omega$	ôméga	[o]	ô

# Exercices-Chapitre I

## 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  $P_v = f(v)$ .

2°) La *vitesse moyenne*  $\bar{v}$  s'écrit:

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v P_v(v) dv$$

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 :

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

$$\text{Avec } J_0(\alpha) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-1/2} \quad J_2(\alpha) = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \alpha^{-3/2} \quad J_3(\alpha) = \frac{\alpha^{-2}}{2} \quad J_4(\alpha) = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} \alpha^{-5/2}$$

## B) Energie cinétique

En écrivant que l'énergie cinétique de l'ensemble de N molécules s'écrit :

$$U = N \frac{mv_q^2}{2} \quad \text{mais également} \quad U = N \frac{3}{2} k_B T \quad \text{pour un gaz monoatomique, en déduire } \Theta \text{ en fonction}$$

de T, puis réécrire les trois vitesses caractéristiques en fonction de  $k_B$  constante de Boltzman puis de R constante des gaz parfaits.

## C) Applications numériques

- helium à T = 300 K et 10 K

-

- krypton à T = 300 K.

On donne  $M(He) = 4 \text{ g/mol}$ ,  $M(Kr) = 83,8 \text{ g/mol}$  et  $R = 8,314 \text{ J/mol/K}$

## II ) Pression et équation des gaz parfaits

On montre que la variation de pression selon  $0x$  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°C.

Calculer l'énergie cinétique moyenne à cette température d'une mole d'hélium.

Mêmes calculs avec la molécule N<sub>2</sub>.

2°) Calculer l'énergie interne d'une masse  $m = 0,8 \text{ g}$  d'hélium, considéré comme un gaz parfait, à la température T = 20°C. Puis calculer la variation d'énergie interne de ce système entre les températures de 20°C et 40°C.

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  $20^\circ\text{C}$  et  $40^\circ\text{C}$ .

Comparer les résultats concernant l'hélium et le diazote.

Données :  $M(\text{He}) = 4$  g/mol,  $M(\text{N}) = 14$  g/mol,  $R = 8,314$  J/K/mol

## Exercices – Chapitre II

### 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.

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y$$

-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.

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  $y$ .

-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 :

→ 1<sup>er</sup> chemin : dans cette transformation, la variable  $y$  est reliée à la variable  $x$  par la relation  $y = x$  ;

→ 2<sup>ème</sup> chemin : dans cette transformation, on a  $y = x^3$

## 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  $V_A = 18.10^{-6} \text{ m}^3$ ), par un coefficient de dilatation isobare  $\alpha = 3.10^{-4} \text{ K}^{-1}$  et par un coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T = 5.10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$  constants.

a) Etablir l'équation d'état  $V = f(P, T)$  de ce liquide. En prenant en compte les valeurs de  $\alpha$  et  $\chi_T$ , montrer que l'on peut simplifier l'expression de l'équation d'état qui vient d'être établie.

b) Calculer son volume molaire sous  $P = 1000 \text{ bars}$  à  $T = 293 \text{ K}$  et commenter.

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.

d) Reprendre ce calcul pour un gaz parfait en considérant un volume initial égal au volume molaire à l'équilibre.

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  $67^\circ\text{C}$  l'ampoule soit entièrement remplie par le liquide. Si la température atteint  $68^\circ\text{C}$ , 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  $\chi_T = 4 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$

## 2°) Equation d'état d'un fil tendu

Soit un fil de longueur  $\ell$ , de section  $s$ . Deux paramètres physiques peuvent en modifier la longueur : ce sont la température  $\theta$  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 :

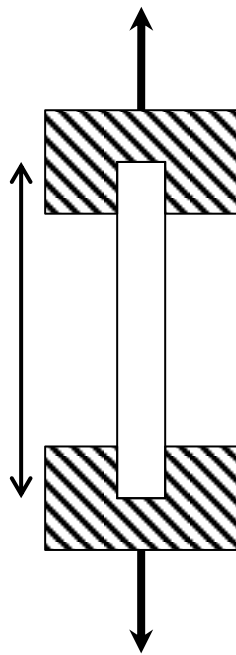
$$\left( \frac{\Delta \ell}{\ell} \right)_F = \alpha \Delta \theta \quad \text{et} \quad \left( \frac{\Delta \ell}{\ell} \right)_\theta = \frac{1}{E \cdot s} \Delta F$$

qui sont les traductions, en termes de variations de grandeurs, des définitions de :

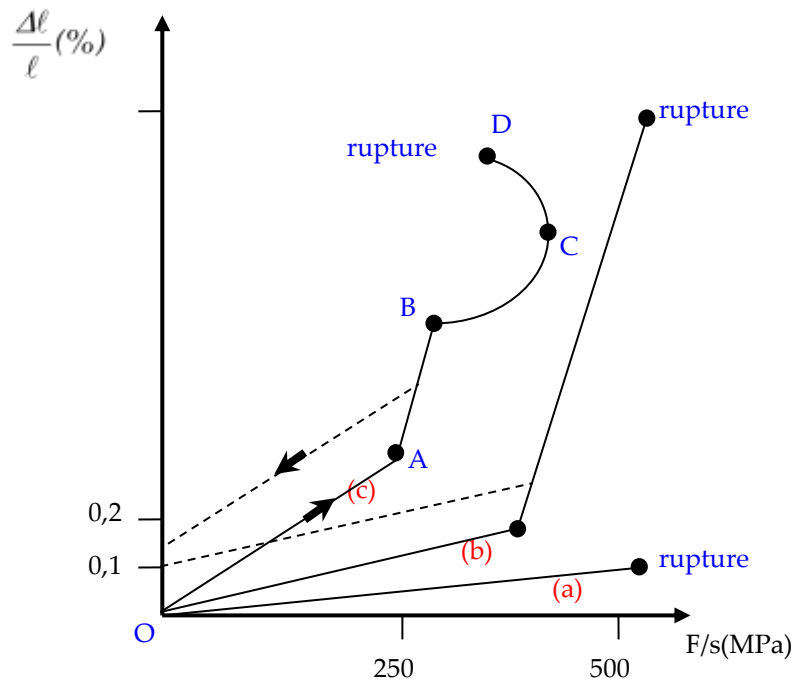
$$\alpha = \left. \frac{1}{\ell} \frac{\partial \ell}{\partial \theta} \right)_F : \text{coefficient de dilatation linéaire}$$

$$\text{et} \quad E = \left. \frac{\ell}{s} \frac{\partial F}{\partial \ell} \right)_\theta : \text{coefficient d'élasticité (ou module d'Young) qui caractérise la matière}$$

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.

b) Exprimer la relation entre une petite variation  $d\ell$  de la longueur du fil et de petites variations de  $\theta$  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.

c) En déduire l'équation d'état du fil.

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,  $E \cong 10^{10}$  Nm<sup>-2</sup>. Calculer le raccourcissement relatif dû au poids d'une personne de 60 kg.

### 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 ;

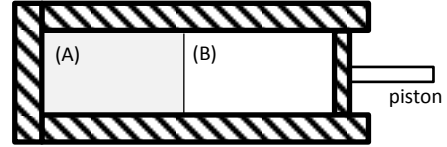
-b) en considérant l'hélium comme un gaz de Van der Waals, sachant que les coefficients de Van der Waals pour ce gaz sont :

$$a = 3,44 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{m}^3 / \text{mol}^2$$

$$b = 23,4 \times 10^{-6} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

# Exercices – 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  $\Delta U$ . Cette transformation est-elle réversible?

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  $\gamma$  le rapport, supposé constant, des capacités calorifiques molaires à pression et à volume constant :  $C_p/C_v$ ).

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°).

**II. Un litre d'azote, que l'on assimilera à un gaz parfait**, est pris à la pression  $P_A = 10^5$  Pa à  $15^\circ\text{C}$ . Ce gaz subit un cycle de transformations quasi-statique défini ai a)

- 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.

-c) Calculer les quantités de chaleur et les travaux de chaque transformation, l'aire du cycle et la variation d'énergie interne au cours du cycle.

## Exercices – Chapitre V

1°)

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 :

- le volume final  $v_2$ ;
- le travail reçu par le gaz ;
- la variation d'énergie interne du gaz.
- en déduire l'élévation de température du gaz, sans calculer la température initiale  $T_1$ .

2°)

- On comprime de façon isotherme un 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.
- 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  $T_3$  du gaz. Compléter le diagramme de Clapeyron.
- Si on renouvelle l'opération  $n$  fois, quelle sera l'évolution de  $T_n$  ?
- Déterminer la variation d'énergie interne d'une mole du gaz, au cours de la  $n^{\text{ième}}$  double transformation (en fonction de  $\gamma$ ,  $T_0$ ,  $P_0$ ,  $P_1$  et  $n$ ) ainsi que le travail et la chaleur échangés avec le milieu extérieur. Application numérique  $n = 5$ .

3°) 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  $P_i$

volume  $V_i$

température  $T_i$

Etat final : pression  $P_f$

volume  $V_f$

température  $T_f$

Exprimer la variation d'entropie  $\Delta S$  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 ( $P_i = P_f = P_0$ ).

#### 4°) 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  $\Delta S$  du gaz au cours de cette évolution ?
- 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.
- 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  $\Delta U$  et le travail reçu  $W$ .

#### 5°) 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 ?
- 2- Effectuer le bilan entropique dans le cas  $T_1 = T_2$ ,  $V_1 = V_2$  et  $n_1 = n_2 = 1$ .

# Exercices – Chapitre VI

## I. 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).

2°) En déduire le rendement du moteur.

## II. 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  $B \rightarrow C$ ).

3°) En utilisant les relations liant les pressions, volumes et températures au cours des différentes transformations, montrer que :  $\frac{V_A}{V_D} \times \frac{V_C}{V_B} = 1$

4°) De 2°) et 3°) déduire la relation de Clausius.

5°) Démontrer cette relation dans le cas où le gaz n'est plus parfait, en utilisant le second principe de la Thermodynamique.

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  $W$ )

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.

### III. 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  $p_1 = 10^5 \text{ Pa}$  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  $a = 13$ .

3°) Le carburant utilisé est un gazole de pouvoir calorifique moyen  $P = 38.10^3 \text{ kJ}$  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 ;
- b) la température  $t_3$  en fin de combustion ;
- c) le rapport volumétrique d'injection.

4°) Calculer la pression  $p_4$  et la température  $t_4$  en fin de détente.

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.

-b) Calculer la puissance fournie par le moteur, ainsi que la consommation horaire de gazole.