

Université Paul Cézanne Aix-Marseille III
Faculté des sciences et techniques
Licence Math Info
Année universitaire 2008-2009

PH307 Thermodynamique

Patrick Ferrand

18 septembre 2008

Institut Fresnel, CNRS UMR 6133
Domaine universitaire de St Jérôme
13397 Marseille cedex 20
www.fresnel.fr/perso/pferrand

Les reproductions d'œuvres protégées contenues dans ce document ont été réalisées à l'université Paul Cézanne Aix-Marseille III avec l'autorisation du CFC (20, rue des Grands Augustins - 75006 Paris).

Ce document a été composé en L^AT_EX.

Avertissement

Ce document est un recueil de notes d'un cours de thermodynamique donné aux étudiants de la licence Maths Info de l'université Paul Cézanne Aix-Marseille III, sur le site de St Jérôme.

L'expérience montre que l'assiduité aux cours magistraux, la prise de notes "en temps réel", et la participation active aux séances de travaux, sont facteurs déterminants pour la réussite à l'examen. Aussi, ce document, librement accessible, n'est qu'un plus. Faites en bon usage !

P. Ferrand
Septembre 2008

Sommaire

1	Système, énergie interne, réversibilité	9
1.1	Définitions	9
1.2	Energie interne	11
1.3	Grandeurs intensives et extensives	11
1.4	Equilibre	12
1.5	Transformations	13
1.6	(Ir)réversibilité	14
1.7	Conclusion	14
2	Entropie, température, pression	15
2.1	Principe d'équiprobabilité	15
2.2	Deuxième principe	17
2.3	Température, pression, potentiel chimique	18
2.4	Equilibre	19
2.5	Unités et échelles de températures	20
3	Conservation de l'énergie	23
3.1	Travail	23
3.2	Transferts thermiques d'énergie	25
3.3	Premier principe de la thermodynamique	28
3.4	Expérience de Joule	29
3.5	Exploitation du premier principe	30
4	Variations d'entropie	33
4.1	Cas général	33
4.2	Transformation réversible	33
4.3	Système en contact avec une source thermique	35
4.4	Troisième principe	37
5	Du gaz parfait au gaz parfait réel	39
5.1	Description macroscopique du gaz parfait	39
5.2	Théorie cinétique du gaz parfait monoatomique	44
5.3	Mélanges de gaz parfaits	47
5.4	Gaz réel de Van der Waals	49
5.5	Application aux détenteurs	53

6	Machines thermiques	57
6.1	Introduction	57
6.2	Cycle thermodynamique	58
6.3	D'autres énoncés du deuxième principe	59
6.4	Cycle de Carnot	63
6.5	Le moteur à explosion	68
6.6	Le moteur Diesel	70
7	Nouvelles fonctions d'état	73
7.1	Etat du système	73
7.2	Potentiels thermodynamiques	76
7.3	Conditions générales...	77
7.4	Relations utiles	80
8	Changements d'état d'un corps pur	83
8.1	Etude descriptive	83
8.2	Equilibre entre deux états	85
8.3	Application au réfrigérateur	89
A	Outils mathématiques	93
A.1	Dérivées	93
A.2	Dérivées partielles	93
A.3	Dérivations composées	94
A.4	Différentielle totale	94
A.5	Dérivées partielles et thermodynamique	96
A.6	Identités analytiques	97
A.7	Pourquoi utiliser des différentielles en thermodynamique	98

Introduction

Bref historique

Commençons par les travaux du physicien français Denis Papin (1647-1714), qui imagine alors l'ancêtre des machines à vapeur. L'idée lui est venue en observant le soulèvement du couvercle d'une marmite d'eau bouillante. Le couvercle peut actionner un piston et fournir du travail. Il s'agissait donc de répondre à un fort besoin industriel : transformer la **chaleur** en **travail**.

Le mot **thermodynamique** emprunte au grec ces deux notions : $\tau\epsilon\rho\mu\eta$ (chaleur) et $\delta\nu\nu\alpha\mu\iota\varsigma$ (force) qui donnent le mot thermodynamique.

La véritable naissance de cette science, en 1824, est due à Sadi Carnot¹ (1796-1832), qui développe les premières réflexions dans son célèbre *Traité sur la puissance motrice du feu et des machines propres à développer cette puissance*, peu compris de ses contemporains.

En 1860, James Prescott Joule énonce le **premier principe** : l'énergie se conserve, même si elle peut se transférer de différentes façons. Joule introduit une grandeur importante, l'**énergie interne** U .

En 1865, Rudolf Clausius (1822-1888) étudie et diffuse les travaux de Carnot et précise que le premier principe ne permet pas de tout faire, même si l'énergie se conserve. Il postule que "la chaleur ne peut pas passer spontanément d'un corps froid vers un corps chaud". Il énonce le **second principe de thermodynamique** et introduit l'**entropie** S .

En 1875, Boltzmann (1844-1906) "regarde la matière à la loupe" et montre que les grandeurs macroscopiques ont une signification microscopique, à l'échelle de l'atome. C'est le début de la **physique statistique** (statistique car c'est le seul moyen de traiter un si grand ensemble d'objets). Boltzmann établit la célèbre relation

$$S = k_B \ln \Omega.$$

Par la suite, Gibbs (1839-1903) définit de nouvelles fonctions d'état pour décrire l'équilibre, et la notion de chaleur et travail deviennent secondaires. Cette description microscopique s'appuie sur les travaux de Max Planck et Albert Einstein qui définissent les bases de la théorie de l'atome (**physique quantique**).

¹Il est intéressant de signaler que dans ce cas, ce sont les applications industrielles existantes qui ont donné naissance à une science fondamentale, et non l'inverse.

Objet de la thermodynamique

C'est donc une branche de la physique qui étudie les phénomènes thermiques (chaleur, température) et leur lien avec les phénomènes mécaniques (moteurs, etc.). La thermodynamique s'intéresse à des **systèmes macroscopiques**.

Un **système** est constitué d'une certaine quantité de matière sous une certaine forme (gaz, liquide, solide, ou un mélange). Une système est **macroscopique** lorsque sa description rigoureuse nécessite un très grand nombre de paramètres.

Prenons un exemple dans la vie courante. Faisons chauffer une marmite d'eau. On sait que la température de l'eau va augmenter jusqu'à 100 °C, puis l'eau va se mettre à bouillir à cette température, c'est-à-dire qu'une partie du liquide se transforme en gaz. Notre système est constitué de molécules H₂O. Lors de l'ébullition, il n'y a pas de réaction chimique en jeu, si bien que les molécules ne sont pas dégradées. Ce sont donc les constituants élémentaires. On peut calculer que le nombre de molécules est gigantesque, de l'ordre de 10²⁵. On dit que le système est **macroscopique**.² La thermodynamique ne prétend pas décrire l'état et le devenir de chaque molécule, mais du système dans son ensemble.

Remarque : Il est important de réaliser que c'est la présence d'un très grand nombre d'atomes qui est à l'origine des propriétés qu'on étudie en thermodynamique. Avec quelques molécules, on ne pourrait pas parler de température, de pression, de changement de phase. Il s'agit d'un phénomène collectif. Pour autant, la nature individuelle des molécules est également pertinente. On parle alors de description **microscopique**. Un enjeu de la thermodynamique est aussi de comprendre comment les propriétés macroscopiques dépendent des caractéristiques à l'échelle atomique ou moléculaire.

Plan du cours

- Outils mathématiques
- Chapitre 1 : Système, énergie interne, réversibilité
- Chapitre 2 : Entropie, température
- Chapitre 3 : Conservation de l'énergie
- Chapitre 4 : Variations d'entropie
- Chapitre 5 : Du gaz parfait au gaz réel
- Chapitre 6 : Machines thermiques
- Chapitre 7 : Nouvelles fonctions d'état
- Chapitre 8 : Changements d'état d'un corps pur

Bibliographie

Voici quelques ouvrages que je recommande. Certains sont mieux adaptés à certains chapitres que d'autres. Essayer de ne pas se limiter à un seul, il est

²Notons que même une gouttelette d'eau constitue un système macroscopique.

toujours intéressant de confronter plusieurs approches. Tous se trouvent à la bibliothèque sous la cote 536.7.

- G. Gonczi, Comprendre la thermodynamique, Ellipses, 2005.
- S. Olivier, Thermodynamique, Lavoisier, 1995.
- L. Bocquet, J.-P. Faroux, J. Renault, Toute la Thermodynamique, la Mécanique des fluides et des ondes mécaniques, Dunod, 2002.
- C. Coulon, S. Le Boiteux, P. Segonds, Cours de physique : Thermodynamique, Dunod, 1997.

Chapitre 1

Systeme, energie interne, reversibilite

1.1 Definitions

L'etude thermodynamique n'est possible que si l'on a defini precisement l'objet a etudier, et donc ses limites.

1.1.1 Systeme thermodynamique

Un **systeme thermodynamique** est l'ensemble des elements contenus a l'interieur d'une surface fermee (au sens geometrique) dont on cherche a modifier le comportement. Le **milieu exterieur** est tout ce qui n'est pas contenu a l'interieur du systeme thermodynamique.

1.1.2 Quantite de matiere

On appelle **corps pur** un systeme compose d'un seul type de molecules. L'eau pure est un corps pur, l'air n'en est pas un.

Pour comptabiliser la matiere, on utilisera souvent la quantite de matiere appelee **mole**, qui est egale au nombre d'atomes dans 12 g de carbone 12. Ce nombre est appele **nombre d'Avogadro** et vaut $\mathcal{N} = 6,022 \cdot 10^{23}$. La **masse molaire** d'un corps pur est la masse d'une mole de cette substance. L'unité dans le SI est le kg/mol.

Ainsi, pour une masse m d'un corps pur de masse molaire M , le nombre de moles est

$$n = \frac{m}{M}.$$

Le nombre d'atomes ou de molecules sera $N = \mathcal{N} \times n$.

1.1.3 Parois du systeme

La **paroi** qui separe ces deux milieux peut ˆtre réelle ou imaginaire. On précise en outre généralement si elle est

- **adiabatique** ou **calorifugée** : ne permet pas le transfert d'énergie par voie thermique¹
- **diatherme** : permet le transfert d'énergie thermique

Si la paroi ne permet pas l'échange de matière. On dit alors que le système est **fermé**. Sinon, il est dit **ouvert**.

Un système est dit **isolé** s'il ne peut échanger ni énergie ni matière avec l'extérieur, c'est-à-dire si le système est fermé, avec une paroi adiabatique et indéformable.

1.1.4 Exemples de systèmes

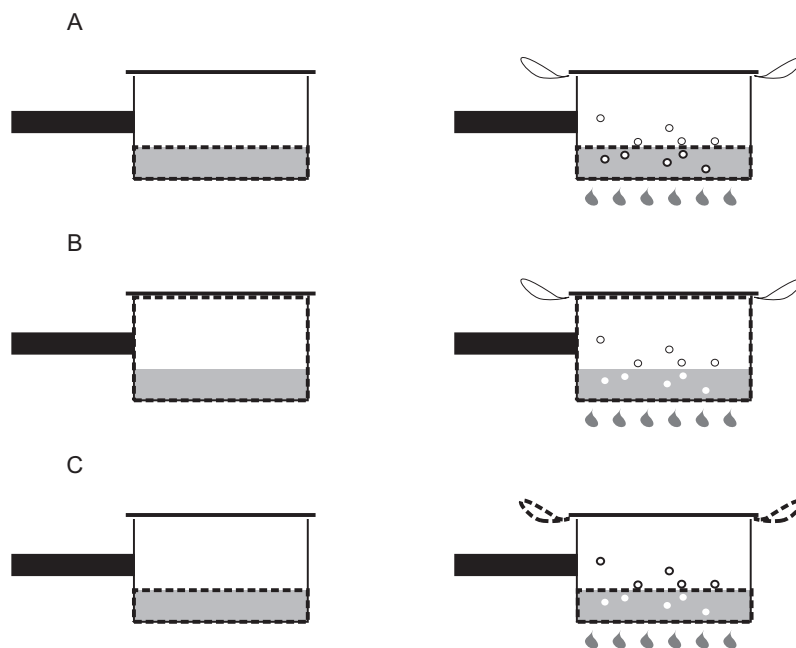


FIG. 1.1 – Trois façons de définir le système pour la même transformation.

Pour un phénomène physique donné, le choix du système est parfois délicat. Revenons à l'exemple de la casserole d'eau vu en introduction.

1. On peut choisir comme système thermodynamique l'eau liquide contenue dans la casserole à tout instant (Fig. 1.1A). Ce système est ouvert, car des molécules vont s'échapper à l'ébullition. En outre, la paroi du système est manifestement diatherme et déformable. La casserole, le couvercle et tout le reste constitueront donc le milieu extérieur.
2. On peut considérer la paroi réelle constituée par la casserole et son couvercle (Fig. 1.1B). Ce système est également ouvert avec une paroi diatherme, mais indéformable.

¹Pour de faibles durées d'observation, la paroi d'un récipient de type thermos est un bon exemple de paroi adiabatique.

3. On aurait enfin pu considérer comme système l'ensemble des molécules d'eau initialement liquide dans la casserole (Fig. 1.1C). Dans ce cas, il s'agit d'un système fermé. Même si la représentation de la paroi, triviale à l'état initial, est plus difficile lorsque des molécules se seront échappées de la casserole. La paroi est ici déformable, évidemment.

A noter que ce sont souvent les systèmes les moins intuitifs qui permettent les calculs les plus simples.

1.2 Energie interne

1.2.1 L'énergie en mécanique

En cours de mécanique, on apprend que l'énergie E_m se décompose en

- l'énergie cinétique E_c , liée à la vitesse du système,
- l'énergie potentielle E_p , liée à la capacité à produire un mouvement, et associée à un champ de pesanteur, un champ électrique, etc.

Ces deux termes suffisent à la mécanique. Cependant, en toute généralité, l'énergie d'un système comprend aussi des contributions microscopiques :

- l'énergie cinétique de chaque molécule dans le référentiel du centre de masse du système,
- l'énergie d'interaction entre particules,
- l'énergie de liaison des molécules (énergie chimique),
- l'énergie de liaison des constituants de l'atome (énergie atomique ou nucléaire).

Nous savons qu'un tel décompte est impossible pour un système thermodynamique. Le nombre d'élément est gigantesque, il est impossible de connaître les énergies individuelles de chaque molécule. En outre, certaines changent constamment. On regroupe donc l'ensemble de ces énergies **microscopiques** sous le terme d'**énergie interne** notée U . Aussi, l'énergie interne est une grandeur macroscopique, qui prend en compte toutes ces contributions microscopiques.

L'énergie totale d'un système est donc

$$E_{\text{tot}} = U + E_p + E_c$$

Remarque. On s'intéresse généralement à des variations d'énergie. En mécanique, vous avez probablement uniquement étudiés des systèmes soumis à des forces **conservative**. Dans ce cas, l'énergie interne ne varie pas, voilà pourquoi elle ne vous a jamais été mentionnée. Inversement, dans la suite de ce cours, nous nous intéresserons à des systèmes au repos. Leur énergie cinétique est donc nulle et leur énergie potentiel ne variera pas. Nous ne mentionnerons donc que l'énergie interne.

1.3 Grandeurs intensives et extensives

Considérons un système \mathcal{S} formé de deux sous systèmes \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 . Supposons que \mathcal{S} est caractérisé par (P, V, n, T) . Alors on peut ranger ces grandeurs dans

deux catégories :

1. les grandeurs **extensives** : leur valeur pour le système \mathcal{S} est la somme de leur valeur de chaque sous-système. C'est le cas de $V = V_1 + V_2$ et $n = n_1 + n_2$;
2. les grandeurs **intensives** : leurs valeurs sont identiques pour chaque sous-système et pour le système global. C'est le cas de $T = T_1 = T_2$ et $p = p_1 = p_2$.

Dans la suite, nous considérerons que l'énergie interne est une grandeur extensive.

1.4 Equilibre

On décrit ici trois expériences qui permettent d'appréhender la notion d'équilibre.

1.4.1 Expérience 1

On a placé depuis longtemps au réfrigérateur une canette de boisson gazeuse. La température à l'intérieur du réfrigérateur est par exemple de 4°C . C'est aussi la température du liquide contenu dans la canette. Dès qu'on la sort du réfrigérateur, la boisson va se réchauffer pour atteindre peu à peu la température extérieure (20°C). Nous savons tous que cette évolution n'est pas instantanée. Dans cette expérience, il existe donc deux situations distinctes : celle (transitoire) où la boisson se réchauffe, et celle (finale) où la température du liquide a atteint la température de la pièce.

Dans ce dernier cas, on dit que le liquide est en **équilibre thermique** avec le milieu extérieur.

Notons que le liquide se trouvait déjà aussi en équilibre thermique avec son environnement à l'intérieur du réfrigérateur.

1.4.2 Expérience 2

Le gaz contenu dans la canette est sous pression. Lorsqu'on ouvre la canette, il se produit un *pschiitt* pendant lequel du gaz sort. Très rapidement, il n'y aura plus aucun bruit car les pressions seront les mêmes à l'intérieur et à l'extérieur de la canette. La caractéristique de cet équilibre est l'égalité des pressions de part et d'autre.

On parle alors d'**équilibre mécanique**.

1.4.3 Expérience 3

On verse le contenu de la canette dans un récipient contenant de l'eau. Le liquide coloré va se mélanger progressivement à l'eau. A terme, la coloration (concentration) sera uniforme.

On parle alors d'**équilibre osmotique**.

1.4.4 Généralisation

Dans ces trois exemples, nous avons vu que le phénomène physique se décompose en

- un régime transitoire complexe, indescriptible, dit **hors d'équilibre**,
- puis un état d'équilibre, pouvant être décrit par un nombre très réduit de paramètres (température, pression, concentration).

Un système **isolé** est en **équilibre** lorsque toutes les grandeurs macroscopiques qui le caractérisent sont indépendantes du temps.

Un système **non isolé** est en équilibre lorsque le système isolé qu'il constitue avec les systèmes avec lesquels il est en contact est en équilibre.

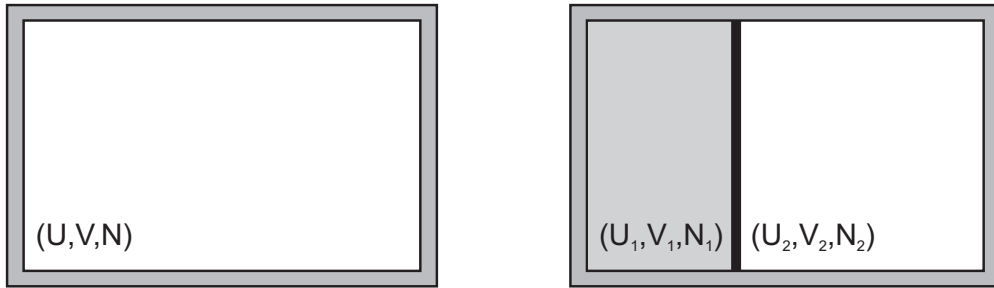


FIG. 1.2 – A gauche, un système isolé à l'équilibre. A droite, un système en équilibre contraint ($U_1 + U_2 = U$, $V_1 + V_2 = V$ et $N_1 + N_2 = N$).

Une **contrainte** est un dispositif (amovible) qui empêche le transfert de toute grandeur extensive entre le système étudié et l'extérieur, ou entre différentes sous-parties de ce sous-système. Un système en équilibre sous l'action d'une contrainte est dit en **équilibre contraint**.

C'est le cas dans la partie droite de la Fig. 1.2. La paroi empêche le transfert de matière, volume, etc.

Dans ce cours, nous ne décrirons pas d'états hors équilibre.

1.5 Transformations

Un système à l'équilibre peut évoluer à la suite d'une perturbation provenant de la suppression de contraintes internes ou d'échanges avec le milieu extérieur. On dit que le système subit une **transformation**. Le système passe alors d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre.

Une transformation se caractérise par

- un état initial (p_i , V_i , etc.)
- un état final, (p_f , V_f , etc.)
- une manière de procéder.

On parle de transformation **finie**. La variation de la valeur des paramètres s'écrit avec un Δ , par exemple pour le volume, $\Delta V = V_f - V_i$.

Nous considérerons souvent des transformations telles que l'état final est infiniment voisin de l'état initial. On parle de transformation **infinitésimale**,

et les variations des paramètres sont des différentielles, par exemple dV pour la variation infinitésimale de volume.

On distingue en outre :

- les transformations **isothermes**, pour lesquelles la température **du système** reste constante pendant tout la transformation,
- les transformations **isobares**, pour lesquelles la pression **du système** reste constante pendant tout la transformation,
- les transformations **isochores**, pour lesquelles le volume **du système** reste constant pendant tout la transformation,

Enfin, les transformations **adiabatiques** ont lieu sans transfert thermique entre le système et l'extérieur.

1.6 (Ir)réversibilité

Une transformation est dite **réversible** est la transformation obtenue par renversement du temps est observable expérimentalement dans les mêmes conditions.

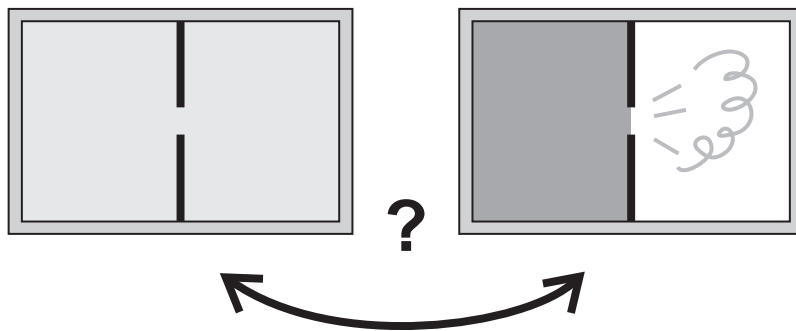


FIG. 1.3 – Deux répartitions différentes d'un gaz dans le même volume. Laquelle précède l'autre ?

Par exemple, considérons la transformation illustrée sur la Fig.1.3. Il est clair qu'elle ne peut s'effectuer que dans un seul sens (droite à gauche), car l'autre sens aurait l'air irréal.

Une transformation qui n'est pas réversible est dite **irréversible**.

1.7 Conclusion

On retiendra donc :

- les définitions (fermé, isolé, adiabatique, diatherme, extensif, intensif, isotherme, etc.),
- la notion d'énergie interne,
- la notion d'équilibre,
- la notion qualitative réversibilité.

Chapitre 2

Entropie, température, pression

2.1 Principe d'équiprobabilité

2.1.1 Constat

Considérons un système constitué d'un récipient dans lequel se trouve un gaz quelconque. Je vous propose deux photographies du système, prises à des instants différents, comme illustré sur la Fig. 2.1. Sur une, le gaz emplit la totalité du récipient. Sur l'autre, le gaz ne se trouve que d'un seul côté. Sauriez-vous deviner si une de ces situations a précédé l'autre ?

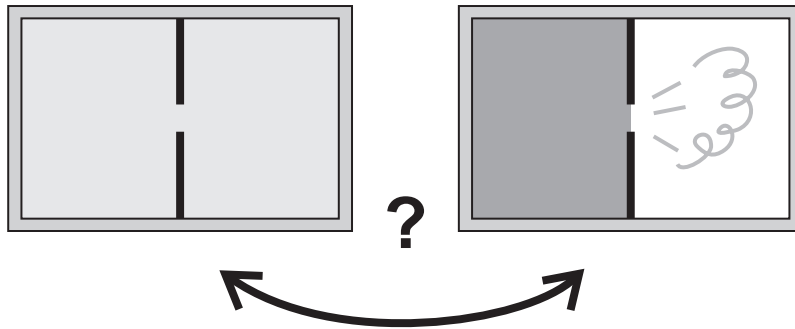


FIG. 2.1 – Deux répartitions différentes d'un gaz dans le même volume. Laquelle précède l'autre ?

Il est évident que celle de droite précède celle de gauche. Il y a manifestement eu une paroi à un certain moment, paroi qui a été retirée avant la série de photos. Vous êtes capable sans ambiguïté de donner un **sens d'évolution** aux phénomènes.

Dans cet exemple cependant, si la paroi externe est adiabatique, l'énergie interne ne varie pas pendant la transformation. L'application du premier principe montre que les deux situations sont strictement équivalentes **d'un point**

de vue énergétique¹, et caractérisés par (U, V, N) .

Nous passons manifestement à côté d'une information.

2.1.2 Une histoire de grands nombres

Reconsidérons notre récipient, mais remplissons-le avec seulement quatre molécules de gaz, et refaisons l'expérience. Qui peut affirmer sans risque que l'état $(4G, 0D)$ précède l'état $(2G, 2D)$? On imagine très bien que ces deux états sont accessibles à chaque instant. Au mieux, on peut affirmer que $(4G, 0D)$, tout comme $(0G, 4D)$, est un peu moins probable.

Essayons de dénombrer les différents états dans lesquels notre gaz à quatre molécules peut se trouver.

Etat macro	Nb Ω d'états micro	Probabilité
$(4G, 0D)$	1	1/16
$(3G, 1D)$	4	4/16
$(2G, 2D)$	6	6/16
$(1G, 3D)$	4	4/16
$(0G, 4D)$	1	1/16

Pour $N = 1000$ molécules, on trouve

Etat macro	Nb Ω d'états micro	Probabilité
$(1000G, 0D)$	1	$1/2^{1000} = 10^{-301}$
\vdots		
$(500G, 500D)$	$C_{1000}^{500} = 2,7 \cdot 10^{299}$	$C_{1000}^{500}/2^{1000} = 0,025$
\vdots		
$(466G, 534D)$	$C_{1000}^{466} = 2,7 \cdot 10^{298}$	$C_{1000}^{466}/2^{1000} = 0,0025$
\vdots		
$(0G, 1000D)$	1	$1/2^{1000} = 10^{-301}$

Ce dernier exemple² considère un gaz extrêmement réduit, car composé de 1000 molécules. Pour une mole de gaz ($N \sim 10^{23}$), la probabilité de l'état $(1000G, 0D)$ est typiquement de $1/2^{10^{23}} \sim 10^{-3 \cdot 10^{22}}$.

Nous voyons donc que

1. l'évolution spontanée d'un système va se faire en direction de l'état macroscopique **le plus probable**,
2. la grande probabilité relative de cet état est une conséquence de la nature **macroscopique** des systèmes thermodynamiques,

¹Cf. la détente de Joule en TD.

²En général, on montre que la probabilité d'avoir p molécules sur N d'un côté est donnée par

$$\frac{C_N^p}{2^N} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{p!(N-p)!} \sim \frac{1}{2^N} \exp \left[-\frac{2(p-N/2)^2}{N} \right]$$

lorsque $N \gg 1$.

3. L'état d'équilibre correspond à un état de **désordre maximal** car il correspond au plus grand nombre de micro-états.

Le but du deuxième principe vise à introduire l'information sur le désordre du système.

2.2 Deuxième principe de la thermodynamique

2.2.1 Définition de l'entropie

On appelle **entropie** d'un système la grandeur

$$S = k_B \ln \Omega,$$

où Ω est le nombre de micro-états correspondant à l'état macroscopique considéré et k_B est la constante de Boltzmann et vaut $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$.

Remarque. L'entropie s'exprime donc en J/K.

Remarque. Le nombre de micro-états Ω ne peut être déterminé que dans des cas très particuliers. Nous verrons par la suite comment calculer l'entropie S en fonction des paramètres macroscopiques du système.

2.2.2 Deuxième principe de la thermodynamique

Pour tout système thermodynamique, il existe une fonction appelée **entropie** et notée S , telle que

- S est une fonction d'état ;
- S est extensive ;
- S obéit à un principe d'extremum : au cours d'une transformation d'un système **fermé et calorifugé**, l'entropie ne peut qu'augmenter :

$$S_f - S_i = \Delta S \geq 0$$

et elle est maximale à l'équilibre.

2.2.3 (Ir)réversibilité

Lors d'une transformation d'un système **fermé et calorifugé**,

- si $\Delta S = 0$ (l'entropie reste constante), on peut donc effectuer la transformation en sens inverse. Elle est donc **réversible**,
- si $\Delta S > 0$ (l'entropie augmente), on ne peut effectuer la transformation en sens inverse, car alors l'entropie diminuerait. La transformation est **irréversible**,
- si $\Delta S < 0$ (l'entropie diminue), cette transformation est impossible.

Remarque 1. Attention, ceci n'est valable que pour un système **fermé et calorifugé**. Par exemple, rien n'empêche l'entropie de décroître, si le système est ouvert.

Remarque 2. Réciproquement, si l'entropie d'un système diminue, alors ce système est ouvert ou non calorifugé.

2.2.4 Création d'entropie

On constate donc que l'entropie peut se créer spontanément. C'est le cas pour un système fermé et calorifugé initialement hors équilibre, qui évolue vers un état d'équilibre.

2.3 Température, pression, potentiel chimique

La fonction S est donc nécessaire pour rendre compte des évolutions possibles d'un système. Pour une description complète d'un système, on montre qu'il suffit de rajouter le volume V et le nombre de moles n .

On peut donc écrire l'énergie interne U du système comme une fonction de S , V , et n . On écrira

$$U = U(S, V, n). \quad (2.1)$$

Lors d'une transformation infinitésimale, la variation d'énergie interne d'un système s'écrira sous la forme

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} dn. \quad (2.2)$$

Comme U , S , V et n sont des grandeurs extensives, nous remarquons que les dérivées partielles de cette expression sont des grandeurs intensives.

Nous poserons donc

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} = T, \quad (2.3)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} = -p \quad (2.4)$$

et

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} = \mu. \quad (2.5)$$

Les Eqs. 2.3, 2.4 et 2.5 définissent respectivement la **température thermodynamique** T , la **pression thermodynamique** p , et le **potentiel chimique** μ .

Il s'agit de définitions abstraites. Nous supposons cependant qu'elles représentent les notions usuelles de température et pression.

On retiendra donc que

$$\boxed{dU = T dS - p dV + \mu dn} \quad (2.6)$$

L'Eq. 2.6 est appelée **identité thermodynamique** et est à retenir, éventuellement en omettant le dernier terme, qui est nul dans le cas d'un système fermé.

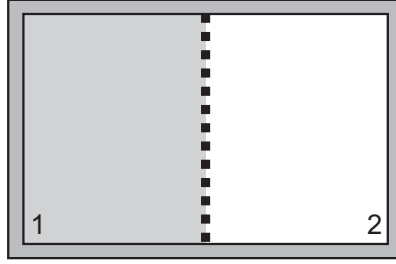


FIG. 2.2 – Un fluide dans deux compartiments d’une enceinte rigide adiabatique. La paroi de partage est mobile et diatherme.

2.4 Equilibre

Mettons en œuvre le seconde principe pour étudier l’établissement d’un équilibre thermodynamique.

On dispose d’une enceinte adiabatique rigide séparée en deux sous-compartiments par une paroi mobile et diatherme. Les sous- système 1 et 2 sont caractérisés par

- leurs énergies internes U_1 et U_2 (qui peuvent varier),
- leurs entropies S_1 et S_2 (qui peuvent varier),
- leurs volumes V_1 et V_2 (qui peuvent varier).

Par contre, nous savons que le volume total et l’énergie interne totale ne peuvent varier. Si le système total est à l’équilibre, ou voisinage, ce système est isolé, donc *a fortiori* fermé et calorifugé, le deuxième principe nous impose que l’entropie ait atteint son maximum, soit

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0.$$

A partir de l’identité thermodynamique 2.6, nous écrivons donc ($dn_1 = dn_2 = 0$ car la paroi est étanche) que

$$\frac{1}{T_1}(dU_1 + p_1 dV_1) + \frac{1}{T_2}(dU_2 + p_2 dV_2) = 0.$$

Or, comme U et V sont constants, nous avons $dU = dU_1 + dU_2 = 0$, soit $dU_2 = -dU_1$, et $dV = dV_1 + dV_2 = 0$, soit $dV_2 = -dV_1$. On obtient donc

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2}\right) dV_1 = 0. \quad (2.7)$$

Comme cette condition doit être remplie quels que soient dU_1 et dV_1 , il faut donc que les deux termes de cette équation soient nuls.

2.4.1 Equilibre thermique

Pour que le premier terme de l’Eq. 2.7 soit nul, on peut avoir soit $dU_1 = 0$, soit $1/T_1 = 1/T_2$. Comme nous n’avons aucun moyen d’assurer $dU_1 = 0$ (la paroi de séparation est diatherme), il reste seulement

$$T_1 = T_2$$

On retiendra donc que deux systèmes en équilibre ont des températures identiques. On parle d'**équilibre thermique**.

2.4.2 Équilibre mécanique

Pour que le second terme de l'Eq. 2.7 soit nul, on peut avoir soit $dV_1 = 0$, soit $p_1 = p_2$ (puisque nous savons déjà que $T_1 = T_2$). Comme nous n'avons aucun moyen d'assurer $dV_1 = 0$ (la paroi de séparation est mobile), il reste seulement

$$p_1 = p_2$$

On retiendra donc que deux systèmes en équilibre ont des pressions identiques. On parle d'**équilibre mécanique**.

2.4.3 Conclusion : équilibre et réversibilité

Nous voyons donc que les variables extensives et intensives jouent des rôles différents :

- les variables extensives s'échangent entre plusieurs systèmes (échanges de volume, d'énergie, de matière),
- les variables intensives s'uniformisent à l'intérieur d'un système à l'équilibre, et entre deux systèmes en équilibre.

Nous pouvons établir de nouveaux critères de réversibilité. Les processus irréversibles sont ceux qui permettent à des systèmes hors équilibre d'atteindre des états d'équilibre. Une transformation pourra être considérée comme réversible si on peut négliger les processus irréversibles qui l'accompagnent.

Ainsi, une transformation **réversible** est une succession d'une **infinité d'états d'équilibres** infiniment proches. Ceci implique que la transformation soit réalisée très lentement, afin que les variables intensives aient le temps de s'uniformiser.

2.5 Unités et échelles de températures

Comme les autres grandeurs physiques fondamentales, la température est définie par rapport à un étalon. On a choisi le suivant : la température du point triple³ de l'eau est de 273,16 K (Kelvin).

Le Kelvin est la seule **unité** de température. Il ne faut pas confondre avec les **échelles** de températures, qui ne permettent pas de **mesurer**, mais seulement de **repérer** les températures.

La plus courante en France est l'échelle Celsius. La température θ , repérée en degrés C, est reliée à la température mesurée en Kelvin par

$$T = \theta + 273,15.$$

³Le point triple est un ensemble de conditions de pression et de température telle que l'eau, comme corps pur, coexiste sous ses trois phases : gaz, liquide, solide. Ces conditions ne sont jamais observées dans la vie courante car la pression correspondante est très faible.

On constate qu'un intervalle de température a la même valeur en degrés C et en Kelvin

$$\Delta T = \Delta \theta.$$

Conclusion

On retiendra donc

- la notion de grande probabilité statistique,
- les conditions du deuxième principe,
- comment relier la variation d'entropie et la réversibilité (dans quelles conditions),
- l'identité thermodynamique,
- les conditions d'équilibre,
- que la température s'exprime en Kelvin.

Chapitre 3

Conservation de l'énergie

3.1 Travail des forces extérieures de pression

3.1.1 Notion usuelle de pression

Lorsqu'on applique une force infinitésimale $d\vec{F}$ sur une surface infinitésimale dS , la pression est la quantité scalaire définie par

$$p = \frac{dF}{dS}.$$

La pression est donc une force par unité de surface. L'unité SI est le pascal (Pa), avec $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$. La pression atmosphérique étant voisine de 10^5 Pa , on a défini le bar par $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

Séquence extrême. Un bonne pompe à vide mécanique permet d'atteindre 10^{-3} Torr . Les meilleures pompes à vide descendent à 10^{-10} . En laboratoire, les enclumes à diamant atteignent 10^6 atm . Au centre du soleil, la pression atteint 10^9 atm .

3.1.2 Rappels de mécanique du point

En mécanique, lorsqu'un point matériel se déplace à la vitesse \vec{v} sous l'action d'une force \vec{F} , la puissance \mathcal{P} que le point reçoit est par définition

$$\mathcal{P} = \vec{F} \cdot \vec{v}.$$

Le **travail** élémentaire δW de la force \vec{F} est défini comme la quantité

$$W = \mathcal{P} dt = \vec{F} \cdot \vec{v} dt = \vec{F} \cdot \delta \vec{\ell}$$

Nous allons voir par la suite quelle est l'expression du travail en thermodynamique, lorsque le système est soumis à des forces de pression.

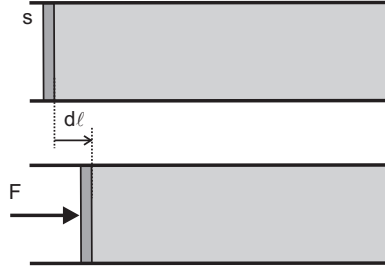


FIG. 3.1 – Compression d'un système. En haut, avant d'appliquer la force. En bas, un instant après avoir appliqué la force.

3.1.3 Transformation infinitésimale

Le système étudié est enfermé dans un cylindre fermé dans sa partie gauche par un piston de surface s mobile sans frottement, comme illustré sur la Fig. 3.1.

Appliquons sur le piston mobile une force horizontale \vec{F} . Un instant plus tard, cette force va donner lieu à un déplacement du piston vers le droite, d'une distance que nous notons $d\ell$, comme indiqué sur la Fig. 3.1. La pression p_{ext} associée à cette force est telle que $F = p_{\text{ext}}s$.

Pendant ce bref intervalle de temps, le système a donc échangé un travail infinitésimal dont la valeur algébrique est

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{\ell} = p_{\text{ext}}s \hat{u} \cdot d\vec{\ell},$$

où \hat{u} est un vecteur unitaire normal à la surface orienté vers l'intérieur du piston. En outre, la quantité $s d\ell$ représente, au signe près, la variation de volume du gaz, soit

$$s \hat{u} \cdot d\vec{\ell} = -dV.$$

Le signe moins est nécessaire car lorsque \hat{u} et $d\vec{\ell}$ sont orientés dans les même sens, $dV < 0$. Lorsque \hat{u} et $d\vec{\ell}$ sont en sens opposé, $dV > 0$. On a donc

$$\boxed{\delta W = -p_{\text{ext}} dV} \quad (3.1)$$

Cette relation infinitésimale générale est algébrique et valable quel que soit le signe de dV . Elle reste également valable quelle que soit la géométrie du système.

La quantité δW calculée est la quantité de travail que reçoit le système. Elle est donc positive lors d'une compression ($dV < 0$), et négative dans le cas d'une détente.

Remarque. Il est important de noter que dans l'Eq. 3.1, la pression du système n'intervient pas.

Remarque. L'unité de travail est le Joule, car il s'agit d'une énergie.

3.1.4 Transformations finies

On souhaite maintenant traiter non plus un cas infinitésimal, mais des transformations finies. Pour obtenir le travail W échangé pendant toute la transformation, il suffit de sommer les travaux infinitésimaux donnés par l'Eq. 3.1. On a

$$W = \int \delta W = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ext}} dV. \quad (3.2)$$

Cette expression fait donc intervenir les volume initial et final, ainsi que la pression extérieure, qui peut varier pendant la transformation.

3.1.5 Transformation finie réversible

Comme nous l'avons vu en 2.4.3 p. 20, la réversibilité nécessite que la transformation soit réalisée de façon très lente, de telle sorte que le système passe par une succession d'états d'équilibre.

Dans ce cas, le système sera donc en particulier en équilibre mécanique avec l'extérieur, soit $p = p_{\text{ext}}$, où p est la pression **du système**. On peut alors remplacer p_{ext} par p et la quantité à calculer sera

$$W = \int \delta W = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ext}} dV = - \int_{V_i}^{V_f} p dV. \quad (3.3)$$

Ici encore, la pression p peut dépendre du volume.

3.2 Transferts thermiques d'énergie

3.2.1 Définition

Le travail est un transfert mécanique d'énergie. Par définition, les transferts d'énergie qui ne se font pas sous la forme de travail sont regroupés sous le terme de **transferts thermiques d'énergie**.

Les transferts thermiques d'énergie sont notés δQ pour des transformations infinitésimales, Q pour des transformations finies.

Elles obéissent à la même convention de signe que le travail : $Q > 0$, le système reçoit de l'énergie de l'extérieur ; $Q < 0$, le système donne de l'énergie à l'extérieur.

3.2.2 Modes de transfert

Les transferts thermiques sont possibles suivant trois processus :

Conduction : Ce processus opère par contact entre deux systèmes. Le transfert d'énergie a lieu sans transfert de matière. Exemple : la panne d'un fer à souder en contact avec du fil d'étain.

Convection : Ce processus opère par transport de matière. Le système reçoit une certaine quantité de matière en échange d'une autre, moins énergétique. Exemple : le chauffage de l'air d'une pièce d'habitation.

Rayonnement : Il s'agit d'un transfert d'énergie par ondes électromagnétiques (lumière, visible ou non). Ce processus ne nécessite pas de matière, le transfert se réalise à la vitesse de la lumière. Exemple : énergie solaire.

En général, les transferts thermiques d'énergie font intervenir simultanément ces trois processus. Cependant, il est souvent possible d'en dégager un prépondérant.

D'après ce qui vient d'être dit, une paroi adiabatique se doit de lutter contre ces trois contributions, ce qui explique qu'elle soit

- composée de peu de matière, voire de vide, pour lutter contre la conduction,
- étanche et composée de matériaux poreux (ou de vide), pour lutter contre la convection,
- réfléchissante, ou fortement diffusante (blanche) pour renvoyer le rayonnement incident.

3.2.3 Coefficients calorimétriques

Les transferts thermiques peuvent être calculés à partir des variations des variables du système lorsque la transformation est réversible. Pour une transformation réversible, on définit des **coefficients calorimétriques**.

De manière générale, l'état d'un tel système est décrit par trois variables dont deux sont indépendantes, le transfert thermique lors d'une transformation infinitésimale pourra s'écrire comme une forme différentielle à deux variables, soit

$$\delta Q = C_v dT + l dV \quad (3.4a)$$

$$= C_p dT + h dp \quad (3.4b)$$

$$= \lambda dV + \mu dp. \quad (3.4c)$$

Ces trois expressions donnent des quantités égales. Il convient de choisir celle qui correspond aux variables d'état utilisées.

Les coefficients C qui apparaissent dans les Eqs. 3.4a et 3.4b sont appelés **capacités calorifiques** du système. Il relie le transfert thermique à la variation de température du système. Ce sont des grandeurs extensive qui s'expriment en JK^{-1} . Elle caractérisent un système, un objet, etc.

On utilise souvent la **capacité calorifique molaire** ou **chaleur molaire**, notée c , grandeur intensive donnée en $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ et telle que $C = nc$. Elle caractérise un corps pur. On parle de la capacité calorifique molaire de l'eau, du dioxygène.

Enfin, pour les solides, il existe aussi la **chaleur massique**, notée c , grandeur également intensive donnée généralement en $\text{JK}^{-1}\text{g}^{-1}$ et telle que $C = mc$.

Remarque importante. Il n'y a pas de norme de notation pour ces trois capacités calorifiques. On rencontre parfois également c^n , \mathcal{C} , $\mathcal{C}^{(m)}$, etc. Le meilleur moyen pour être sûr de la quantité dont à laquelle on a affaire est de vérifier l'unité qui est donnée.

Les autres grandeurs l , h , λ et μ sont appelées **chaleur latentes**. l et λ s'expriment en J m^{-3} et h et μ en J Pa^{-1} .

Pour certaines transformations, le choix de l'expression de δQ parmi les Eqs. 3.4 est crucial. Par exemple,

- pour une transformation isobare ($dp = 0$), on choisira l'Eq. 3.4b, et l'on aura simplement $\delta Q = C_p dT$;
- pour une transformation isochore ($dV = 0$), on choisira l'Eq. 3.4a, et l'on aura simplement $\delta Q = C_v dT$.

Remarque. Il apparaît dans les Eqs. 3.4 qu'un transfert thermique n'est pas systématiquement associé à une variation de température. Ce n'est le cas que pour des transformations à volume ou à pression constante. Il existe des transformations sans transfert thermique avec variation de température et des transformations sans variation de température et avec transfert thermique.

3.2.4 Expression pour une transformation finie

Comme précédemment pour calculer les travaux échangés, la quantité de chaleur échangée lors d'une transformation finie sera obtenue par sommation infinie des quantités de chaleur échangées infinitésimales, et l'on écrira

$$Q = \int \delta Q = \int_{T_i}^{T_f} C_v dT + \int_{V_i}^{V_f} l dV = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \int_{p_i}^{p_f} h dp.$$

3.2.5 Coefficients thermoélastiques

En plus des coefficients calorimétriques, on définit aussi les coefficients thermoélastiques α , β et χ_T par

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p && \text{Coeff. de dilatation isobare} \\ \beta &= \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V && \text{Coeff. d'augmentation de pression (volume constant)} \\ \chi_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T && \text{Coeff. de compressibilité isotherme} \end{aligned}$$

L'existence de l'équation d'état $f(p, V, T) = 0$ permet d'écrire¹ l'**identité de Reich** :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = -1,$$

soit

$$\boxed{\alpha = p\beta\chi_T}$$

Par comparaison avec les Eqs. 3.4a et 3.4b, nous pouvons établir

¹Cf. les identités analytiques dans le rappel de maths.

– pour $dT = 0$,

$$\frac{h}{l} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -V\chi_T,$$

– pour $dp = 0$,

$$C_p - C_v = l \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \alpha Vl,$$

– pour $dV = 0$,

$$C_p - C_v = -h \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -\beta ph.$$

Nous voyons donc que coefficients calorimétriques et thermoélastiques sont liés et sont donc deux façons différentes de caractériser un système.

3.3 Premier principe de la thermodynamique

Un des grands principes de la physique est que l'énergie se conserve. Cela signifie que si l'énergie d'un système varie, c'est forcément que ce système a reçu ou donné de l'énergie. Dit autrement, L'énergie ne peut ni être créée, ni disparaître².

Dans ces conditions, avec les deux types de transferts d'énergie que nous venons de voir, nous pouvons écrire que lors d'une transformation,

$$\Delta E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}^f - E_{\text{tot}}^i = \Delta U + \Delta E_p + \Delta E_c = Q + W$$

En thermodynamique, où les systèmes sont généralement au repos, on retient :

Premier principe. Au cours d'une transformation finie d'un système fermé au repos, la variation d'énergie interne est

$$U_f - U_i = \Delta U = Q + W.$$

Remarque importante. On a volontairement évité de prononcé le mot **chaleur**, utilisé dans de nombreux cours pour décrire la quantité notée Q . En effet, l'expression **transfert de chaleur** est dangereuse car elle véhicule l'idée que la chaleur réside dans un système avant la transformation, puis passe vers un autre système. C'est faux. **Les systèmes échangent de l'énergie.** C'est le **mode d'échange** qui est différent. Le transfert d'énergie peut être mécanique (travail) ou thermique.

Tentative d'analogie. De la même façon, votre compte en banque contient à chaque instant une certaine somme d'argent. Il y a différentes façon de transférer de l'argent de ou vers ce compte : virement, retrait/dépôt d'espèces, paiement CB, chèque etc. Cela n'aurait aucun sens de parler de la "quantité d'argent par chèque disponible sur votre compte".

²Il s'agit là d'un principe. Cela ne se démontre donc pas. Par contre, l'expérience ne l'a jamais démenti.

3.4 Expérience de Joule

Le premier principe contient l'équivalence entre travail et chaleur. Nous décrivons ici l'expérience de Joule qui a permis de démontrer cette équivalence en 1849.

Une certaine masse d'eau est placée dans un récipient adiabatique. Une manivelle permet d'entraîner l'ascension d'une hauteur h de deux masses M reliées à un agitateur à palette qui trempe dans un liquide, comme illustré sur la Fig. 3.2

Les pales étant conçues de telle sorte que le freinage était très efficace, les déplacements très lents, donc l'énergie cinétique du dispositif mécanique est négligeable.

La levée de la masse $2M$ d'une hauteur h fournit au système un travail

$$W = 2Mgh$$

Joule mesure expérimentalement une élévation de température, donc un transfert thermique

$$Q = mc\Delta T$$

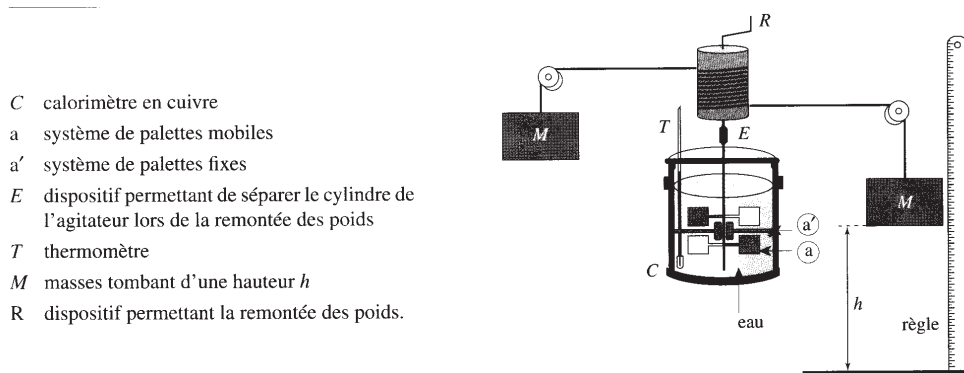


FIG. 3.2 – Expérience de Joule. D'après Brébec *et al.* [?]

Il mesure que

- Lever 428,8 g d'une hauteur h de 1 m, fournit de quoi élever la température de 1 g d'eau de 1 degré centigrade,
- Dans de l'huile, le même transfert thermique est mesuré en levant 429,1 g.

Joule a démontré que le transfert thermique ne dépend que du travail fourni et pas de la forme du récipient, de la nature du mélangeur, soit

$$\frac{W}{Q} = \text{Cte}$$

Cette expérience montre que chaleur et le travail ne sont que deux formes différentes d'énergie. On a alors pu établir expérimentalement que 1 cal (unité historique de transfert thermique de chaleur) = 4,18 J (unité de travail).

3.5 Exploitation du premier principe

3.5.1 U est une fonction d'état

On dit que U est une fonction d'état. En effet, il s'agit d'une grandeur physique caractéristique d'un état du système. Sa valeur ne dépend donc pas de la façon dont cet état a été atteint.

Au cours d'une transformation infinitésimale, l'énergie interne U varie d'une quantité qui est donc la différence entre les valeurs d'énergie interne en deux points voisins. Il s'agit donc d'une différentielle totale que nous noterons dU .

Au cours de cette transformation, les quantités infinitésimales de transfert thermique et de travail échangés ne sont pas en général des différentielles totales. En effet, le travail n'est pas caractéristique d'un état, mais d'une transformation. Il en est de même pour le transfert thermique. Nous écrivons donc δW et δQ .

Pour une transformation infinitésimale, l'expression du premier principe est donc

$$\boxed{dU = \delta Q + \delta W} \quad (3.5)$$

3.5.2 Expression de U en fonction des variables d'état

On cherche maintenant à exprimer l'énergie interne au moyen des différentes variables thermodynamiques. Nous allons ici établir des expressions infinitésimales. Le système est supposé **fermé** et la transformation **réversible**.

Avec les variables T et V , nous avons vu que $\delta Q = C_v dT + l dV$ et $\delta W = -p dV$. Nous en déduisons que

$$dU = \delta Q + \delta W = C_v dT + (l - p) dV \quad (3.6)$$

Cette expression ne fait intervenir que deux différentielles dT et dV . La capacité calorifique à volume constant C_v s'exprime simplement par

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

et

$$l = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T.$$

3.5.3 Une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie

De nombreuses transformations ont lieu au contact de l'atmosphère qui maintient ainsi une pression extérieure $p_{\text{ext}} = \text{constante}$. Au cours d'une telle transformation, le travail échangé s'écrit simplement

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{ext}} dV = -p_{\text{ext}}(V_f - V_i) = -p_f V_f + p_i V_i,$$

Le premier principe écrit pour le système fermé donnant

$$U_f - U_i = \Delta U = Q + W,$$

on peut écrire le transfert thermique Q comme

$$Q = \Delta U - W = U_f - U_i + p_f V_f - p_i V_i = (U_f + p_f V_f) - (U_i + p_i V_i) = H_f - H_i = \Delta H.$$

Le transfert thermique peut donc s'écrire comme la variation d'une nouvelle grandeur

$$H = U + pV$$

appelée enthalpie. La différentielle totale de l'enthalpie s'écrit donc

$$dH = dU + p dV + V dp = \delta Q + \delta W + p dV + V dp = C_p dT + (h + V) dp. \quad (3.7)$$

On a donc

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

et

$$h = -V + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T.$$

L'enthalpie est largement utilisée en chimie, dans la mesure où la plupart des réactions courantes se produisent à la pression atmosphérique. Uniquement dans ces conditions, la chaleur échangée est directement la variation d'enthalpie

$$Q = \Delta H.$$

On trouve des catalogues d'enthalpie molaire associée à chaque type de réaction.

Conclusion

On retiendra donc

- ce qu'est une pression (unité),
- comment calculer un travail,
- ce qu'est un transfert thermique d'énergie, comment le calculer (coefficients calorimétriques),
- l'expression du premier principe, et sa signification,
- la définition de l'enthalpie.

Chapitre 4

Variations d'entropie

- Le but de ce chapitre est de calculer des variations d'entropie, en utilisant
- l'identité thermodynamique $dU = T dS - p dV$,
 - le premier principe $dU = \delta Q + \delta W$, ou $\Delta U = Q + W$ pour une transformation finie,
 - le principe d'extremum : l'entropie d'un système fermé et calorifugé ne peut qu'augmenter.

4.1 Cas général

Lorsque nous avons énoncé le deuxième principe, nous avons indiqué que l'entropie était une **fonction d'état**. Cela signifie qu'à chaque état du système est associée une valeur d'entropie. Au cours d'une transformation d'un état 1 à un état 2, la variation d'entropie est simplement la différence

$$\Delta S = S_2 - S_1.$$

Seuls les états initial et final interviennent, la valeur de ΔS ne dépend donc pas de la façon dont est réalisée la transformation.

D'autre part, l'identité thermodynamique $dU = T dS - p dV$ donne

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

La variation ΔS est donc également la somme des variations infinitésimales dS , soit

$$\Delta S = \int dS = \int_1^2 \frac{1}{T} dU + \int_1^2 \frac{p}{T} dV. \quad (4.1)$$

Si l'on connaît les états initial et final de la transformation, et si l'on peut imaginer une transformation menant de l'état 1 à l'état 2, on pourra donc toujours utiliser l'Eq. 4.1 pour calculer ΔS

4.2 Transformation réversible

Nous rappelons qu'une transformation réversible est une succession d'états d'équilibres infiniment proches. Elle peut donc être décomposée en une infinité de transformations infinitésimales.

Dans l'expression infinitésimale du premier principe

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

avec $\delta W = -p_{\text{ext}} dV$, comme le système est toujours en équilibre avec l'extérieur, la pression extérieure p_{ext} est donc égale à celle du système p , soit $\delta W = -p dV$. On a donc

$$dU = \delta Q - p dV$$

Comme d'autre part,

$$dU = T dS - p dV,$$

il apparaît donc que $\delta Q = T dS$, soit

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

Pour la transformation en entier, il suffira de sommer la contribution des transformations infinitésimales, et nous écrirons

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{\delta Q}{T}. \quad (4.2)$$

Remarque 1. Nous voyons donc que, contrairement au premier principe, le deuxième principe fait jouer un rôle différent au transfert thermique et au travail. Un transfert thermique réversible modifie l'entropie du système, contrairement à un travail réversible.

Exemple. Si l'on refroidit de façon réversible la température d'un système en faisant passer sa température de T_1 à $T_2 < T_1$ à pression constante, la variation d'entropie du système sera¹

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T} = C_v \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) < 0.$$

Ce résultat négatif nous indique que le système n'est manifestement pas calorifugé, conformément à la remarque 2 page 18.

Remarque 2. Si la transformation est réversible et adiabatique (c'est-à-dire que le système est calorifugé), nous voyons que $\Delta S = 0$. On aurait pu directement obtenir ce résultat en appliquant le principe d'extremum.

Le principe d'extremum de l'entropie ne s'applique qu'à des systèmes fermés et **calorifugés**. Nous allons montrer maintenant comment l'exploiter pour des systèmes **non calorifugés** dans le cas où les échanges thermiques avec l'extérieur impliquent des sources de chaleur.

¹On suppose ici que la capacité calorifique C_p ne dépend pas de la température.

4.3 Système en contact avec une source thermique

4.3.1 Source thermique

Si l'on jette dans la mer un galet chauffé par le soleil, il va y avoir un transfert thermique entre la mer et le galet. Quand la mer et le galet seront en équilibre thermique, on peut raisonnablement considérer que la température de la mer n'aura pas varié.

Pour cette transformation, on dit que la mer est une **source thermique** ou **thermostat** : il s'agit d'un système fermé, n'échangeant aucun travail, et capable d'échanger de l'énergie sous forme thermique sans que sa température ne varie.

Il résulte de cette définition que les transformations subies par une source thermique sont isothermes. En outre, comme l'état de la source ne varie pas, les transformations qu'elle subit sont réversibles.

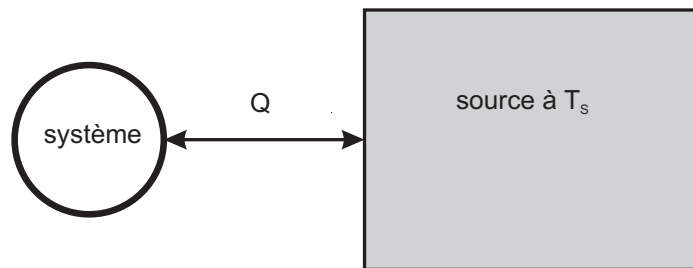


FIG. 4.1 – Représentation schématique d'un système thermodynamique en contact avec une source thermique. L'ensemble constitue un système isolé.

Une source est illustrée sur la Fig. 4.1. Par convention, nous noterons avec un indice s toutes les variables liées à la source.

Lorsqu'un système n'est en contact thermique² qu'avec une source thermique, on parle de transformation **monotherme**. Dans ce cas, il est important de noter que l'ensemble (système + source) constitue un système fermé calorifugé. Nous allons donc pouvoir lui appliquer le principe d'extremum.

4.3.2 Variation d'entropie de la source

Considérons une transformation monotherme. Notons Q le transfert thermique échangé par le système. Comme le système n'est en contact thermique qu'avec la source, il est clair que le transfert thermique échangé par la source est $Q_S = -Q$.

Pour la source, la transformation subie est réversible. En outre, sa température T_S est constante. La variation d'entropie de la source est donc

$$\Delta S_S = \int_i^f \frac{\delta Q_S}{T_S} = \frac{Q_S}{T_S} = -\frac{Q}{T_S}.$$

²Attention, contact thermique ne signifie pas équilibre thermique.

4.3.3 Bilan d'entropie

Considérons l'ensemble (système + source). Par définition, il s'agit d'un système isolé, donc fermé et calorifugé. Le principe d'extremum nous impose que

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_S \geq 0, \quad (4.3)$$

soit

$$\Delta S \geq -\Delta S_S$$

ou encore avec l'expression de ΔS_S ci-dessus³

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_S}.$$

Cette expression nous indique que la variation d'entropie du système n'est pas simplement compensée par la variation de l'entropie de la source. On peut aussi écrire ce résultat sous la forme

$$\Delta S = \frac{Q}{T_S} + S_c = S_e + S_c.$$

Cette expression signifie que deux termes contribuent à la variation d'entropie d'un système :

- un terme $S_e = \frac{Q}{T_S}$ qui est une entropie **échangée** avec la source⁴,
- un terme S_c d'entropie qui est créée au cours de la transformation. Ce terme est positif si l'Eq. 4.3 est une inégalité, donc si et seulement si la transformation est irréversible. Dans le cas d'une transformation réversible, l'Eq. 4.3 est une égalité, et ce terme est nul.

Ceci nous indique que l'entropie, contrairement à l'énergie, n'est **pas** une quantité **conservative**.

4.3.4 Récapitulatif

Lors de l'étude d'une transformation monotherme, on procède de la façon suivante :

1. Calcul de la variation ΔS , qui ne dépend que des états initiaux et finaux, en utilisant l'Eq. 4.1
2. Calcul du transfert thermique Q pour en déduire l'entropie échangée $S_e = \frac{Q}{T_S}$,
3. Dédution, par soustraction, de l'entropie créée $S_c = \Delta S - S_e$, qui permettra de conclure, en fonction du signe de S_c , si la transformation est irréversible ($S_c > 0$), réversible ($S_c = 0$), ou impossible ($S_c < 0$).

³Cette expression constitue l'**inégalité de Clausius**

⁴En effet, l'entropie de la source varie de $-S_e$

Remarque 1. Pour une transformation réversible, on a donc $\Delta S = S_e = \frac{Q}{T_S}$. On aurait aussi pu utiliser l'Eq. 4.2, soit⁵

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T} = \int_i^f \frac{\delta Q}{T_S} = \frac{1}{T_S} \int_i^f \delta Q = \frac{Q}{T_S}$$

Remarque 2. Lors d'une transformation adiabatique, il n'y a pas de transfert thermique, donc pas d'entropie échangée, donc $\Delta S = S_c$.

4.4 Troisième principe

4.4.1 Systèmes normaux

Dans, l'Eq. 2.3, en définissant la température par

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,n},$$

nous admettons que l'entropie S est une fonction continue et dérivable de l'énergie interne U . Nous admettons de plus que cette température est **positive**. Pour de tels systèmes dits **normaux**, l'entropie est une fonction croissante de l'énergie interne.

Nous ne traiterons pas d'autres systèmes que les systèmes normaux dans ce cours.

4.4.2 Postulat de Nernst ou troisième principe

Toutes les expressions établies ne permettent de calculer que des variations $\Delta S = S_f - S_i$ de l'entropie. L'entropie est donc connue à une constante près.

On résout ce problème par un nouveau postulat, connu sous le nom de **troisième principe** :

Troisième principe.

L'entropie d'un système tend vers 0 lorsque la température tend vers 0, soit

$$T \rightarrow 0 \quad \Rightarrow \quad S \rightarrow 0.$$

Conclusion

On retiendra donc les différentes expressions de calcul de variations d'entropie

- dans le cas général,
- dans le cas réversible,
- dans le cas d'une transformation monotherme, pour la quelle nous avons trouvé que $\Delta S = S_e + S_c$, avec $S_e = \frac{Q}{T_S}$ et $S_c \geq 0$.

⁵Transformation réversible signifie que le système est à chaque instant en équilibre avec la source, soit $T = T_S$.

Chapitre 5

Du gaz parfait au gaz parfait réel

5.1 Description macroscopique du gaz parfait

5.1.1 Définitions

Le gaz parfait est le **modèle** le plus simple de description d'un gaz. Dans ce modèle, le gaz est constitué de particules **ponctuelles sans interaction** mutuelle.

Ce dernier point suppose donc que les particules sont suffisamment éloignées, donc ce modèle s'appliquera particulièrement aux milieux **dilués**.

L'air dans les conditions habituelles est un bon gaz parfait. Toute masse d'un gaz peut être considérée comme un gaz parfait, sous réserve qu'on lui permette de disposer d'un grand volume.

Un gaz parfait à l'équilibre est décrit par

- son nombre de moles n , ou son nombre de molécules N ,
- son volume V ,
- sa pression p (force par unité de surface exercée sur la paroi du récipient),
- sa température T (on peut montrer que la température est liée à l'énergie cinétique moyenne des molécules).

Lorsqu'on ne dispose que d'un seul type de molécule, on dit qu'il s'agit d'un **corps pur**. Sinon, il s'agit d'un **mélange**.

5.1.2 Equation d'état

On constate expérimentalement que les paramètres qui décrivent le gaz sont liés. Par exemple, pour n molécules à une certaine température T et une certaine pression p occupent toujours le même volume. On dit que ces paramètres sont liés par une **équation d'état** qui s'écrit sous la forme générale $f(p, V, n, T) = 0$.

Pour le modèle du gaz parfait, des expériences menées sur des gaz sous faible pression ont permis d'établir la célèbre équation d'état

$$pV = nRT, \tag{5.1}$$

où la constante des gaz parfaits R vaut $8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

5.1.3 Énergie interne, première loi de Joule

Énoncé

Le modèle du gaz parfait néglige les interactions entre molécules. L'énergie interne est donc la somme des énergies de chaque molécule, elle ne dépend pas des positions des molécules les unes par rapport aux autres.

Elle n'est donc pas sensible à une modification du volume ou de la pression du gaz. Par contre, nous verrons par la suite qu'elle dépend de la température du système.

Aussi, nous retiendrons la **première loi de Joule : L'énergie interne du gaz parfait ne dépend que de la température.**

En conséquence, les transformations isothermes du gaz parfait sont donc des transformations à énergie interne constante.¹

Expression analytique

Puisque l'énergie interne U ne dépend que de la température T , nous allons établir l'expression de la variation dU d'énergie interne d'un gaz parfait lorsque sa température varie d'une quantité infinitésimale dT .

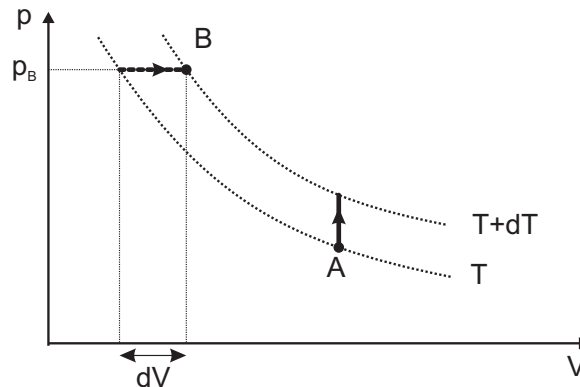


FIG. 5.1 – Une transformation d'un gaz parfait au cours de laquelle la température varie de la quantité dT . Les tracés en trait gras sont deux façons simples de passer d'une isotherme à une autre.

Considérons deux états A et B d'un gaz parfait, de températures T et $T+dT$, tels que représentés sur la Fig. 5.1.

Pour calculer la variation d'énergie interne, il suffit de considérer une transformation qui mène de l'isotherme T à l'isotherme $T+dT$. Le plus simple est ici de considérer le tracé vertical en trait gras, et nous aurons, d'après le premier principe

$$dU = U(T + dT) - U(T) = \delta Q + \delta W.$$

¹Cela ne signifie pas forcément que le système soit isolé. En effet, il suffit que le transfert thermique compense le travail.

Pour cette transformation isochore, il est clair que $\delta W = 0$ et on a simplement $\delta Q = C_v dT$, et donc $dU = C_v dT$.

Nous venons donc d'établir que la variation dU est simplement donnée, pour un gaz parfait, par

$$\boxed{dU = C_v dT} \quad (5.2)$$

On retient souvent ce résultat également sous le nom de **loi de Joule**.

Remarque. Bien que cette expression fasse appel à un coefficient C_v , elle est valable quelle que soit la transformation subie par le gaz parfait. Il suffit que le point A soit sur l'isotherme T et le point B sur l'isotherme $T + dT$.

5.1.4 Relations de Mayer

Pour calculer dU , on aurait également pu considérer la transformation représentée par le tracé horizontal sur la Fig. 5.1.

Dans ce cas, nous aurions écrit

$$dU = \delta Q + \delta W = C_p dT - p_B dV$$

Or, comme $pV = nRT$, le volume pour cette transformation est donné par

$$V = \frac{nRT}{p},$$

soit

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = \frac{nR}{p_B} dT,$$

ce qui donne finalement

$$dU = (C_p - nR) dT.$$

Comme d'autre part $dU = C_v dT$ d'après l'Eq. 5.2, nous obtenons la **relation de Mayer du gaz parfait** :

$$\boxed{C_p - C_v = nR.} \quad (5.3)$$

La version **molaire** ($n = 1$) de cette relation est

$$\boxed{c_p - c_v = R} \quad (5.4)$$

où c_p et c_v sont les capacités calorifiques molaires.

Il est courant de poser $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$. Connaissant γ , la relation de Mayer permet de calculer la valeur des capacités calorifiques :

$$C_v = nR \frac{1}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_p = nR \frac{\gamma}{\gamma - 1}$$

5.1.5 Deuxième loi de Joule

Lors d'une transformation au cours de laquelle la température varie de dT , la variation d'enthalpie est donnée par

$$dH = dU + p dV + V dp = C_v dT + p dV + V dp.$$

D'après l'équation d'état $pV = nRT$, nous pouvons écrire que $p = \frac{nRT}{V}$, soit

$$dp = \frac{nR}{V} dT - \frac{nRT}{V^2} dV,$$

d'où

$$dH = C_v dT + \frac{nRT}{V} dV + nR dT - \frac{nRT}{V} dV = C_v dT + nR dT,$$

soit finalement, d'après la relation de Mayer,

$$\boxed{dH = C_p dT} \quad (5.5)$$

5.1.6 Transformations adiabatiques réversibles, lois de Laplace

D'après la loi de Joule, le transfert thermique d'un gaz parfait peut être écrit comme

$$\delta Q = dU - \delta W = C_v dT + p dV,$$

soit à deux variables indépendantes

$$\delta Q = C_v dT + nRT \frac{dV}{V}.$$

La condition de transformation adiabatique impose que $\delta Q = 0$, soit

$$C_v dT + nRT \frac{dV}{V} = 0,$$

qui s'écrit encore en utilisant le fait que $C_p - C_v = nR$ comme

$$C_v dT + (C_p - C_v)T \frac{dV}{V} = 0,$$

soit, avec $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$,

$$dT + (\gamma - 1)T \frac{dV}{V} = 0$$

ou encore

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0.$$

Si γ ne dépend pas de la température, on reconnaît la différentielle de $TV^{\gamma-1}$. L'équation de l'adiabatique s'écrit donc

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

ou

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

ou encore

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

Ces trois relations constituent les **lois de Laplace**. On notera bien sûr que les trois constantes qui apparaissent dans ces trois relations ont des valeurs différentes.

Remarque. Les lois de Laplace ne sont valables que pour une transformation adiabatique **réversible** d'un gaz parfait.

5.1.7 Représentation de Clapeyron

Il est courant de représenter les états d'un système dans un diagramme de Clapeyron, pour lequel V est en abscisse et p en ordonnée. D'après l'équation d'état, à p et V fixé, la température est donc fixée pour un système fermé. Même si elle n'apparaît pas, une température est donc associée à chaque point du diagramme.

En outre, lorsque ce système subit une transformation réversible telle que son volume et sa pression sont définis pendant la transformation, il est possible de représenter la transformation par une courbe dans le plan (V, p) .

Si la température T_0 du système est constante pendant la transformation, l'équation d'état

$$pV = nRT_0$$

nous indique que c'est le produit pV qui est constant. Dans un diagramme de Clapeyron nous aurons donc à tracer la pression

$$p = \frac{nRT_0}{V} = \frac{\text{Cte}}{V}.$$

Les transformations isothermes suivent donc des tracés hyperboliques, appelés isothermes, telles que celles représentées sur la Fig. 5.2.

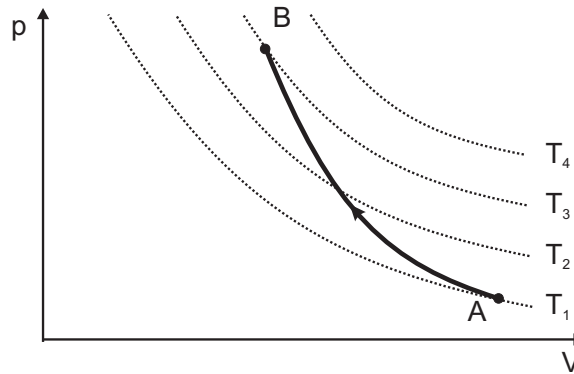


FIG. 5.2 – Diagramme de Clapeyron montrant les isothermes d'un gaz parfait pour quatre températures, avec $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$. La transformation $A \rightarrow B$ est adiabatique réversible, au cours de laquelle il apparaît clairement que la température du système augmente.

A noter que plus la température est élevée, plus l'isotherme est éloignée de l'origine.

Quant aux transformations adiabatiques réversibles, la loi de Laplace

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

nous indique que $p \propto \frac{1}{V^\gamma}$, avec $\gamma > 1$. La transformation est donc décrite par une courbe décroissante concave plus pentue que les isothermes, comme illustré sur la Fig. 5.2. Il apparaît clairement que la température n'est pas constante dans ce type de transformation.

5.2 Théorie cinétique du gaz parfait monoatomique

Nous donnons dans cette partie une description microscopique du gaz parfait. On considère un gaz parfait occupant un volume V . Le nombre de molécules constituant le gaz est N . Le nombre de molécules par unité de volume² est donc $\frac{N}{V}$.

5.2.1 Hypothèses

Nous nous intéressons ici au gaz parfait monoatomique. Ce modèle est défini de la façon suivante :

- Le gaz est **monoatomique** : Les molécules sont réduites à de simples atomes³.
- Les atomes sont **ponctuels**.
- Les interactions entre atomes sont limitées aux chocs entre atomes, supposés **élastiques**. L'énergie cinétique du système est donc conservée à la suite d'un choc.
- A l'équilibre, les composantes des vecteurs position et vitesse sont indépendantes et aléatoirement distribuées. Le système est dit **homogène** et **isotrope**.

5.2.2 Energie cinétique moyenne par atome

L'énergie cinétique de chaque atome i , de masse m , est donnée par

$$e_{i,\text{cin}} = \frac{1}{2}mv_i^2,$$

où v_i est la vitesse de l'atome i . Pour un ensemble de N atomes, l'**énergie cinétique moyenne** par atome sera

$$\langle e_{\text{cin}} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N e_{i,\text{cin}} = \frac{1}{2}m \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2$$

soit

$$\boxed{\langle e_{\text{cin}} \rangle = \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle} \quad (5.6)$$

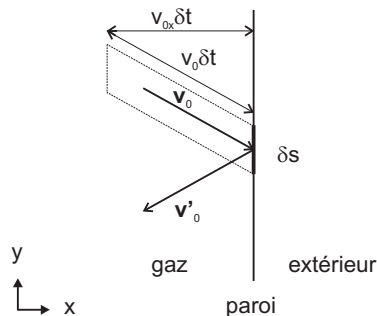


FIG. 5.3 – Choc élastique d'un atome avec une paroi.

5.2.3 Force exercée sur la paroi

Choc d'un atome

Considérons le rebond élastique d'un atome qui arrive avec une vitesse \vec{v}_0 contre un élément de surface δs de la paroi, et repart avec une vitesse \vec{v}'_0 , comme illustré sur la Fig. 5.3 L'hypothèse du choc élastique nous impose que $v'_{0y} = v_{0y}$ et que $v'_{0x} = -v_{0x}$. La variation de la quantité de mouvement de l'atome s'écrit donc

$$\delta \vec{p}_0 = m(\vec{v}'_0 - \vec{v}_0) = -2mv_{0x}\vec{u}_x$$

Comme le choc est élastique, la quantité de mouvement se conserve et la quantité de mouvement de la paroi varie de

$$-\delta \vec{p}_0 = 2mv_{0x}\vec{u}_x.$$

La force \vec{F} exercée sur la paroi par ce choc pendant la durée δt est donc

$$\delta \vec{F}_0 = \frac{-\delta \vec{p}_0}{\delta t} = \frac{2mv_{0x}}{\delta t}\vec{u}_x,$$

soit une pression⁴

$$\delta p_0 = \frac{2mv_{0x}}{\delta s \delta t}$$

Chocs des atomes possédant la vitesse \vec{v}_0

Intéressons nous maintenant à tous les atomes qui possèdent une vitesse \vec{v}_0 . Ceux qui percuteront la surface δs pendant la durée δt doivent forcément se trouver dans le cylindre (cf. Fig. 5.3) de section δs , et de génératrice selon $\vec{v}_0 \delta t$, dont le volume V_0 est donné par

$$V_0 = \delta s v_{0x} \delta t$$

²Dans certains ouvrages, cette quantité est notée n . Nous n'utiliserons pas cette notation, pour éviter la confusion avec le nombre de moles n .

³C'est le cas de l'argon ou de l'hélium. Notons que la plupart des gaz qui nous entourent sont polyatomiques (dioxydène, diazote, etc.)

⁴Attention à ne pas confondre la pression p_0 avec la quantité de mouvement \vec{p}_0 .

Soit n_0 le nombre d'atomes par unité de volume qui possèdent la vitesse \vec{v}_0 , la pression p_0 due aux atomes à la vitesse \vec{v}_0 est donc

$$p_0 = n_0 V_0 \delta p_0 = n_0 \delta s v_{0x} \delta t \frac{2m v_{0x}}{\delta s \delta t} = 2n_0 m v_{0x}^2 \quad (5.7)$$

Chocs de toutes les molécules du gaz

Nous avons $\frac{N}{V}$ atomes par unité de volume. A chaque instant, les vitesses sont réparties de façon isotrope ; le nombre d'atomes par unité de volume qui vont percuter la paroi est donc $\frac{N}{2V}$. En **moyenne**, la pression appliquée sur la paroi est donc obtenue à partir de l'Eq. 5.7 en faisant intervenir ce nombre d'atomes et la moyenne de la valeur v_x^2 , soit

$$p = 2 \frac{N}{2V} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{N}{V} m \langle v_x^2 \rangle$$

L'hypothèse d'isotropie des vitesses nous indique que $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$, soit

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle.$$

Finalement, nous pouvons donc écrire la pression p comme

$$\boxed{p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle} \quad (5.8)$$

Nous voyons donc que la pression exercée dépend du carré des vitesses des atomes, ainsi que de la densité particulaire.

5.2.4 Equation d'état, température, énergie interne

Reprenons l'équation d'état (établie expérimentalement)

$$pV = nRT.$$

Si nous remplaçons p par son expression de l'Eq. 5.8, et en utilisant le résultat de l'Eq. 5.6, il vient

$$pV = \frac{1}{3} N m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} N \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} N \langle e_{\text{cin}} \rangle = nRT.$$

Nous voyons donc que

$$\langle e_{\text{cin}} \rangle = \frac{3}{2} \frac{n}{N} RT = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T$$

or $\frac{R}{N} = k_B$ est la constante de Boltzmann et vaut $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$. Nous avons donc

$$\boxed{\langle e_{\text{cin}} \rangle = \frac{3}{2} k_B T} \quad (5.9)$$

Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique, seule l'énergie cinétique des atomes contribue à l'énergie interne. Nous avons donc $U = N\langle e_{\text{cin}} \rangle = \frac{3}{2}Nk_{\text{B}}T$, soit

$$\boxed{U = \frac{3}{2}nRT} \quad (5.10)$$

D'après la première loi de Joule (Eq. 5.2), cela nous indique que

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}nR,$$

et d'après la relation de Mayer (Eq. 5.4),

$$C_p = C_v + nR = \frac{5}{2}nR,$$

ou encore

$$\gamma = \frac{5}{3}.$$

5.2.5 Conclusion

On retiendra donc que

- La pression est une grandeur macroscopique reliée aux chocs des particules.
- La température est une grandeur macroscopique liée à l'énergie cinétique moyenne des atomes. Elle mesure donc l'agitation thermique. ($\langle e_{\text{cin}} \rangle = \frac{3}{2}k_{\text{B}}T$)
- Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique, l'énergie interne est simplement donnée par $U = \frac{3}{2}nRT$, soit $\gamma = \frac{5}{3}$.

Remarque. Dans le cas courant d'un gaz diatomique, le calcul énergétique est plus compliqué car fait intervenir la liaison entre les atomes. On montre que $U = \frac{5}{2}nRT$, soit $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$.

5.3 Mélanges de gaz parfaits

5.3.1 Définitions

Un **mélange** de gaz parfaits est un mélange de molécules différentes supposées sans interactions. Cela constitue donc un gaz parfait.

On définit la **fraction molaire** x_i de chaque gaz i comme le rapport

$$x_i = \frac{n_i}{n},$$

avec $n = \sum n_i$ le nombre total de moles.

Un mélange de gaz parfait étant un gaz parfait, nous pouvons écrire

$$pV = nRT.$$

En multipliant par la fraction molaire x_i , on obtient $x_i pV = n_i RT$. La grandeur $x_i p$ est notée p_i et est appelée **pression partielle**, et l'on a

$$p_i V = n_i RT,$$

la pression partielle est donc la pression qu'aurait **fictivement** le gaz si ses n_i moles occupaient **tout** le volume V .

5.3.2 Energie interne d'un mélange

En général, les parties d'un mélange ne forment pas des sous-systèmes disjoints. Il n'est donc pas possible d'exploiter **directement** les propriétés d'extensivité de l'énergie interne.

En revanche, pour un mélange de gaz parfaits, la situation est beaucoup plus simple, car l'énergie interne est constituée uniquement de l'énergie cinétique de ses molécules.

En conséquence, nous aurons

$$U(T) = \sum_i U_i(T),$$

où $U_i(T)$ est l'énergie interne du gaz i dans l'état **fictif** où il occuperait **seul** le volume total V .

5.3.3 Entropie de mélange

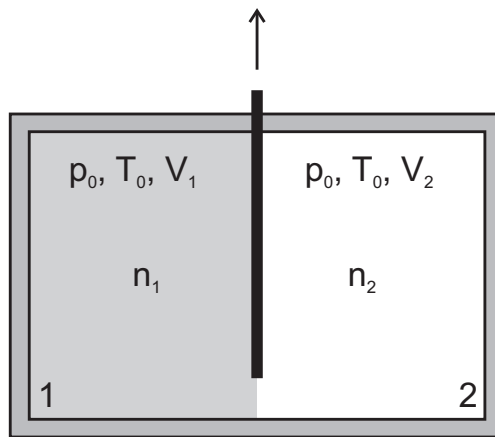


FIG. 5.4 – Mélange de n_1 moles de gaz parfait du compartiment 1 avec n_2 moles de gaz parfait différent du compartiment 2.

On considère la variation d'entropie obtenue en ôtant la paroi qui sépare n_1 moles de gaz parfait du compartiment 1 de n_2 moles de gaz parfait différent du compartiment 2, comme illustré sur la Fig. 5.4. Les températures et pressions des deux compartiments sont supposées identiques. Comme dans le cas de la détente de Joule, la paroi externe du récipient est supposée adiabatique.

Nous avons donc

$$\Delta U_{\text{tot}} = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$$

L'énergie interne du système total ne variant pas, s'agissant d'un gaz parfait, cela signifie que sa température ne varie pas (1e loi de Joule).

Aussi, comme les températures initiales et finales sont identiques, nous connaissons l'état initial et l'état final du système. Nous pouvons donc utiliser l'identité thermodynamique pour calculer la variation d'entropie de chaque gaz, en supposant, par exemple que la transformation est isotherme⁵. Nous avons donc

$$dS_1 = \frac{1}{T_0} dU + \frac{p}{T_0} dV = C_v \frac{dT}{T_0} + \frac{p}{T_0} dV = \frac{p}{T_0} dV,$$

et donc

$$\Delta S_1 = \frac{1}{T_0} \int_{V_1}^{V_1+V_2} p dV = n_1 R \int_{V_1}^{V_1+V_2} \frac{dV}{V} = n_1 R \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right)$$

et une expression équivalente pour ΔS_2 . On a donc finalement

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = n_1 R \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_1} \right) + n_2 R \ln \left(\frac{V_1 + V_2}{V_2} \right). \quad (5.11)$$

Nous pouvons vérifier que $\Delta S_{\text{tot}} > 0$, ce qui montre que la transformation est irréversible.

Remarque. Paradoxe de Gibbs. Si l'on applique le résultat de l'Eq. 5.11 à deux gaz identiques avec $n_1 = n_2 = n$ et $V_1 = V_2 = V$, on obtient

$$\Delta S_{\text{tot}} = 2nR \ln 2,$$

ce qui constitue un paradoxe. En effet, les deux gaz étant identiques, le fait d'ôter la paroi ne change rien, donc l'entropie ne devrait pas varier, car cette transformation est réversible. En réalité, la validité du calcul, et donc celle de l'Eq. 5.11 reposent sur la discernabilité des deux types de molécules. Ceci est évidemment impossible dans le cas de deux gaz identiques.

5.4 Gaz réel de Van der Waals

Nous avons considéré jusqu'à présent uniquement le cas du gaz parfait, pour lequel les interactions entre molécules ont été négligées.

Ce modèle d'apparence simpliste donne de très bons résultats expérimentaux lorsque le gaz étudié est très dilué, ou lorsque sa température est relativement élevée. C'est le cas pour l'air dans les conditions standard.

Le **modèle du gaz réel de Van der Waals** est un perfectionnement du modèle du gaz parfait, basé sur des considérations semi-empiriques (ou phénoménologiques).

⁵Le calcul ne dépend pas du chemin suivi, mais il faut tout de même qu'état initial et final soient des états de même température. L'isotherme est donc la façon la plus simple de procéder.

5.4.1 Potentiel d'interaction entre molécules

Dans un gaz réel, les molécules interagissent entre elles. On distingue deux régimes d'interaction en fonction de la distance r intermoléculaire :

- à courte distance ($r < r_0$), avec r_0 de l'ordre de la taille des molécules, des forces très répulsives s'opposent à l'interpénétration des molécules,
- à grand distance ($r > r_0$), des interactions attractives rapidement décroissantes avec la distance de type dipôle-dipôle dominant (forces d'attraction de Van der Waals).

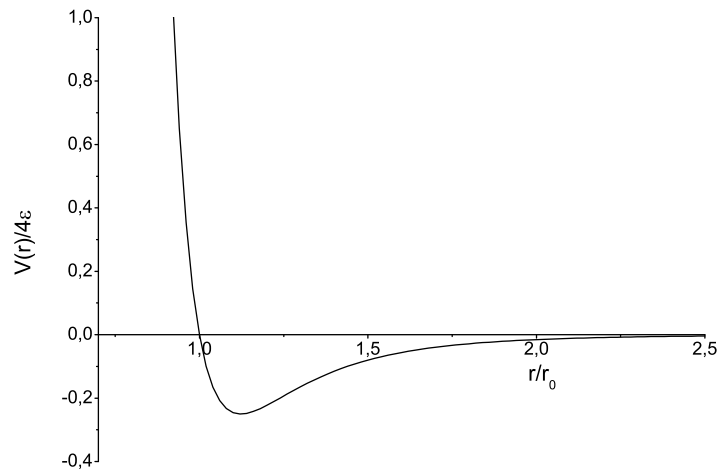


FIG. 5.5 – Potentiel de Lennard-Jones. Le minimum de potentiel est obtenu pour $r = 2^{1/6}r_0$.

La représentation semi-empirique la plus utilisée est le **potentiel de Lennard-Jones**, donné par

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

et illustré sur la Fig. 5.5.

5.4.2 Equation de Van der Waals

Les réseaux d'isothermes que l'on obtient expérimentalement diffèrent des simples hyperboles caractéristiques du gaz parfait. Il est cependant possible de donner une équation d'état de la forme $f(p, V, T) = 0$ valable de façon approchée, dans des domaines limités de pression et de température.

Pour prendre en compte les caractéristiques du potentiel de Lennard-Jones, on introduit les notions de covolume et de pression interne.

Covolume

Pour le gaz parfait, nous avons $pV = nRT$. Lorsque la pression tend vers l'infini, le volume $V = \frac{nRT}{p}$ tend vers 0. Dans le gaz réel, la répulsion à courte distance va entrer en jeu, si bien que ce volume tendra vers $nv_0 = b$, où n est le nombre de moles, v_0 le volume propre de chaque mole. La quantité nb est appelée **covolume** et représente le volume rendu inaccessible par la présence des n moles de gaz.

Nous pouvons donc écrire le volume comme

$$V = \frac{nRT}{p} + nb,$$

et l'équation d'état devient (provisoirement)

$$p(V - nb) = nRT.$$

Pression interne

Nous avons vu que les atomes de gaz sont attirés par les autres atomes qui les entourent. On peut distinguer deux situations, illustrées sur la Fig. ?? :

- Les atomes qui se trouvent au milieu du gaz sont attirés dans toutes les directions, en raison de l'hypothèse d'homogénéité. La résultante des forces d'attraction sur chaque atome est nulle ;
- Par contre, les atomes qui se trouvent à proximité des parois subissent une attraction dissymétrique, dirigée vers l'intérieur du gaz.

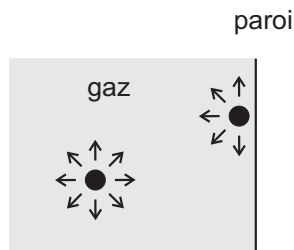


FIG. 5.6 – Illustration de la notion de pression interne. Les particules à proximité des parois sont attirées vers l'intérieur du gaz, ce qui diminue la pression contre les parois.

Cet effet va dans le sens d'une diminution de la pression contre les parois par rapport au cas du gaz parfait. On écrit donc que

$$p_{GP} - p_{GR} = \pi$$

où la quantité π est appelée **pression interne** et est de la forme $a\frac{n^2}{V^2}$.

Ainsi on obtient l'équation dite de Van der Waals de la forme

$$\boxed{\left(p + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT} \quad (5.12)$$

L'écriture de l'Eq. 5.12 sous la forme

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2}, \quad (5.13)$$

permet de mieux comprendre le rôle joué par chaque effet. Le dénominateur traduit la diminution de volume disponible qui aboutit à une augmentation de la pression. Le second terme traduit la diminution de la pression due à l'attraction entre molécules.

5.4.3 Isothermes de Van der Waals

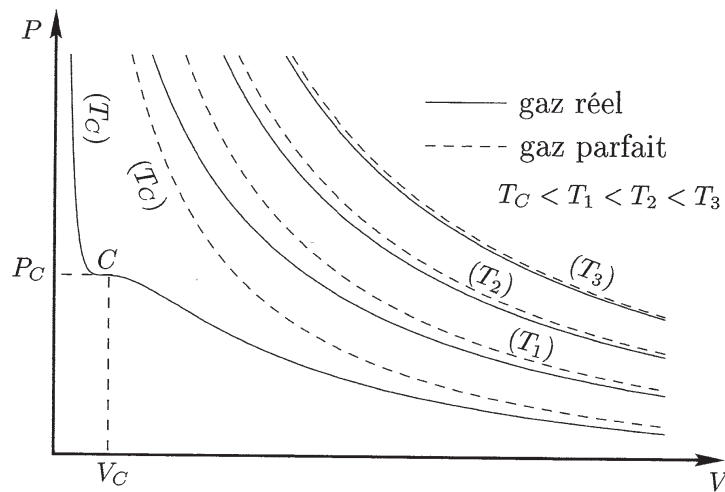


FIG. 5.7 – Isothermes du gaz parfait et du gaz de Van der Waals représentées dans un diagramme de Clapeyron. D'après [?]

Comme nous l'avons fait pour le gaz parfait, nous pouvons tracer le réseau d'isothermes du gaz de Van der Waals dans un diagramme de Clapeyron, comme illustré sur la Fig. 5.7.

Il existe une température critique T_c pour laquelle l'isotherme présente un point d'inflexion :

- Pour $T > T_c$, à chaque valeur de la pression correspond une seule valeur de volume ;
- Pour $T < T_c$, à chaque valeur de la pression correspondent trois valeurs possibles de volume (non représenté sur la figure).

Ce dernier comportement est lié aux changements d'états et fait intervenir des états dits métastables. Retenir qu'en général, on observe expérimentalement des paliers de liquéfaction (à pression constante). Ces cas seront traités dans le chapitre sur les changements d'états.

La **température critique** T_c , ainsi que les coordonnées (p_c, V_c) du point

d'inflexion sont obtenus pour les conditions⁶

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0$$

Pour $n = 1$, l'Eq. 5.13 s'écrit

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2},$$

ces conditions s'écrivent

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0,$$

soit

$$\frac{RT_c}{(V_c-b)^2} = \frac{2a}{V_c^3} \quad \text{et} \quad \frac{RT_c}{(V_c-b)^3} = \frac{3a}{V_c^4}.$$

En divisant membre à membre ces deux égalités, on obtient

$$V_c = 3b, \quad T_c = \frac{8a}{27bR}, \quad p_c = \frac{a}{27b^2}.$$

Réciproquement, à partir de mesures de (p_c, V_c, T_c) , on peut déterminer les valeurs des coefficients à injecter dans l'équation de Van der Waals

$$a = 3p_c V_c^2, \quad b = \frac{V_c}{3}, \quad R = \frac{8p_c V_c}{3T_c}. \quad (5.14)$$

Remarque. Nous voyons que la dernière relation doit toujours donner R quels que soient (p_c, V_c, T_c) . Dans la pratique, on définit la quantité $Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c}$, et on doit trouver

$$Z_c = \frac{3}{8}.$$

C'est rarement le cas, et la différence permet de juger de la validité du modèle de Van der Waals. Le Tab. 5.1 donne quelques valeurs de $1/Z_c$ pour quelques gaz usuels.

5.5 Application aux détente

5.5.1 Détente de Joule

La détente de Joule⁷ a déjà été traitée en travaux dirigés. Nous avons obtenu le résultat qu'elle se fait à **énergie interne constante**, et ce **quelle que soit la nature du gaz**.

Dans le cas d'un gaz parfait, $\Delta U = 0$ impliquait $\Delta T = 0$.

⁶Il faut en effet que la dérivée s'annule, et que cette dérivée passe par un extremum.

⁷appelée aussi parfois **détente de Joule-Gay Lussac**.

TAB. 5.1 – Valeurs du rapport $1/Z_c$ pour quelques gaz usuels.

Gaz	$\frac{RT_c}{p_c V_c}$
Modèle de Van der Waals	2,67
Hg	1,10
H ₂	3,29
He	3,33
CO	3,40
CO ₂	3,63
H ₂ O	4,35

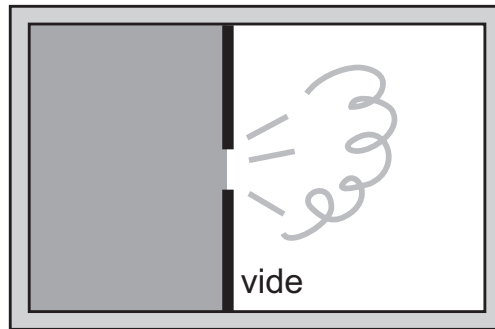


FIG. 5.8 – Détente de Joule.

Dans le cas d'un gaz de Van der Waals, dans le cas où C_v ne dépend pas de la température, la condition $\Delta U = 0$ implique que

$$C_v(T_2 - T_1) - an^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right) = 0,$$

soit

$$T_2 - T_1 = \frac{an^2 \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)}{C_v} < 0$$

car $C_v > 0$, $a > 0$, et $V_2 > V_1$ (détente).

Nous voyons donc que la détente de Joule permet un **refroidissement**. On peut de cette façon atteindre de très basses températures. Le processus est limité par l'enceinte qui, lorsqu'elle se refroidit, fournit de l'énergie au gaz et limite ainsi son refroidissement.

Pour cette raison, les refroidissements plus exigeants utilisent la ...

5.5.2 Détente de Joule-Thomson

Cette détente, également appelée détente de Joule-Kelvin⁸, sera traitée en travaux dirigés. On montrera

⁸Thomson a été anobli et a pris le nom de Kelvin.

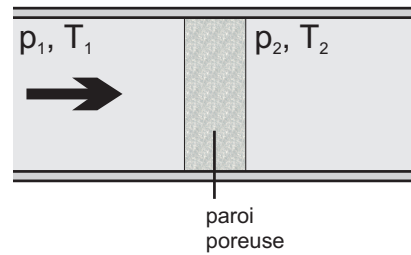


FIG. 5.9 – Détente de Joule-Thomson. Le tuyau est calorifugé, les deux parties sont séparées par une paroi est poreuse.

- que cette transformation est isenthalpique,
- que la variation dT de température du gaz est reliée à la différence de pression dp par

$$\frac{dT}{dp} = \frac{V(T\alpha - 1)}{C_p}$$

On pourra donc obtenir un refroidissement pour $T > T_i = 1/\alpha$.

Cette détente est utilisé dans de nombreux dispositifs réfrigérants.

Conclusion

On retiendra que

- que gaz parfait et gaz réel sont des modèles ;
- que l'énergie interne et l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépendent que de la température ; que les capacités calorifiques sont liées par la relation de Mayer ;
- dans le modèle microscopique du gaz parfait, la pression est une manifestation des chocs des molécules contre les parois, et la température est une mesure de l'énergie cinétique moyenne d'une particule,
- que le modèle de gaz de Van der Waals repose sur des hypothèses de covolume et de pression interne,
- qu'il existe encore d'autres modèles, plus élaborées.

Chapitre 6

Machines thermiques

6.1 Introduction ou comment fabriquer un moteur rudimentaire

Imaginons que nous souhaitons fabriquer un moteur. La seule façon que nous avons vu de produire un travail nécessite que le volume du système varie. Nous pouvons par exemple utiliser la dilatation d'un corps.

Nous pouvons donc imaginer mettre un barreau métallique au contact d'un système chaud pour qu'il se dilate, comme illustré sur la Fig. 6.1. A ce stade, le mouvement s'arrête. On peut alors mettre le barreau au contact d'une source froide pour qu'il se recontracte.

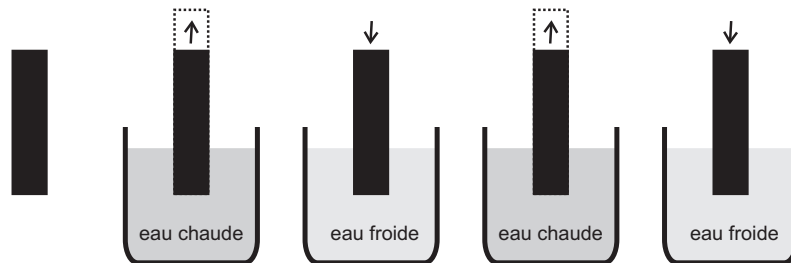


FIG. 6.1 – Un moteur thermique rudimentaire.

En continuant ainsi de suite, on peut générer un mouvement de va et vient qui pourra être converti en mouvement circulaire ou rectiligne par une mécanique adéquate.

Cet exemple introductif nous amène deux remarques :

1. le processus doit être répété,
2. un seule source de chaleur ne suffit manifestement pas.

Dans la suite de ce chapitre, nous allons voir comment les concepts vus jusqu'à présent vont nous permettre de faire des prédictions très générales sur le fonctionnement des moteurs.

Il est remarquable que cette démarche, menée initialement par Sadi Carnot au XIXe siècle de façon formelle permettra d'établir des règles générales qui

s'appliquent même à des machines dont Carnot ne pouvait prévoir l'existence (turboréacteur, réfrigérateur, pompe à chaleur).

6.2 Cycle thermodynamique

6.2.1 Cycles et fonction d'états

On appelle **cycle** une transformation thermodynamique telle que les états initiaux et finaux sont confondus.

En conséquence, en fin de cycle complet, les fonctions d'état reprennent leurs valeurs initiales, soit

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 \quad \text{et} \quad \Delta S_{\text{cycle}} = 0.$$

Ces relations sont valables quel que soit le type de transformation. La seule condition est la nature cyclique. Dans le cas où les variables du système sont définies pendant la transformation, ces relations peuvent en outre être écrites sous la forme

$$\Delta U_{\text{cycle}} = \oint dU = 0 \quad \text{et} \quad \Delta S_{\text{cycle}} = \oint dS = 0,$$

où le symbole d'intégration \oint indique que l'intégration se fait le long d'une courbe fermée (intégrale curviligne).

6.2.2 Représentation

Si p et V sont définis pendant la transformation, celle-ci peut être représentée dans un diagramme de Clapeyron (p, V), ou dans un diagramme (T, S). Il s'agit alors d'une courbe fermée, comme illustré sur la Fig. 6.2.

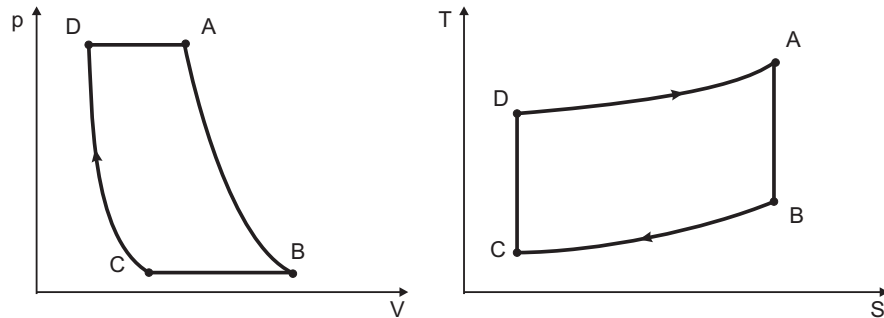


FIG. 6.2 – Représentation d'une transformation cyclique dans les systèmes (p, V) et (T, S). Dans cet exemple, le cycle est moteur ($W_{\text{cycle}} < 0$).

Comme nous l'avons vu en TD, le travail échangé lors d'une transformation réversible¹ est relié à une aire de la courbe (p, V). Dans le cas de la Fig. 6.2

¹Cette condition est indispensable car il faut pouvoir écrire que $W = - \int p dV$ et non seulement $- \int p_{\text{ext}} dV$.

(gauche), tel que le cycle est orienté, nous pouvons écrire que

$$W_{\text{cycle}} = - \oint p \, dV = - \int_{BCD} p \, dV - \int_{DAB} p \, dV = -\mathcal{A}_{BCD} + \mathcal{A}_{DAB},$$

où \mathcal{A}_{BCD} désigne l'aire (positive) sous la courbe BCD . Dans le cas présent, il est clair que $\mathcal{A}_{BCD} > \mathcal{A}_{DAB}$, soit $W_{\text{cycle}} < 0$.

Dans le plan (T, S) , puisque les transformations du cycle sont supposées réversibles, nous avons aussi

$$Q_{\text{cycle}} = \oint T \, dS = \int_{BCD} T \, dS - \int_{DAB} T \, dS = \mathcal{A}_{BCD} - \mathcal{A}_{DAB} > 0,$$

Or, d'après le premier principe, $\Delta U_{\text{cycle}} = Q_{\text{cycle}} + W_{\text{cycle}} = 0$, donc

$$W_{\text{cycle}} = -Q_{\text{cycle}} < 0.$$

Le travail échangé au cours d'un cycle réversible W_{cycle} est donc représenté par l'aire contenue dans la courbe fermée du cycle, que ce soit dans un diagramme (p, V) ou (T, S) . Pour le signe de W_{cycle} , on retiendra que

- $W_{\text{cycle}} > 0$ si le cycle se produit dans le sens inverse des aiguilles d'une montre. Le système **reçoit** du travail. On parle de **cycle récepteur** ;
- $W_{\text{cycle}} < 0$ si le cycle se produit dans le sens des aiguilles d'une montre. Le système **fournit** du travail. On parle de **cycle moteur**.

6.3 D'autres énoncés du deuxième principe

6.3.1 Conventions de représentation

Une machine thermique est en général constituée d'un système thermodynamique (air, fluide), qui parcourt un cycle. Au cours de ce cycle, le système peut échanger

- du travail avec un système mécanique,
- de l'énergie par voie thermique avec une ou deux sources. On parle alors respectivement de machine **monotherme** ou **ditherme**.

On représente généralement la machine thermique au moyen d'un schéma tel que celui de la Fig. 6.3 (cas d'une machine ditherme). On prend généralement l'habitude de placer la source chaude à T_C plus haut que la source froide à $T_F < T_C$. Nous verrons l'intérêt de cette convention en § 6.4.4.

Comme toujours, les grandeurs Q_F , Q_C et W sont positives quand l'énergie est reçue par le système, négatives sinon.

Définition. On appelle **efficacité thermodynamique** η d'un cycle le rapport de l'énergie utile (ou valorisable) sur l'énergie coûteuse, qu'il a fallu fournir.

$$\eta = \left| \frac{\text{Energie utile}}{\text{Energie coûteuse}} \right|$$

Nous éviterons de parler de **rendement** car il apparaîtra que cette quantité peut être supérieure à un.

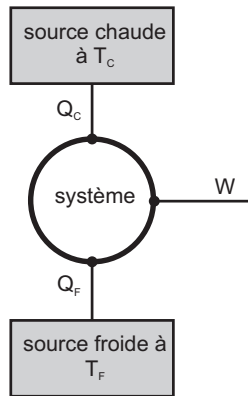


FIG. 6.3 – Représentation schématique d'une machine ditherme.

6.3.2 Bilans énergétique et entropique

Bilan énergétique

Au cours d'un cycle, avec ces notations, nous pourrions toujours écrire que

$$\Delta U = Q_F + Q_C + W = 0 \quad (6.1)$$

Bilan entropique

L'expression

$$\Delta S = \frac{Q}{T_S} + S_e + S_c,$$

avec $S_c \geq 0$, vue § 4.3.3 (p. 36), devient, pour un cycle et pour deux sources,

$$0 = \Delta S = \frac{Q_F}{T_F} + \frac{Q_C}{T_C} + S_c,$$

avec $S_c \geq 0$, que l'on retient traditionnellement sous la forme d'une inégalité

$$\frac{Q_F}{T_F} + \frac{Q_C}{T_C} \leq 0 \quad (6.2)$$

Diagramme de Raveau

Pour discuter des différents cas possibles, on peut tracer un diagramme de Raveau. Il s'agit de déterminer les points de fonctionnement dans la plan (Q_F, Q_C) , comme illustré sur la Fig. 6.4.

Le bilan énergétique 6.1 s'écrit

$$Q_C = -Q_F - W,$$

les valeurs permises pour Q_C et Q_F sont donc sur une droite de pente -1 et d'ordonnée à l'origine $-W$.

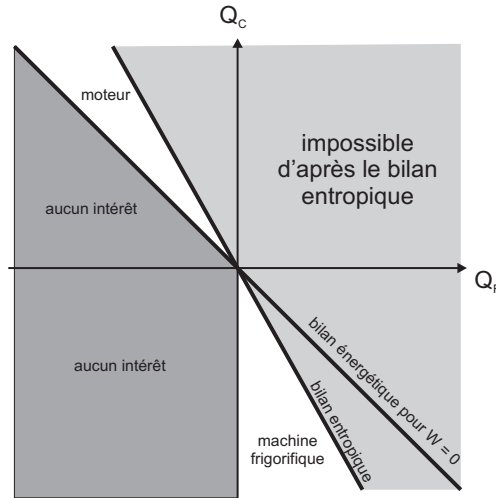


FIG. 6.4 – Diagramme de Raveau.

Le bilan entropique 6.2 s'écrit

$$Q_C \leq -\frac{T_C}{T_F} Q_F,$$

les couples (Q_F, Q_C) appartiennent donc au demi-plan situé sous la droite passant par l'origine de pente $-\frac{T_C}{T_F} < -1$.

Dans ce diagramme, les points de fonctionnement possibles sont obtenus en éliminant la région interdite, en faisant varier la valeur de W et donc l'ordonnée à l'origine de la courbe de bilan énergétique.

- Si on souhaite un fonctionnement en moteur, soit $W < 0$, il faut que l'ordonnée à l'origine $-W$ soit positive, soit la région de fonctionnement indiquée “moteur” sur la Fig. 6.4.
- Un autre fonctionnement utile est celui pour lequel on prélève de l'énergie par voie thermique à une source chaude ($Q_C > 0$) pour la fournir à une source froide, soit la région indiquée “machine frigorifique”. Il apparaît que nécessairement $W > 0$.
- La région $Q_F < 0$ et $Q_C > 0$, qui nécessiterait l'apport de travail ne présente pas d'intérêt pratique, car cette forme de transfert thermique existe spontanément. Il en est de même de la région $Q_F < 0$ et $Q_C < 0$, qui autorise un transfert thermique à deux sources, à partir du travail.

6.3.3 Énoncé de Clausius

Considérons un machine thermodynamique ditherme avec $W = 0$, telle que celle représentée sur la Fig. 6.5.

Les Eqs. 6.1 et 6.2 donnent

$$Q_F + Q_C = 0 \quad \text{soit} \quad Q_F = -Q_C$$

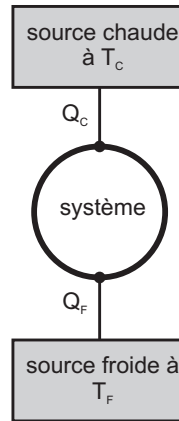


FIG. 6.5 – Représentation schématique d’une machine ditherme sans échange de travail W .

et

$$\frac{Q_F}{T_F} + \frac{Q_C}{T_C} \leq 0$$

soit

$$Q_F \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C} \right) \leq 0$$

Cette relation impose que si $T_C > T_F$, alors $Q_F \leq 0$, ce qui constitue un énoncé du deuxième principe par Clausius.

Énoncé de Clausius. “Aucun système thermodynamique cyclique ne peut réaliser **spontanément** un transfert thermique d’une source froide à une source chaude.”

6.3.4 Machine monotherme, énoncé de Kelvin

Considérons le cas d’une machine monotherme, telle que celle schématisée sur la Fig. 6.6.

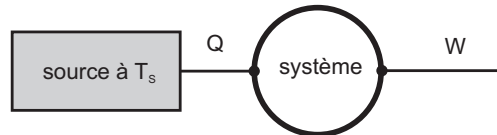


FIG. 6.6 – Représentation schématique d’une machine monotherme.

Les Eqs. 6.1 et 6.2 donnent

$$Q + W = 0 \quad \text{et} \quad \frac{Q}{T_S} \leq 0.$$

Comme $T_S > 0$, cela implique que $Q \leq 0$ d’où $W \geq 0$. Nous voyons donc que système doit forcément recevoir du travail. Une telle machine ne peut fournir

du travail. Ce résultat constitue un énoncé historique du deuxième principe par Kelvin :

Énoncé de Kelvin. “Il n'existe pas de moteur cyclique monotherme.”

6.4 Cycle de Carnot

6.4.1 Moteur ditherme

Nous nous intéressons au cas d'une machine thermique ditherme fonctionnant comme un moteur, c'est à dire fournissant du travail, soit

$$W < 0.$$

Un moteur ditherme est illustré sur la Fig. 6.7.

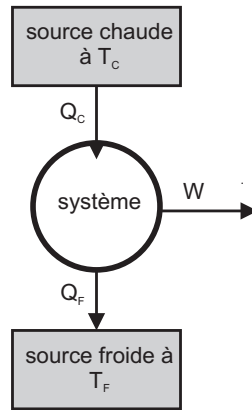


FIG. 6.7 – Représentation schématique d'un moteur ditherme.

L'Eq. 6.1 donne

$$Q_F + Q_C + W = 0 \quad \text{soit} \quad Q_F = -Q_C - W.$$

et l'Eq. 6.2 donne

$$\frac{Q_F}{T_F} + \frac{Q_C}{T_C} \leq 0 \quad \text{soit} \quad \frac{-Q_C - W}{T_F} + \frac{Q_C}{T_C} \leq 0,$$

qui s'écrit encore

$$-\frac{W}{T_F} \leq Q_C \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C} \right), \quad (6.3)$$

que l'on peut encore écrire (en notant que $-W$ est une quantité positive)

$$\frac{1}{T_F} \leq -\frac{Q_C}{W} \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C} \right).$$

Comme les températures sont des quantités positives et $T_F < T_C$, cette dernière relation impose que $Q_C > 0$. D'après le diagramme de Raveau de la Fig. 6.4, nous voyons que nécessairement $Q_F < 0$.

Nous voyons donc que le système est capable de fournir du travail en prélevant de l'énergie par voie thermique à la source chaude et en la cédant à la source froide. Les flèches sur la Fig. 6.7 illustrent le sens de transfert de l'énergie.

Dans la pratique,

- le système est en général un fluide, par exemple de l'air,
- l'énergie Q_C est en général fourni par la combustion d'un carburant,
- la source froide est constituée par l'atmosphère.

Pour calculer l'efficacité de ce moteur ditherme, nous notons que l'énergie utile est le travail W , alors que l'énergie dépensée est le transfert thermique fourni Q_C . En effet, la source froide constituée par l'atmosphère est gratuite. Pour avoir une efficacité positive, nous écrivons donc

$$\eta = -\frac{W}{Q_C}.$$

D'après l'Eq. 6.3, nous avons

$$\eta \leq 1 - \frac{T_F}{T_C} = \eta_C$$

L'égalité maximale est obtenue lorsque l'inégalité devient égalité, c'est à dire lorsque les transformations sont réversibles. On a alors l'efficacité maximale, dite **efficacité de Carnot** et notée η_C .

Nous venons d'établir le...

Théorème de Carnot. L'efficacité d'un moteur ditherme cyclique réel est inférieure à l'efficacité η_C d'un moteur ditherme cyclique **réversible**. L'efficacité η_C ne dépend pas du système thermodynamique considéré, mais uniquement des températures des sources froides et chaudes. Le cycle correspondant est appelé...

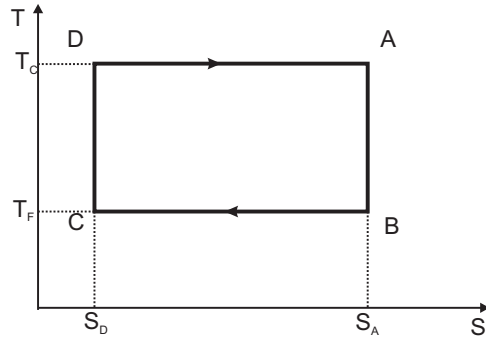
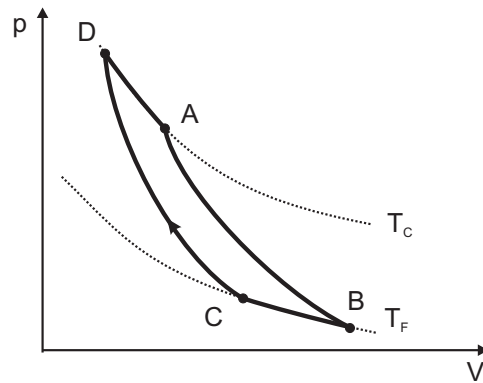
Cycle de Carnot Essayons maintenant de trouver l'allure du cycle idéal.

1. Pour que l'échange thermique au contact de la source chaude soit réversible, il faut que la température du système soit égale à T_C pendant toute la transformation. La transformation est donc isotherme réversible à la température T_C .
2. Il en est de même avec la source froide.
3. En dehors de ces deux transformations, le système ne subit aucun échange thermique, donc il évolue de façon adiabatique réversible (donc isentropique)

Le cycle de Carnot est donc représenté par un rectangle dans un diagramme (T, S) , comme illustré sur la Fig. 6.8.

Dans le cas où le fluide est un gaz parfait, la représentation dans le diagramme de Clapeyron est connue, et l'on obtient la Fig. 6.9.

Exemple numérique. Pour un moteur idéal à température ambiante ($T_F = 300$ K), si la température de la source chaude est $T_C = 450$ K, l'efficacité de Carnot ne sera que de $\eta_C = 1 - \frac{300}{450} = 0,33$.

FIG. 6.8 – Diagramme (T, S) du cycle de Carnot d'un moteur.FIG. 6.9 – Diagramme (p, V) du cycle de Carnot pour un gaz parfait.

6.4.2 Le réfrigérateur

Envisageons maintenant le cas où l'on souhaite extraire de l'énergie de la source froide, soit $Q_F > 0$. En remplaçant Q_C par $-Q_F - W$ dans l'Eq. 6.3, on obtient

$$Q_F \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C} \right) \leq \frac{W}{T_C},$$

ce qui impose maintenant que $W > 0$, et $Q_C = -Q_F - W < 0$. Un réfrigérateur est donc une machine **réceptrice**, et on peut tracer le schéma de la Fig. 6.10.

Nous voyons donc que le fait d'apporter du travail permet d'extraire de l'énergie de la source froide pour le fournir à la source chaude. Le travail permet donc d'inverser le sens naturel d'écoulement des transferts thermiques postulé par Clausius². On peut ainsi réchauffer la source chaude en refroidissant la source froide.

La source chaude est constituée par l'atmosphère à T_C , et la source froide par l'intérieur du réfrigérateur à T_F . Le travail W est fourni par un compresseur mécanique.

²Rappel : Clausius nous a dit qu'un seul sens est possible **spontanément**.

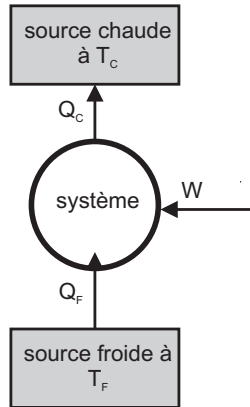


FIG. 6.10 – Représentation schématique d'un réfrigérateur ditherme ou d'une pompe à chaleur ditherme.

L'énergie utile est donc ici Q_F alors que l'énergie coûteuse est W . On a donc

$$\eta = \frac{Q_F}{W} \leq \frac{T_F}{T_C - T_F} = \eta_C$$

Exemple numérique. Pour un réfrigérateur maintenant une température T_F de 273 K), si la température de la pièce est $T_C = 393$ K, l'efficacité de Carnot sera de $\eta_C = \frac{273}{293-273} = 13,65$.

6.4.3 Pompe à chaleur

Le cycle du réfrigérateur fournit obligatoirement un transfert thermique à la source chaude. Ce transfert n'est pas "utile" dans le cas d'un réfrigérateur. Mais on pourrait également utiliser cette énergie, au lieu de celle qui est prise à la source froide. C'est le principe de la pompe à chaleur. Le schéma du cycle est le même que celui de la Fig. 6.10 et l'Eq. 6.3

$$-\frac{W}{T_F} \leq Q_C \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C} \right) \quad (6.3)$$

peut être réécrite (ici $W > 0$) comme

$$-\frac{1}{T_F} \leq \frac{Q_C}{W} \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C} \right),$$

soit

$$\frac{1}{T_F} \geq -\frac{Q_C}{W} \frac{T_C - T_F}{T_F T_C},$$

ou encore

$$-\frac{Q_C}{W} \leq \frac{T_C}{T_C - T_F}.$$

Le système est encore un fluide. La source chaude est l'intérieur d'une maison. La source froide est l'atmosphère par exemple. Le travail permet de prélever l'énergie de la source froide pour la fournir à la source chaude.

L'énergie utile est dans ce cas $Q_C < 0$, alors que l'énergie coûteuse est W . On a donc

$$\eta = -\frac{Q_C}{W} \leq \frac{T_C}{T_C - T_F} = \eta_C$$

Exemple numérique. Pour une pièce maintenue à $T_C = 300$ K), si la température de l'extérieur est $T_F = 270$ K, l'efficacité de Carnot sera de $\eta_C = 10$.

Remarque. Le chauffage au moyen d'une pompe à chaleur est en principe plus efficace qu'au moyen d'une simple radiateur. C'est d'autant plus vrai que la différence de température entre l'extérieur et l'intérieur est faible. On réserve donc ce type d'installation aux hivers des régions chaudes (en Italie par exemple). On peut aussi améliorer le rendement en utilisant comme source froide non pas l'air extérieur, mais un lac ou une rivière, qui peut être sensiblement plus chaud. Une autre limitation vient des coûts de maintenance plus élevés que pour un chauffage conventionnel.

6.4.4 Analogie hydraulique

Avec les sources froide et chaude dessinées selon notre convention, il est possible d'établir une analogie hydraulique au cycle d'une machine ditherme, comme illustré sur la Fig. 6.11,

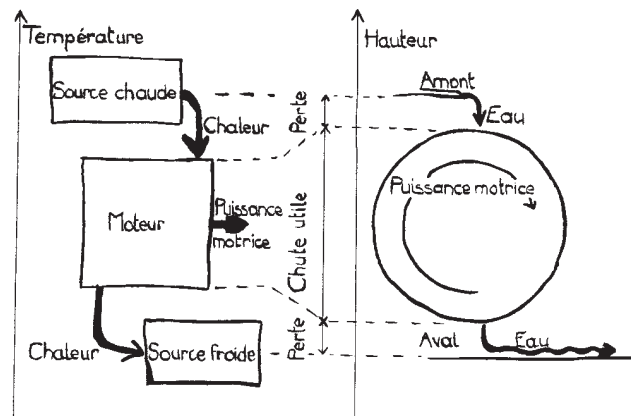


FIG. 6.11 – Analogie hydraulique du cycle ditherme. D'après Depondt [?].

Nous voyons que

- les transferts thermiques sont illustrés par des chutes ou des remontées d'eau,
- la production de travail est représentée par une roue à aube, actionnée par la chute d'eau.

Cette représentation illustre

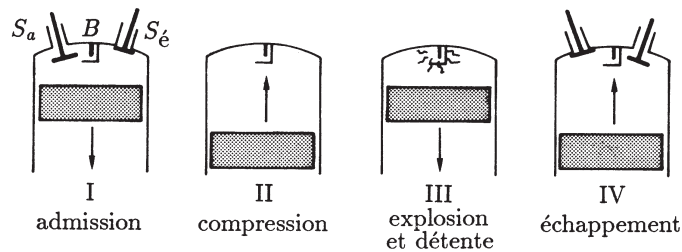
- qu'il n'est pas possible au système de fournir du travail s'il n'y a qu'une source de chaleur ;

- que sans travail, le transfert thermique se fait forcément de la source chaude à la source froide ;
- que le transfert thermique d'une source chaude à une source froide produit du travail (la chute d'eau fait tourner le moteur) ;
- que si l'on fournit du travail au système, on peut créer un transfert thermique de la source froide vers la source chaude (le moteur pompe l'eau).

6.5 Le moteur à explosion

6.5.1 Description du modèle

Le **moteur à explosion** est un **moteur à quatre temps**, représentés sur la Fig. 6.12 et dont le cycle est tracé sur la Fig. 6.13.



$$\begin{cases} S_a & = \text{soupape d'admission} & B & \text{bougie} \\ S_e & = \text{soupape d'échappement} \end{cases}$$

FIG. 6.12 – Les quatre temps du moteur à explosion. D'après Lhuillier *et al.* [?].

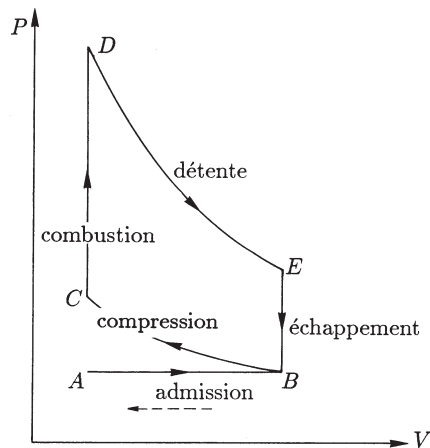


FIG. 6.13 – Cycle du moteur à explosion. D'après Lhuillier *et al.* [?].

Les quatre temps sont les suivants :

1. Admission (AB) : Le piston descend en aspirant le mélange air-essence à pression constante ;
2. Compression (BC) : Le mélange est comprimé. La compression est supposée quasi statique et adiabatique (car très rapide) ;
3. Explosion-détente (CD puis DE) : Dans un premier temps, l'explosion est tellement rapide que le cylindre n'a pas le temps de se déplacer. CD est donc isochore. La détente DE est supposée quasi statique et adiabatique (car très rapide).
4. Echappement (EB puis BA) : Le gaz se refroidit de façon isochore, puis le gaz est refoulé à pression constante (BA).

Remarquons que

- le cycle tel qu'il est décrit est évidemment une idéalisation du cycle réel ;
- le système thermodynamique est l'air ($\gamma = 1,4$) ;
- au cours d'un cycle ABCDEBA, le piston fait deux allers retours, donc le vilebrequin deux tours ;
- le travail fourni au système pendant la phase AB est compensé par celui fourni lors de la phase BA. Nous supposons donc que le cycle est simplement BCDEB ;
- vu son orientation, le cycle est bien moteur ($W < 0$).

Le constructeur donne généralement le **rapport volumétrique** ou **taux de compression** $\alpha = \frac{V_{\max}}{V_{\min}}$.

6.5.2 Calcul de l'efficacité

Nous souhaitons calculer l'efficacité

$$\eta = -\frac{W}{Q_C}.$$

Les transformations BC et DE étant adiabatiques, seules les étapes CD et EB peuvent contribuer aux échanges de chaleur. C'est pendant la phase CD qu'il y a un transfert thermique vers l'air, lors de l'explosion, donc $Q_C = Q_{CD} > 0$. Et c'est pendant la phase EB que l'air fournit un transfert thermique vers la source froide (constituée par l'atmosphère). Donc $Q_F = Q_{EB} < 0$.

Les étapes CD et EB étant isochores, les seules étapes qui contribuent au travail W sont BC et DE.

Il est donc plus simples ici de calculer Q_C et Q_F (deux étapes) puis d'en déduire W par l'Eq. 6.1, soit

$$\eta = -\frac{W}{Q_C} = \frac{Q_C + Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{Q_{EB}}{Q_{CD}}.$$

Calcul de $Q_C = Q_{CD}$

Le gaz étant supposé parfait, nous pouvons écrire que

$$\Delta U_{CD} = W_{CD} + Q_{CD} = Q_{CD} = \int_{T_C}^{T_D} C_v dT = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_D - T_C)$$

Calcul de $Q_F = Q_{EB}$

De la même façon, on obtient

$$Q_{EB} = \frac{nR}{\gamma - 1}(T_B - T_E)$$

Efficacité

Nous avons donc

$$\eta = 1 + \frac{Q_{EB}}{Q_{CD}} = 1 - \frac{T_E - T_B}{T_D - T_C}.$$

Sachant que les phases BC et DE sont adiabatiques réversibles, nous pouvons appliquer la relation $TV^{\gamma-1} = \text{Cte}$, soit

$$T_B V_{\max}^{\gamma-1} = T_C V_{\min}^{\gamma-1} \quad \text{et} \quad T_E V_{\max}^{\gamma-1} = T_D V_{\min}^{\gamma-1}$$

En utilisant le rapport volumétrique $\alpha = \frac{V_{\max}}{V_{\min}}$, nous pouvons écrire

$$T_C = T_B \alpha^{\gamma-1} \quad \text{et} \quad T_D = T_E \alpha^{\gamma-1},$$

et l'expression de l'efficacité se simplifie en

$$\eta = 1 - \left(\frac{1}{\alpha}\right)^{\gamma-1}$$

Exemple numérique. Pour $\alpha = 6$, on obtient une efficacité $\eta = 0,51$ qui est proche de la réalité.

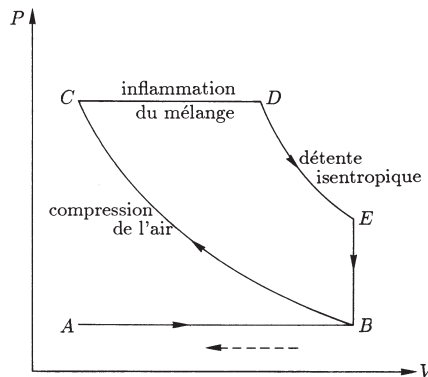
6.6 Le moteur Diesel

FIG. 6.14 – Cycle du moteur Diesel. D'après Lhuillier *et al.* [?].

Par rapport au cycle du moteur à explosion représenté sur la Fig. 6.13, le cycle du moteur Diesel diffère par le fait que la transformation CD n'est plus isochore, mais isobare, comme le montre la Fig. 6.14.

Ce cas sera traité en travaux dirigés.

Conclusion

On retiendra donc

- l'expression des bilans énergétiques et entropiques pour un cycle ditherme (Eqs. 6.1 et 6.2),
- comment définir l'efficacité η dans les différents cas,
- que le cycle de Carnot est le plus efficace, car il est réversible et son efficacité ne dépend que des températures T_C et T_F ,
- comment retrouver l'expression de l'efficacité de Carnot dans chaque cas,
- que les machines thermiques réelles ont des cycles compliqués, faisant parfois appel à des transformations irréversibles, et donc que leur efficacité est toujours inférieure à l'efficacité de Carnot.

Chapitre 7

Nouvelles fonctions d'état

7.1 Etat du système, variables extensives et intensives

7.1.1 Retour sur l'identité thermodynamique

Nous avons vu que l'état d'un système thermodynamique était parfaitement défini par la donnée de l'équation de l'entropie

$$S = S(U, V, n) \quad (7.1)$$

ou de façon équivalente par celle de l'énergie interne

$$U = U(S, V, n). \quad (7.2)$$

Par l'écriture $U = U(S, V, n)$, il faut comprendre que simultanément¹

- la relation qui lie en général U à S , V et n est connue ;
- on connaît les valeurs de S , V et n pour l'état considéré.

Montrons donc que $U = U(S, V, n)$ contient toute l'information du système. D'après l'identité thermodynamique,

$$dU = T dS - p dV + \mu dn. \quad (2.6)$$

Les premières informations que l'on peut déduire sont donc la **température** T , la **pression** p , et le **potentiel chimique** μ , car

$$T(S, V, n) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n} \quad (7.3a)$$

$$p(S, V, n) = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n} \quad (7.3b)$$

$$\mu(S, V, n) = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S, V} \quad (7.3c)$$

¹Vous auriez peut-être préféré que l'on écrive $U = f(S, V, n)$, mais nous avons vu en § A.5.1 qu'en thermodynamique, on désigne traditionnellement la grandeur physique et la fonction par la même lettre.

Des deux premières équations, on tire $S(T, V, n)$ et $S(p, V, n)$. En écrivant que $S(T, V, n) = S(p, V, n)$, nous pouvons établir l'**équation d'état**

$$f(p, V, T, n) = 0.$$

De $T = T(S, V, n)$, on extrait $S = S(T, V, n)$, ce qui permet d'obtenir les **coefficients calorimétriques** C_v et l . En effet, il suffit d'écrire que

$$dU = \delta Q + \delta W = C_v dT + (l - p) dV$$

soit

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV = \frac{C_v}{T} dT + \frac{l}{T} dV.$$

Cette dernière relation permet d'écrire que

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad l = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T. \quad (7.4)$$

De l'équation d'état, on tire $p = p(V, T, n)$, et donc $V = V(p, T, n)$, et de $S = S(T, V, n)$, on tire $V = V(S, T, n)$, soit finalement $S = S(T, p, n)$, ce qui permet d'obtenir les **coefficients calorimétriques** C_p et h . En effet, en utilisant

$$dH = dU + p dV + V dp = C_p dT + (h + V) dp$$

et

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dP,$$

on tire les relations

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad \text{et} \quad h = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T. \quad (7.5)$$

Nous avons donc pu tirer de la simple connaissance de $U = U(S, V, n)$ l'**ensemble de l'information du système** (température, pression, nombre de molécules, et coefficients calorimétriques). Les seules opérations ont été des dérivations.

7.1.2 Grandeurs conjuguées

Remarquons que les grandeurs qui interviennent dans les Eqs. 7.1 et 7.2 sont toutes **extensives**. Elles constituent les **variables naturelles** de l'énergie interne U .

Nous avons vu également que le premier et le second principe sont exprimés par la relation

$$\begin{array}{ccccccc} dU & = & T & dS & - & p & dV & + & \mu & dn. \\ \uparrow & & \uparrow & \uparrow & & \uparrow & \uparrow & & \uparrow & \uparrow \\ \text{ext} & & \text{int} & \text{ext} & & \text{int} & \text{ext} & & \text{int} & \text{ext} \end{array} \quad (??)$$

Dans cette expression, nous voyons que chaque terme est le produit d'une variable extensive (S, V, n) par sa variable **intensive conjuguée** : T pour S , $-p$ pour V et μ pour n . Enfin, nous avons vu que ces variables intensives se déduisent des dérivées premières.

7.1.3 Constat

Parmi toutes ces variables extensives et intensives, l'expérience montre que les variables intensives sont généralement plus faciles à mesurer que leurs variables extensives conjuguées.

- En effet, il est plus facile de mesurer
- une température qu'une entropie,
 - une pression qu'un volume,
 - un potentiel électrique qu'une charge, etc.

En outre, de nombreux types de transformations laissent un paramètre intensif invariant (p pour une transformation isobare, T pour une transformation isotherme, etc.).

Idée ? On pourrait alors avoir l'idée d'exprimer $U(S, V, n)$ sous la forme $U(T, V, n)$, mais cette dernière expression ne contient pas toute l'information sur le système², T n'étant pas une variable naturelle de l'énergie interne.

Question. Existe-t-il des fonctions d'état dont les variables naturelles sont des variables intensives (donc des dérivées de U) ?

7.1.4 Transformation de Legendre

Considérons une fonction $f(x, y)$ de deux paramètres x et y . La différentielle df de $f(x, y)$ est donnée par

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = u dx + v dy.$$

Dit autrement u et v sont respectivement les variables conjuguées de x et y .

La **transformation de Legendre** permet de changer les variables d'état (ici x et y) dans l'écriture de la différentielle d'une fonction. Elle consiste à introduire une fonction g définie par

$$g = f - ux.$$

Par construction, la fonction g est une fonction d'état. Sa différentielle s'écrit

$$dg = df - x du - u dx = -x du + v dy.$$

Nous avons donc "fabriqué" une nouvelle fonction g qui a comme variables u et y , et nous avons

$$x = - \left(\frac{\partial g}{\partial u} \right)_y \quad \text{et} \quad v = \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)_u$$

Dans l'exemple précédent,

²Pour s'en convaincre, on peut par exemple remarquer que pour un gaz parfait monoatomique, la donnée de $U(T, V, n) = \frac{3}{2}NRT$ est ne contient pas toute l'information, car elle ne permet pas de retrouver l'équation d'état $pV = nRT$.

- $f(x, y)$ représente une fonction d'état exprimée en fonction de sa variable naturelle extensive x et y , par exemple $U(S, V)$
- u et v sont respectivement les variables conjuguées de x et y . Ce sera donc ici T et $-p$,
- g est la nouvelle fonction d'état dont la première variable a été remplacée par sa conjuguée. Le couple de variables est donc maintenant (T, V) .

On peut donc définir de nouvelles fonctions d'état en retranchant à une fonction d'état donnée un produit de deux variables conjuguées.

Les nouvelles fonctions d'état ainsi obtenues sont appelées **potentiels thermodynamiques**.

7.2 Potentiels thermodynamiques

Nous voyons maintenant les potentiels thermodynamiques les plus courants, que l'on obtient à partir de l'équation fondamentale $U = U(S, V, n)$.

7.2.1 Energie libre (de Helmholtz)

L'énergie libre de Helmholtz $F(T, V, n)$ est obtenue en remplaçant la variable S par sa variable conjuguée $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n}$. On a donc

$$F = U - TS$$

et

$$\begin{aligned} dF &= dU - S dT - T dS \\ &= (T dS - p dV + \mu dn) - S dT - T dS \\ &= -S dT - p dV + \mu dn. \end{aligned} \quad (7.6)$$

7.2.2 Enthalpie

L'enthalpie $H(S, p, n)$, que nous avons déjà introduite dans en § 3.5.3, p. 31 correspond au cas où l'on remplace la volume V par sa variable conjuguée $-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n}$:

$$H = U + PV$$

et nous avons vu alors que

$$\begin{aligned} dH &= dU + p dV + V dp \\ &= (T dS - p dV + \mu dn) + p dV + V dp \\ &= T dS + V dp + \mu dn. \end{aligned} \quad (7.7)$$

7.2.3 Enthalpie libre (de Gibbs)

Lorsqu'on remplace à la fois S par T et V par $-p$, on obtient l'enthalpie libre $G(T, p, n)$:

$$G = U + pV - TS$$

et

$$\begin{aligned} dG &= dU + p dV + V dp - S dT - T dS \\ &= (T dS - p dV + \mu dn) + p dV + V dp - S dT - T dS \\ &= -S dT + V dp + \mu dn. \end{aligned} \quad (7.8)$$

7.3 Conditions générales d'équilibre

7.3.1 Retour sur le principe d'extremum

Considérons un système isolé. Il est *a fortiori* fermé et calorifugé. Pour un tel système, nous avons vu dans le § 2.2.2, p. 17 que l'entropie $S(U, V, n)$ était maximale à l'équilibre. Il faut bien comprendre que ce maximum est obtenu **pour $U, V, \text{ et } n$ donnés**.

(U, V, N) étant imposé, les configurations que l'on doit comparer ne diffèrent donc que uniquement par leur organisation **interne**. Pour illustrer cette notion, imaginons deux états du même système tous deux caractérisés par la donnée de (U, V, n) . Il nous a suffi de partager le système en deux sous partie, de telle sorte que l'on ait $U_1 + U_2 = U$, $V_1 + V_2 = V$ et $n_1 + n_2 = n$. On dit que l'on a introduit des **contraintes internes**. Le système avec des contraintes internes peut donc être caractérisé par (U, V, n, U_1, V_1, n_1) .

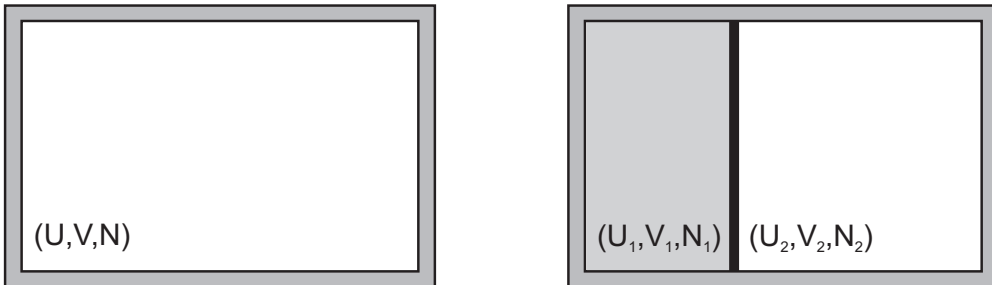


FIG. 7.1 – Deux états différents d'un même système à (U, V, n) donné. A gauche, l'état d'équilibre naturel. A droite, un état d'équilibre contraint ($U_1 + U_2 = U$, $V_1 + V_2 = V$ et $n_1 + n_2 = n$).

Le principe d'extremum peut donc s'écrire

Parmi tous les états d'un système isolé (U, V, n) fixé, l'état d'équilibre naturel sans contrainte est celui qui possède l'entropie la plus élevée.

$$S(U, V, n) \geq S(U, V, n, U_1, V_1, n_1).$$

Nous remarquons donc que ce sont les variables naturelles de l'entropie (U, V, n) qui fixent les conditions du théorème d'extremum.

Nous allons maintenant voir comment se transpose le théorème d'extremum lorsque les conditions imposées par l'expérience sont différentes.

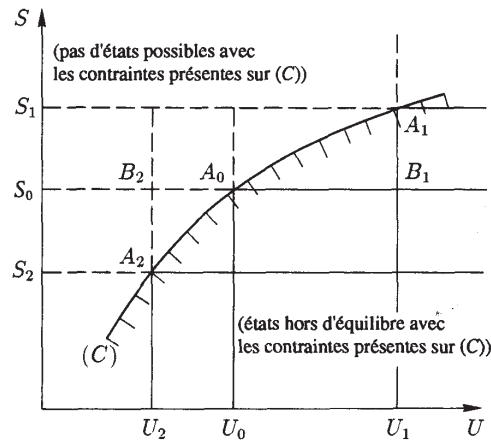


FIG. 7.2 – Variation de l'entropie d'un système en fonction de l'énergie interne. D'après Hulin *et al.* [?]

7.3.2 Système fermé à entropie et volume fixé

Nous savons que l'entropie est une fonction croissante de l'énergie interne. Considérons un système isolé. A énergie interne donnée, l'état d'équilibre sera celui pour lequel l'entropie sera maximale. Les valeurs d'entropie supérieures sont inaccessibles. Les valeurs d'entropie inférieures indiquent que le système est hors équilibre.

Nous voyons également l'état d'équilibre peut être vu comme un état d'énergie interne minimale, à entropie constante. On obtiendrait un résultat analogue à volume constante, car la courbe de S en fonction de p est également croissante.

Nous pouvons donc écrire un nouveau principe d'extremum

L'énergie interne U d'un système **fermé** maintenu à **volume constant** et à **entropie constante** ne peut que **décroître**. L'équilibre est atteint lorsque U est minimale.

Remarque. Nous retrouvons ici l'équilibre de la mécanique.

7.3.3 Système fermé à température et volume fixés

Considérons un système Σ constitué d'un récipient fermé. On a donc V_0 et n_0 constants. Comme le montre la Fig. 7.3, ce récipient est placé au contact d'une source de chaleur (par exemple dans une pièce) à la température $T_S = T_0$. Le système global constitue un système isolé.

Le volume du système étant constant, la variation d'énergie interne se li-

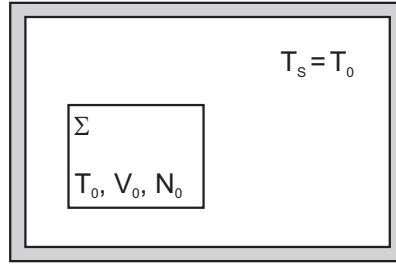


FIG. 7.3 – Un système (Σ) fermé dont le volume et la température sont fixés.

mite à³

$$\Delta U = Q.$$

Pour la source de chaleur, on a

$$\Delta S_S = -\frac{Q}{T_S} = -\frac{\Delta U}{T_0}.$$

Le principe d'extremum appliqué au système global (qui est isolé) s'écrit

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_S \geq 0.$$

soit

$$\Delta S - \frac{\Delta U}{T_0} \geq 0$$

soit encore

$$\Delta U - T_0 \Delta S = \Delta F \leq 0$$

Nous pouvons donc établir un nouveau **principe d'extremum** :

“L'énergie libre F d'un système **fermé** à **volume constant** et à **température constante** ne peut que **décroître**. L'équilibre est atteint lorsque F est minimale.”

Nous avons donc une condition d'extremum équivalente à celle que nous avons pour l'entropie d'un système isolé. Ici, la condition est que le système doit être fermé, à volume et température constante⁴. Notons que l'équilibre est ici obtenu pour un minimum, contrairement à l'entropie.

7.3.4 Système fermé à température et pression fixées

Plaçons nous maintenant dans un cas où ce sont températures et pression sont fixées. Le système Σ est fermé. Sa température T_0 est maintenue constante grâce à un équilibre thermique avec une source de chaleur à la température $T_S = T_0$. Sa pression p_0 est maintenue constante grâce au contact avec un réservoir de volume (à pression constante $p_R = p_0$) à la température $T_R = T_0$. Seul le volume V_S de la source reste constant.

³Il vous est peut-être difficile d'imaginer comment un transfert de chaleur est possible alors que la température est identique de chaque côté. N'oubliez pas que la variation de température n'est pas le seul moyen d'échanger de la chaleur. Souvenez vous que $\delta Q = C_p dT + h dp$. Justement, dans le cas présent, on n'a rien précisé quant à la pression. . .

⁴C'est ici le cas pour le système Σ .

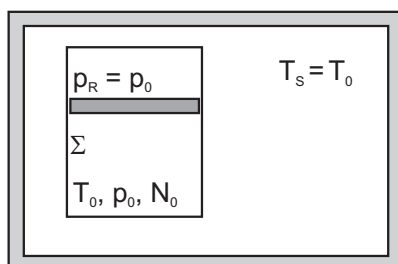


FIG. 7.4 – Un système (Σ) fermé dont la pression et la température sont fixés. Le système (Σ) est séparé du réservoir de volume par une paroi mobile adiabatique.

L'ensemble étant isolé, nous avons

$$\begin{aligned}\Delta U_{\text{tot}} &= \Delta U + \Delta U_S + \Delta U_R \\ &= \Delta U + T_S \Delta S_S - p \Delta V_R \\ &= \Delta U + T_0 \Delta S_S + p_0 \Delta V = 0\end{aligned}$$

Le principe d'extremum appliqué au système global (qui est isolé) s'écrit

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S + \Delta S_S + \Delta S_R \geq 0.$$

L'entropie du réservoir ne variant pas⁵, cette inégalité devient

$$\Delta S - \frac{1}{T_0}(\Delta U + p_0 \Delta V) \geq 0$$

ou encore

$$\Delta U + p_0 \Delta V - T_0 \Delta S = \Delta G \leq 0$$

Cette fois encore nous pouvons établir un nouveau **principe d'extremum** :

“L'enthalpie libre G d'un système **fermé à pression constante** et à **température constante** ne peut que **décroître**. L'équilibre est atteint lorsque G est minimale.”

Remarque. Les réactions chimiques se font généralement dans de telles conditions expérimentales. Il est facile de fixer la température (au moyen d'un bain thermostaté). La pression est imposée par l'atmosphère.

7.4 Relations utiles

7.4.1 Relations de Maxwell

Les relations de Maxwell sont obtenues en exploitant le fait que dU , dH , dF et dG sont des différentielles totales.

La critère de Schwartz (égalité des dérivées croisées) donne

⁵En effet, le réservoir subit une transformation réversible, donc $\Delta S_R = \frac{Q_R}{T_R}$. Or ses parois sont adiabatiques donc $Q_R = 0$.

– pour $dU = T dS - p dV$,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V;$$

– pour $dH = T dS + V dp$,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p;$$

– pour $dF = -S dT - p dV$,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V;$$

– pour $dG = -S dT + V dp$,

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

7.4.2 Relation de Gibbs-Duhem

Considérons l'enthalpie libre $G(T, p, n)$. Cette fonction d'état est extensive. Or, une seule de ses variables naturelles est extensive. Si nous définissons l'enthalpie libre molaire $G_{\text{mol}}(T, p)$ par $G_{\text{mol}} = \frac{G}{n}$. Il est clair que G_{mol} est intensive, et l'on peut écrire

$$G(T, p, n) = nG_{\text{mol}}(T, p).$$

Dit autrement, G est une fonction linéaire de G_{mol} et

$$G_{\text{mol}} = \frac{G}{n} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = \mu(T, p),$$

or cette dérivée est μ . Nous avons donc finalement

$$\boxed{G(T, p, n) = n\mu(T, p)} \quad (7.9)$$

ce qui constitue la **relation de Gibbs-Duhem**. Le potentiel chimique est égal à l'enthalpie libre molaire.

Différencions l'Eq. 7.9. Il vient

$$dG = -S dT + V dp + \mu dn = \mu dn + n d\mu,$$

soit

$$\boxed{n d\mu = -S dT + V dp} \quad (7.10)$$

Conclusion

On retiendra donc que le choix des fonctions d'état dépend des conditions expérimentales. Le Tab. 7.1 récapitule les fonctions d'état vues au cours de ce chapitre. Chacun de ces potentiel doit être minimal à l'équilibre, pour un système tel que ses variables naturelles ne varient pas.

TAB. 7.1 – Récapitulatif des potentiels thermodynamiques.

Potentiel	Variables naturelles	Différentielle
Energie interne U	S, V, n	$dU = T dS - p dV + \mu dn$
Energie libre $F = U - TS$	T, V, n	$dF = -S dT - p dV + \mu dn$
Enthalpie $H = U + pV$	S, p, n	$dH = T dS + V dp + \mu dn$
Enthalpie libre $G = U + pV - TS$	T, p, n	$dG = -S dT + V dp + \mu dn$

Chapitre 8

Changements d'état d'un corps pur

8.1 Etude descriptive

8.1.1 Les états de la matière

La matière existe sous différents états : solide, liquide, gaz¹. Nous savons également qu'il est possible de transformer l'état d'un corps.

- solide - liquide : **fusion** ou inversement **solidification** ;
- liquide - gaz : **vaporisation** ou inversement **liquéfaction** ;
- solide - gaz : **sublimation** ou inversement **condensation**.

Ces différents états constituent les trois états de la matière².

Enfin, nous savons que différents états peuvent coexister. C'est par exemple le cas de la glace fondante (coexistence liquide-solide).

8.1.2 Diagramme en représentation (T,p)

Un diagramme d'état permet de représenter les conditions thermodynamiques dans lesquelles sont présentes les différents états d'un corps. Un exemple de diagramme d'état en représentation (T,p) est donné sur la Fig. 8.1a.

Ce diagramme sépare le plan en plusieurs régions. Les lignes sont appelées lignes de **changement d'état**. Le point d'intersection est appelé **point triple**. Le point C est appelé **point critique**. Dans la majorité des cas, la pente de ces lignes est positive³.

Il faut lire ce diagramme de la façon suivante. Chaque point du diagramme renseigne sur l'état stable, c'est-à-dire sur la nature de l'état d'équilibre naturel du corps pur, pour les valeurs de T et p considérées :

¹On parle également de vapeur pour un corps qui est liquide dans les conditions normales.

²En général, dans un même état, on peut trouver différentes phases (les phases graphite et diamant pour le carbone à l'état solide, etc.). Nous ne nous intéresserons ici qu'à des états à une seule phase.

³L'eau fournit un contre-exemple dans la mesure où la pente de la ligne liquide-solide y est négative.

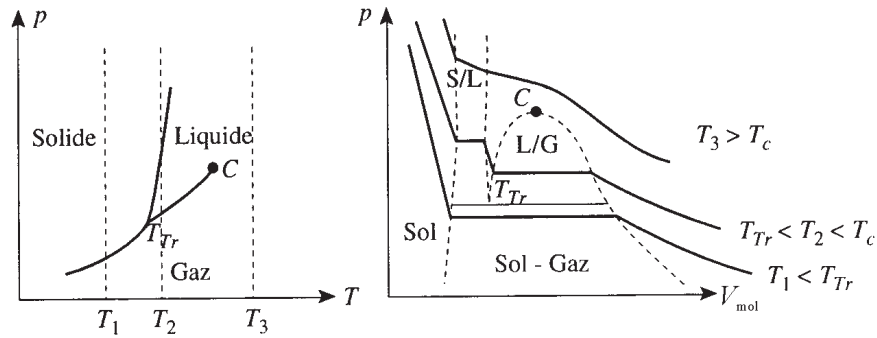


FIG. 8.1 – Diagrammes d'état du CO_2 (à gauche) et diagramme d'Andrews correspondant (à droite). D'après Coulon *et al.* [?]

- pour un point du domaine solide, le corps pur se trouvera sous forme solide. Ceci signifie que cet état est alors plus stable que les états liquide et gaz et qu'elle constitue donc l'état d'équilibre naturel. Dans chaque domaine, chaque point du diagramme d'état correspond à un état d'équilibre et un seul.
- lorsque l'on se place sur une ligne de transition, il y a coexistence entre deux états. Pour les mêmes valeurs de T et p , il y a plusieurs états d'équilibres possibles correspondant à différentes proportions entre les deux états.

Remarque. On voit également sur la Fig. 8.1 qu'il n'y a pas de séparation au delà du point critique C . Aussi, on peut passer continûment de l'état liquide à l'état gazeux en contournant le point triple. On parle alors de **fluide supercritique**.

8.1.3 Autres représentations

Une autre représentation fréquemment utilisée est la représentation d'Andrews, illustrée sur la Fig. 8.1b, dans le plan (p, v) , où v représente le volume molaire $v = V/n$.

Ce graphe représente ce que l'on obtient expérimentalement lorsque l'on fait varier le volume d'un fluide tout en mesurant sa pression, le tout à température constante. Il apparaît alors sur les isothermes des paliers de changement d'état. Un palier est associé à un point dans un diagramme (p, T) . Si l'on rejoint entre elles les extrémités des paliers, on obtient les courbes tracées en pointillés sur la Fig. 8.1b, qui délimitent les zones diphasiques, où il y a coexistence de deux phases.

Une description plus synthétique rassemblant ces deux diagrammes est possible dans un espace tridimensionnel (p, v, T) , comme le montre la Fig. 8.2, bien qu'on se réserve les tracés bidimensionnels pour une meilleure précision.

Les valeurs des points triples et critiques de quelques corps sont donnés dans le Tab. 8.1.

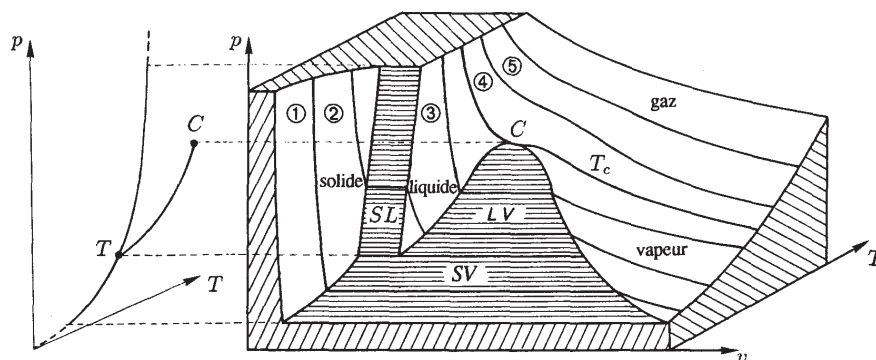


FIG. 8.2 – Surface caractéristique dans l'espace (p, v, T) . D'après Hulin *et al.* [?]

TAB. 8.1 – Exemples de points triples et critiques de quelques corps. D'après Lhuillier *et al.* [?]

Exemples	Point triple		Point critique	
	$T(K)$	$P(mm\ Hg)$	$T(K)$	$P\ (atm)$
Eau	273,16	4,6	647,5	218,5
Oxygène	54,4	1,1	154,6	49,8
N_2	63,2	94,0	126,2	33,5
H_2	13,9	53,9	33,2	12,8
He			5,2	2,3

8.2 Equilibre entre deux états

8.2.1 Règle des moments

Nous établissons ici une règle très simple qui permet de déterminer la concentration molaire dans chaque état en fonction de la position de l'état sur le palier.

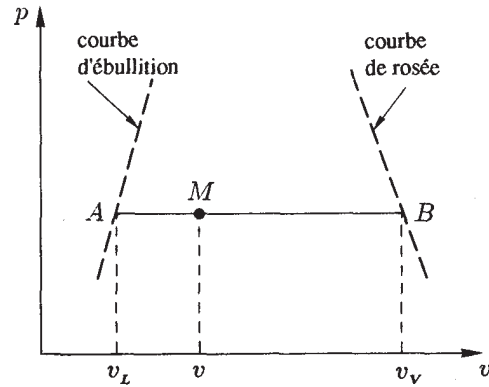
Supposons que nous sommes en un point M (volume molaire v) sur un palier de la transition liquide-vapeur, comme illustré sur la Fig. 8.3. Les extrémités A et B du palier donnent respectivement v_L et v_V , volumes molaires de chaque état.

Si x_L et x_V sont respectivement les fractions molaires à l'état liquide et vapeur, nous pouvons écrire que

$$x_L + x_V = 1 \quad \text{et} \quad x_L v_L + x_V v_V = v,$$

soit

$$x_L = \frac{v_V - v}{v_V - v_L} = \frac{MB}{AB}$$

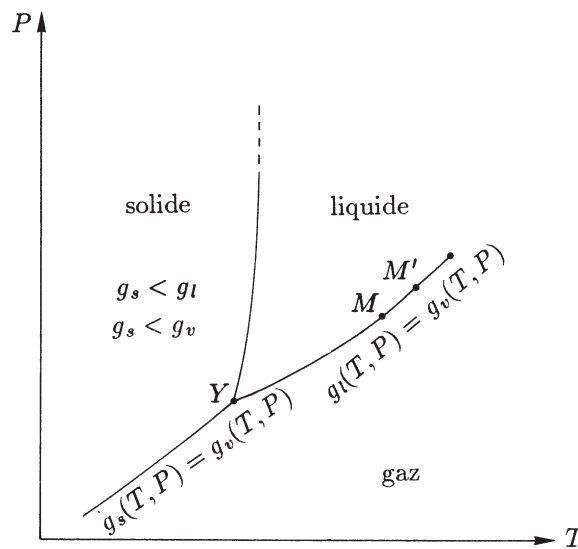
FIG. 8.3 – Règle des moments. D'après Hulin *et al.* [?]

et

$$x_V = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = \frac{AM}{AB}$$

On peut donc directement lire sur le diagramme d'Andrew la proportion de chaque état.

8.2.2 Conditions d'équilibre entre deux états

FIG. 8.4 – Diagramme d'état. L'état le plus stable est celui qui minimise l'enthalpie libre par atome g . D'après Lhuillier *et al.* [?]

Comme le montre la Fig. 8.4, à pression et température donnée, la phase la plus stable sera celle qui minimisera le mieux l'enthalpie libre G , donc l'enthalpie

libre molaire G_{mol} , donc également le potentiel chimique μ (d'après la relation de Gibbs-Duhem, Eq. 7.9).

Sur une ligne de coexistence, les deux états ont la même stabilité. L'équilibre osmotique nous impose que

$$\mu_{\text{gaz}}(T, p) = \mu_{\text{liq}}(T, p)$$

Pour tracer les variations du potentiel chimique, on peut réécrire l'Eq. 7.10 $n d\mu = -S dT + V dp$ sous la forme

$$d\mu = -\frac{S}{n} dT + \frac{V}{n} dp = -S_{\text{mol}} dT + V_{\text{mol}} dp,$$

où S_{mol} et V_{mol} sont respectivement l'entropie et le volume **molaires**. Ces deux quantités étant positives, il est facile de les variations du potentiel chimique à pression ou température constante pour chaque état, comme illustré sur la Fig. 8.5.

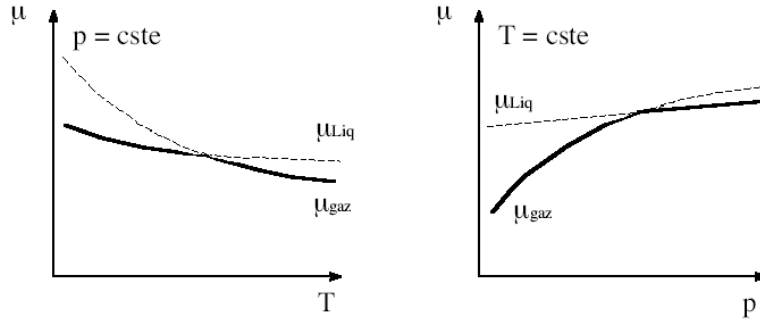


FIG. 8.5 – Variations des potentiels chimiques à p ou T constants.

La tracé en gras représente l'état d'équilibre stable. On observe que la transition aboutit à une rupture de pente. Ainsi, ce sont les dérivées premières S_{mol} et V_{mol} qui sont discontinues à la transition. On parle de **transition du premier ordre**.

8.2.3 Chaleur latente

Intéressons nous maintenant à la transition qui permet de passer de l'état liquide à l'état gazeux. Supposons que cette transition est réalisée de façon réversible. Nous savons en outre qu'elle a lieu à pression p_0 et température T_0 constantes.

La transformation complète aboutit à

$$\Delta\mu = \mu_{\text{fin}} - \mu_{\text{init}} = \mu_{\text{gaz}} - \mu_{\text{liq}} = 0$$

car à l'équilibre $\mu_{\text{gaz}}(p_0, T_0) = \mu_{\text{liq}}(p_0, T_0)$. D'autre part, comme $\mu = G_{\text{mol}} = H_{\text{mol}} - TS_{\text{mol}}$, donc on peut écrire, à température constante,

$$\Delta\mu = \Delta H_{\text{mol}} - T_0 \Delta S_{\text{mol}} = 0,$$

soit⁴

$$\Delta H_{\text{mol}} = T_0 \Delta S_{\text{mol}}.$$

Cette transformation étant réversible, le transfert thermique nécessaire à une mole pour réaliser la transition sera

$$Q_{\text{mol}} = T_0 \Delta S_{\text{mol}} = \Delta H_{\text{mol}} = L.$$

On définit ainsi la **chaleur latente** L , quantité qui s'exprime généralement en J/mol. Cette grandeur représente la quantité de chaleur qu'il faut fournir à un système pour réaliser une transition complète.

On définit une chaleur latente pour chaque type de transition. En outre,

- $0 < L_{\text{fusion}} = -L_{\text{solidification}}$;
- $0 < L_{\text{vaporisation}} = -L_{\text{liquéfaction}}$;
- $0 < L_{\text{sublimation}} = -L_{\text{condensation}}$.

8.2.4 Relation de Clapeyron

On cherche à relier la pente d'une ligne de transition dans le plan (T, p) aux chaleurs latentes. Considérons deux points infiniment proches de coordonnées (T, p) et $(T + dT, p + dp)$, situés sur une ligne de transition, comme illustré sur la Fig. 8.6

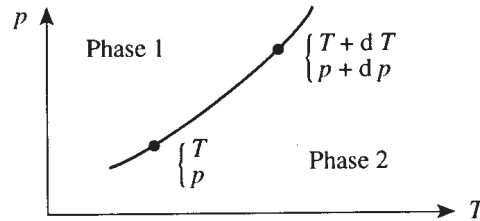


FIG. 8.6 – Etude de la pente des lignes de transition. D'après Coulon *et al.* [?]

En chacun des points, on a égalité des potentiels chimiques

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p) \quad \text{et} \quad \mu_1(T + dT, p + dp) = \mu_2(T + dT, p + dp),$$

soit, en posant $d\mu = \mu(T + dT, p + dp) - \mu(T, p)$,

$$d\mu_1 = d\mu_2$$

L'Eq. 7.10 (dans sa version atomique), permet d'écrire que

$$-s_{N1}dT + v_{N1}dp = -s_{N2}dT + v_{N2}dp,$$

ce qui donne

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_{N2} - s_{N1}}{v_{N2} - v_{N1}} = \frac{\Delta s_N}{\Delta v_N} = \frac{\Delta S_{\text{mol}}}{\Delta V_{\text{mol}}}.$$

⁴On vient de voir dans le paragraphe précédent que Δs ne sera pas nul.

On peut alors introduire la chaleur latente $L = T\Delta S_{\text{mol}}$, on obtient

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta V_{\text{mol}}}} \quad (8.1)$$

qui constitue la **relation de Clapeyron**.

8.2.5 Le cas de l'eau

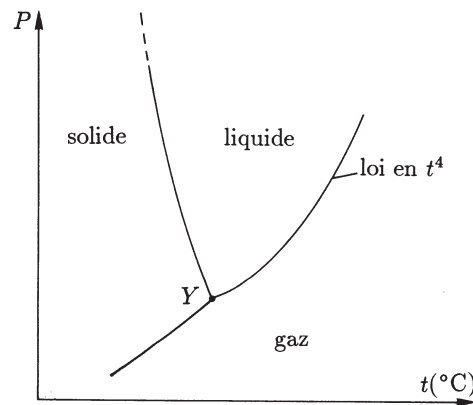


FIG. 8.7 – Diagramme d'état de l'eau. Noter la pente négative de la ligne de séparation liquide-solide (à comparer avec la Fig. 8.4). D'après Lhuillier *et al.* [?]

Dans un diagramme (T, p) l'eau est caractérisée par une ligne solide-liquide inversée par rapport aux autres corps, comme illustré sur la Fig. 8.7. On a donc

$$\frac{dp}{dT} < 0.$$

Pour une solidification (transition de l'eau à la glace, $L < 0$, et l'Eq. 8.1 aboutit à $\Delta V_{\text{mol}} > 0$). Une même masse d'eau occupe un plus grand volume sous forme solide que sous forme liquide. Sa densité est donc plus faible. C'est un effet se manifeste par le fait qu'un glaçon flotte.⁵

8.3 Application au réfrigérateur

On s'intéresse ici au cas du **réfrigérateur à fluide condensable**.

⁵A noter que ce comportement exceptionnel a été sur terre une condition *sine qua none* d'apparition de la vie : la flore océanique a ainsi pu se développer dans les fonds marins sans être gênée par la glace, confinée en surface.

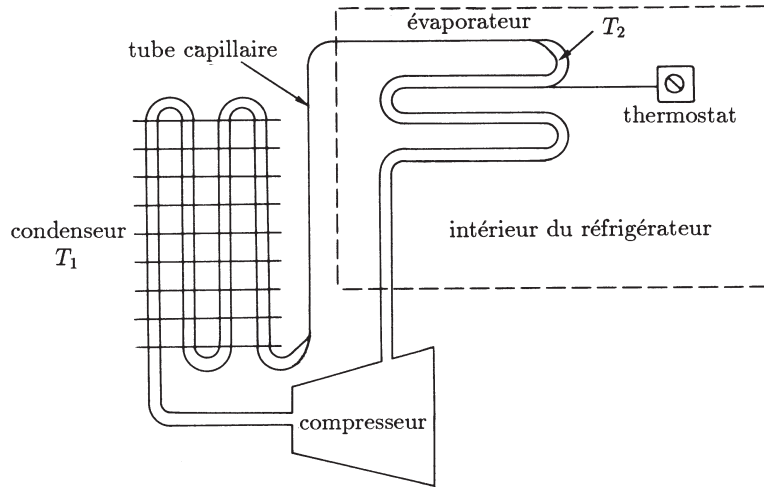


FIG. 8.8 – Schéma de principe d'un réfrigérateur. T_1 est la température élevée (T_C), T_2 la température faible (T_F). D'après Lhuillier *et al.* [?]

8.3.1 Description du cycle

Le système est constitué de N molécules de liquide réfrigérant. Il s'agissait auparavant de chlorofluorocarbone (CFC), qui sont maintenant remplacés par les hydrofluorocarbone (HFC) pour des raisons écologiques, les CFC détruisant la couche d'ozone.

Le cycle, représenté sur les Figs. 8.9 est le suivant :

- dans le condenseur (serpentin derrière le réfrigérateur), le fluide passe de l'état gazeux à l'état liquide ($A \rightarrow B$) à la température T_C , en évacuant Q_C ;
- un passage dans un tube capillaire donne lieu à une détente (et vaporisation) supposée isentropique ($B \rightarrow C$) ;
- le fluide passe alors dans l'évaporateur (à la température T_F), en prélevant Q_F aux aliments ($C \rightarrow D$) ;
- le compresseur comprime le fluide jusqu'à la température T_C de façon isentropique en lui fournissant un travail W ($D \rightarrow A$).

8.3.2 Efficacité

Ce cycle est donc composé de deux transformations isothermes réversibles et de deux transformations isentropiques. C'est donc un cycle de Carnot, dont l'allure est simple dans le plan (T, S) , comme illustré sur la Fig. 8.9.

Dans les transformations isothermes réversibles, pour une masse unité,

$$Q_C = T_C(s_B - s_A) \quad \text{et} \quad Q_F = T_F(s_D - s_C) = -T_F(s_B - s_A),$$

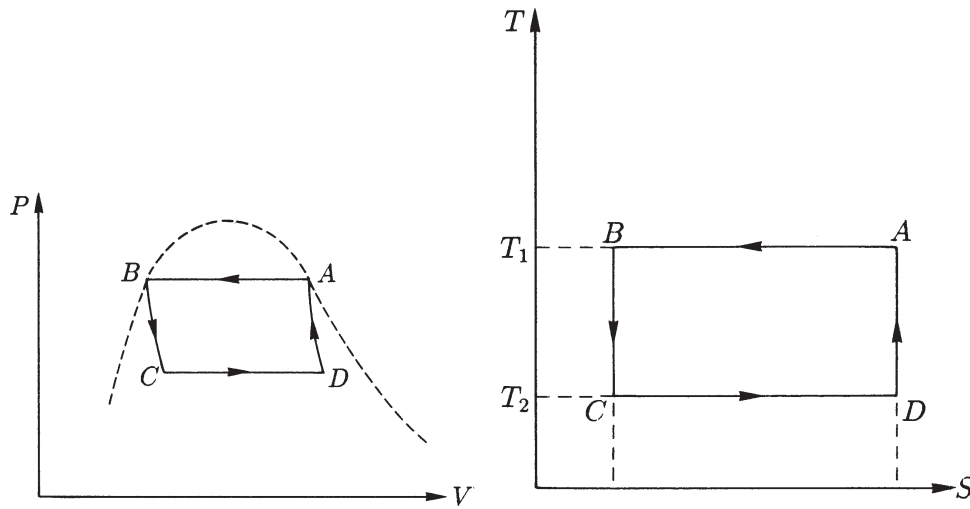


FIG. 8.9 – Cycles du réfrigérateur à fluide condensable dans les plans (p, V) et (T, S) . D'après Lhuillier *et al.* [?]

le rendement du réfrigérateur idéal⁶ est

$$\eta = \frac{Q_F}{W} = \frac{-Q_F}{Q_C + Q_F} = \frac{T_F}{T_C - T_F},$$

et c'est le maximum autorisé par le deuxième principe.

Conclusion

On retiendra donc

- la signification d'un diagramme d'état,
- que la phase la plus stable est celle qui minimise le mieux G , donc g_N , donc μ ,
- comment relier un diagramme (T, p) à un diagramme (p, V) .

⁶idéal car on suppose les transformations réversibles.

Annexe A

Outils mathématiques

Avertissement. Dans tout ce chapitre, nous identifierons par abus de langage la fonction f et l'image $f(x)$ d'un réel x par la fonction f . De la même façon, en bon physicien, nous supposerons que toutes les fonctions que nous manipulons sont dérivables.

Le but de ce court chapitre est de rappeler certains outils mathématiques en vue de leur utilisation dans le cours.

A.1 Dérivées

Considérons une fonction $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$. La dérivée de f est donnée par

$$f'(x) = \frac{df}{dx} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left[\frac{f(x + \Delta x) - f(x)}{\Delta x} \right]$$

A.2 Dérivées partielles

A.2.1 Dérivées premières

Soit une fonction f de n variables $f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$. Par définition, la dérivée partielle de f par rapport à la variable x est

$$f'_x(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left[\frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x} \right]$$

On la calcule en considérant que f est une fonction d'une seule variable x , y étant une constante.

A.2.2 Dérivées d'ordre supérieur

La dérivée du premier ordre étant généralement une fonction de plusieurs variables, il est possible de considérer à nouveau ses dérivées partielles. On notera ainsi

$$\frac{\partial^n f}{\partial x_1 \partial x_2 \cdots \partial x_n} = \frac{\partial}{\partial x_1} \left[\frac{\partial^{n-1}}{\partial x_2 \cdots \partial x_n} \right]$$

D'après le **théorème de Schwartz**,

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)$$

A.3 Dérivations composées

Considérons une fonction $f(x) = F[u(x)]$. On sait que

$$\frac{df}{dx} = \frac{dF}{du} \frac{du}{dx}.$$

Ce résultat se généralise dans le cas des fonctions à plusieurs variables

$$f(x, y, z) = F[u(x, y, z), v(x, y, z), w(x, y, z)]$$

en

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial F}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial w} \frac{\partial w}{\partial x},$$

et ainsi de suite pour les dérivations selon y et z .

A.4 Différentielle totale

A.4.1 Définition

Par définition, la **différentielle totale** df de la fonction $f(x, y, z)$ est

$$df = f(x + dx, y + dy, z + dz) - f(x, y, z).$$

Pour une fonction à une seule variable, on sait que

$$df = \frac{df}{dx} dx.$$

Pour une fonction de plusieurs variables, ce résultat se généralise sous la forme intuitive

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz \quad (\text{A.1})$$

Le vecteur gradient de f est défini par

$$\vec{grad} f = \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} \\ \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial f}{\partial z} \end{bmatrix}$$

Remarque. La différentielle totale a un sens intrinsèque, c'est-à-dire qu'elle contient l'information sur le système de variables et donc le repère utilisé. Si l'on opère le changement de variables $x = x(u, v, w)$, $y = y(u, v, w)$ et $z = z(u, v, w)$, et que $f(x, y, z) = F[u(x, y, z), v(x, y, z), w(x, y, z)]$, on montre que¹

$$df = dF.$$

A.4.2 Forme différentielle

Considérons l'expression

$$P(x, y, z)dx + Q(x, y, z)dy + R(x, y, z)dz$$

Il y a peu de chances que cette expression corresponde à la différentielle totale df d'une certaine fonction f . On la note δf et on la qualifie de **forme différentielle**

$$\delta f = P(x, y, z)dx + Q(x, y, z)dy + R(x, y, z)dz \quad (\text{A.2})$$

Insistons sur la différence profonde entre δf et df . df est une différence infinitésimale $f(x + dx) - f(x)$, alors que δf est une quantité infinitésimale mais qui n'est pas la différence entre deux valeurs prises par une certaine fonction f .

A.4.3 Critère de Schwartz

En physique, lorsqu'on rencontre une forme différentielle, le problème est de savoir si cette forme est une différentielle totale ou non. Supposons que c'est le cas. On peut alors écrire P , Q , et R sous la forme

$$P = \frac{\partial f}{\partial x}, \quad Q = \frac{\partial f}{\partial y}, \quad R = \frac{\partial f}{\partial z},$$

et donc

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad \text{et} \quad \frac{\partial Q}{\partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}.$$

D'après le théorème de Schwartz, ces deux quantités doivent être égales. On a donc trois conditions nécessaires de ce type :

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}, \quad \frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial y}, \quad \frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial x}.$$

Nous admettrons que ces conditions sont également suffisantes, et que ceci constitue un critère d'exactitude pour reconnaître une différentielle **totale** ou **exacte**. On appelle ce critère le **critère de Schwartz**.

¹En effet,

$$\begin{aligned} dF &= \frac{\partial F}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial w} \frac{\partial w}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial y} dy + \frac{\partial F}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial y} dy + \frac{\partial F}{\partial w} \frac{\partial w}{\partial y} dy \\ &+ \frac{\partial F}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial z} dz + \frac{\partial F}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial z} dz + \frac{\partial F}{\partial w} \frac{\partial w}{\partial z} dz = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz = df. \end{aligned}$$

A.5 Dérivées partielles et thermodynamique

A.5.1 Notations

En mathématiques, lorsqu'on définit une fonction, par exemple $f(x) = \sin(x)$, x est une **lettre muette**. Il ne viendrait pas à l'idée d'un mathématicien de définir une deuxième fonction $f(y) = \cos(y)$, car il y a risque de confusion.

En thermodynamique, on le fait !

Prenons l'exemple d'un gaz caractérisé par trois variables p (pression), V (volume) et T (température). Ces variables ne sont pas indépendantes et sont liées par une équation d'état $f(p, V, T) = 0$. Toute fonction d'état peut être considérée comme une fonction de deux de ces trois variables.

Par abus de notation, on note $U(p, V)$, $U(p, T)$ et $U(V, T)$ les trois fonctions **différentes** obtenues ainsi.

Plutôt que d'écrire $\frac{\partial U(p,V)}{\partial p}$ et $\frac{\partial U(p,T)}{\partial p}$, on indique en indice quelles grandeurs restent constantes, soit

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = \frac{\partial U(p, V)}{\partial p}, \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial U(p, T)}{\partial p},$$

ce qui permet d'identifier de quelle fonction U on parle. U représente ici une grandeur physique et plusieurs fonctions des variables d'état, tandis qu'en mathématiques, une lettre est associée à une seule fonction.

A.5.2 Exemple

Considérons les gaz parfaits, qui sont gouvernés par l'équation d'état²

$$f(p, V, T) = pV - T = 0$$

et utilisons les notations rigoureuses des mathématiciens. Considérons la fonction d'état $U(p, V, T)$. Grâce à l'équation d'état, deux variables suffisent pour définir U .

Fonction		Physiciens		Mathématiciens
$U(p, V, pV)$	=	$U(p, V)$	=	$\alpha(p, V)$
$U(p, T/p, T)$	=	$U(p, T)$	=	$\beta(p, T)$
$U(T/V, V, T)$	=	$U(V, T)$	=	$\gamma(V, T)$

On note $\partial_1 U$, $\partial_2 U$, $\partial_3 U$ les dérivées de $U(p, V, T)$ par rapport à p , V , T , respectivement. On a donc

²On suppose ici que $nR = 1$.

Physiciens		Mathématiciens	
$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T$	=	$\frac{\partial \beta}{\partial p}$	= $\partial_1 U - \frac{T}{p^2} \partial_2 U = \partial_1 U - \frac{V}{p} \partial_2 U$
$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V$	=	$\frac{\partial \alpha}{\partial p}$	= $\partial_1 U + V \partial_3 U$
$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$	=	$\frac{\partial \beta}{\partial T}$	= $\frac{1}{p} \partial_2 U + \partial_3 U$
$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p$	=	$\frac{\partial \alpha}{\partial V}$	= $\partial_2 U + p \partial_3 U$

A.6 Identités analytiques

Nous venons de voir que l'on peut faire différents choix de variables indépendantes. Il est souvent nécessaire de pouvoir passer d'une dérivée partielle à une autre correspondant à un autre jeu de variables.

Considérons donc l'équation d'état $f(x, y, z) = 0$. Nous voyons que

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz = 0.$$

Si l'on se place à z constant, $dz = 0$, il reste

$$\frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy = 0,$$

soit

$$\frac{dy}{dx} = - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)}.$$

Mais puisque z est constant, le quotient $\frac{dy}{dx}$ représente $\frac{\partial y}{\partial x}$, où l'on considère y comme une fonction de x et z . On peut donc généraliser la relation sous la forme

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)}. \quad (\text{A.3})$$

On aurait de même

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)}{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)}.$$

En faisant le produit membre à membre, on obtient

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z}.$$

L'Eq. A.3 se généralise de telle sorte que l'on a

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

si bien que

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1. \quad (\text{A.4})$$

Le signe $(-)$ obtenu dans ce résultat montre qu'il ne faut pas simplifier les expressions algébriques par les quantités ∂x , par exemple. Pris séparément, ce symbole n'a aucun sens, à l'inverse de dx .

A.7 Pourquoi utiliser des différentielles en thermodynamique

Les formes différentielles font appel à des termes infinitésimaux. Pourtant, généralement, les transformations thermodynamiques sont finies. Dans la suite du cours, on procédera souvent de la façon suivante :

1. La transformation finie sera décomposée par la pensée en une infinité de transformations infinitésimale ;
2. Les quantités thermodynamiques seront calculées pour les transformations infinitésimales ;
3. On comptabilisera ensuite toutes ces quantités infinitésimales en effectuant une sommation sur l'ensemble des transformations infinitésimale.

Cette façon de procéder sera largement exposée dans la suite du cours.

Conclusion

On retiendra de ce chapitre

- la définition d'une différentielle totale,
- le critère de Schwartz,
- que la notation ∂V , prise indépendamment, n'a pas de sens mathématique, contrairement à dV , par exemple.