

Puissance à compenser :

$$\Delta \dot{J} = \frac{p \langle v \rangle}{4kT_A} \times \pi \times d \times \ell \times \left(\frac{3}{2} kT_A \right)$$

$$= \frac{3\pi}{8} p \ell d \langle v \rangle \frac{\Delta T}{T}$$

UNIVERSITÉ
DE NANCY I

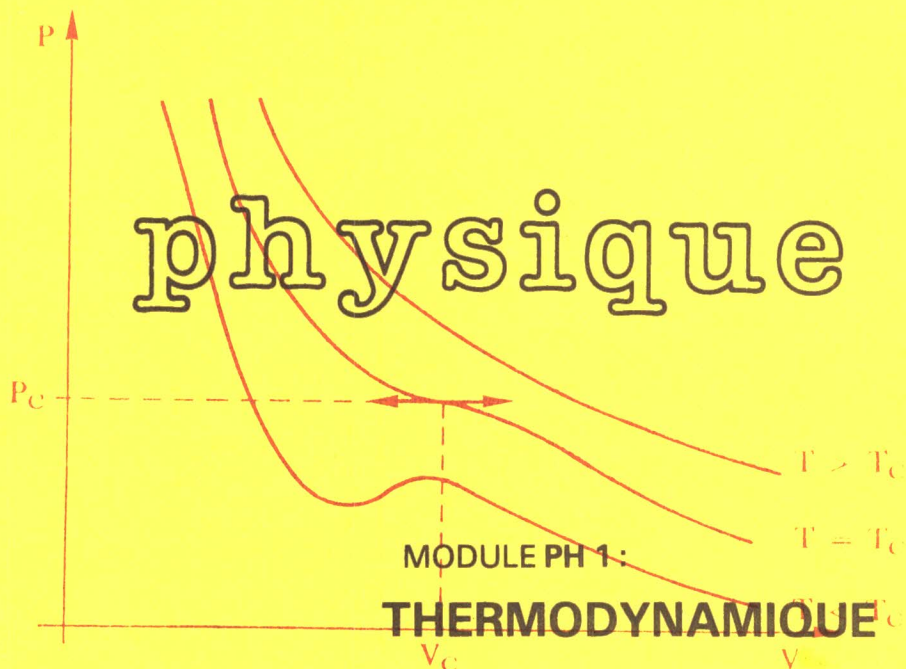
CENTRE
DE TÉLÉ-ENSEIGNEMENT
UNIVERSITAIRE
DE NANCY II

Application numérique :

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT_A}{\pi M}} = 1\,270 \text{ m/s}$$

$$\Delta \dot{J} = 0,064 \text{ watt par mètre}$$

1|8 a)



COURS DE M. GERL, P. GUILMIN, C. JANOT

b) Si l'isotherme $T = T_c$ présente un point d'inflexion à tangente horizontale, la dérivée première et la dérivée seconde de la fonction $p = f(V)$ sont nulles pour ce point

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(V_c - B)^2} + \frac{2A}{V_c^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c - B)^3} - \frac{6A}{V_c^4} = 0$$

$$\rightarrow T_c = \frac{8A}{27BR} ; \quad V_c = 3B$$

$$p_c = \frac{A}{27B^2}$$

On remarque : $\frac{RT_c}{p_c V_c} = \frac{8}{3} = 2,67$

DIPLOME D'ETUDES UNIVERSITAIRES GENERALES
SCIENCES DES STRUCTURES ET DE LA MATIERE
MATHÉMATIQUE PHYSIQUE INFORMATIQUE
SCIENCES DE L'ÉDUCATION

© la maquette de la couverture a été réalisée par le L.E.P. Cyfflé - NANCY

Édité et imprimé par l'Institut de Recherche sur l'Enseignement des Mathématiques - (Université de Nancy I - Faculté des Sciences) -
B.P. 239 - 54506 VANDOEUVRE-les-NANCY CEDEX
Dépôt légal : 1er trimestre 1987
n° de la publication : 2-85406-099-7

Le Responsable de la collection : Philippe LOMBARD

Réf. N 540

AVERTISSEMENT

Ce module PH 1 concerne l'étude de la thermodynamique classique. Il sera divisé en cinq chapitres :

- I Les systèmes thermodynamiques
- II Les échanges d'énergie
- III Le premier principe de la thermodynamique
- IV Le second principe de la thermodynamique
- V Les conséquences du second principe

Chaque chapitre est suivi d'un certain nombre d'énoncés d'exercices.

Vous trouverez ci-joint l'ensemble du cours, ainsi que les conseils de lecture du premier chapitre et la liste des exercices que nous conseillons particulièrement de résoudre.

Vous recevrez régulièrement (environ tous les quinze jours) un document comportant la solution des exercices du chapitre précédent et les conseils de lecture pour le chapitre suivant.

Enfin il est prévu à la fin de ce module une journée consacrée à quelques manipulations destinées à illustrer ce cours, la physique étant d'abord une discipline expérimentale.

Les "outils" mathématiques dont nous nous servons sont relativement limités : dérivées partielles et formes différentielles (cf. annexe A1), résolution d'équations différentielles du premier ordre (exceptionnellement du second ordre). Nous espérons qu'ils ne constituent pas un obstacle à la compréhension du cours et à la résolution des exercices.



Conseils de lecture du chapitre I :

Les Systèmes Thermodynamiques

Dans ce chapitre, nous définissons le domaine d'étude de la thermodynamique et les grandeurs physiques qu'elle utilise.

Nous partons de l'exemple idéal du gaz parfait pour lequel il est commode d'établir des relations entre les paramètres moléculaires (microscopiques) et les grandeurs physiques atteintes par l'expérience (macroscopiques). Pour établir ces relations nous utiliserons quelques notions simples de mécanique classique (qui seront revues dans le module PH 2 : Mécanique du Point) :

- quantité de mouvement : $\vec{P} = m\vec{v}$
- énergie cinétique : $E_c = \frac{1}{2} m v^2$
- principe fondamental de la dynamique : $\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$

Cette partie du chapitre I (§ 1/1) et les exercices qui s'y rapportent (exercices 1/1 à 1/7) seront considérés comme une introduction au module.

Les notions introduites dans le cas du gaz parfait sont généralisées (§ 1/2) à un système thermodynamique défini par les trois paramètres macroscopiques pression, volume et température, puis (§ 1/3) à d'autres systèmes.

Parmi les exercices relatifs à ces deux paragraphes (exercices 1/8 à 1/17) nous conseillons particulièrement les exercices 1/8, 1/9, 1/13, 1/15 et 1/17.



Dans ce premier chapitre, nous allons définir le domaine d'étude de la thermodynamique et les grandeurs physiques qu'elle utilise. L'approche théorique se fera sur l'exemple idéal du gaz parfait pour lequel il est commode d'établir des relations entre les paramètres moléculaires et ce qui peut être atteint par l'expérience. Nous tenterons ensuite de généraliser les notions ainsi introduites, pour les rendre utilisables lors de l'étude thermodynamique d'un système quelconque.

1|1 Etude du gaz parfait.

1|1|1 Pression d'un gaz et quantité de mouvement des molécules.

On sait qu'un gaz est constitué par un grand nombre de molécules (ou d'atomes) qui, en général, interagissent les unes avec les autres et aussi avec les parois du récipient qui contient le gaz. On peut envisager d'entreprendre l'étude d'un gaz d'un point de vue strictement mécanique, en cherchant à déterminer le mouvement des molécules : on conçoit la complexité d'un tel calcul, un cm^3 de gaz à la pression ambiante contenant de l'ordre de $3 \cdot 10^{19}$ molécules.

Une approche intéressante peut cependant être faite à partir d'un gaz idéal dont les propriétés sont les suivantes :

— les molécules de masse m ont des dimensions si petites devant le volume du récipient qu'on les considère comme *ponctuelles*,

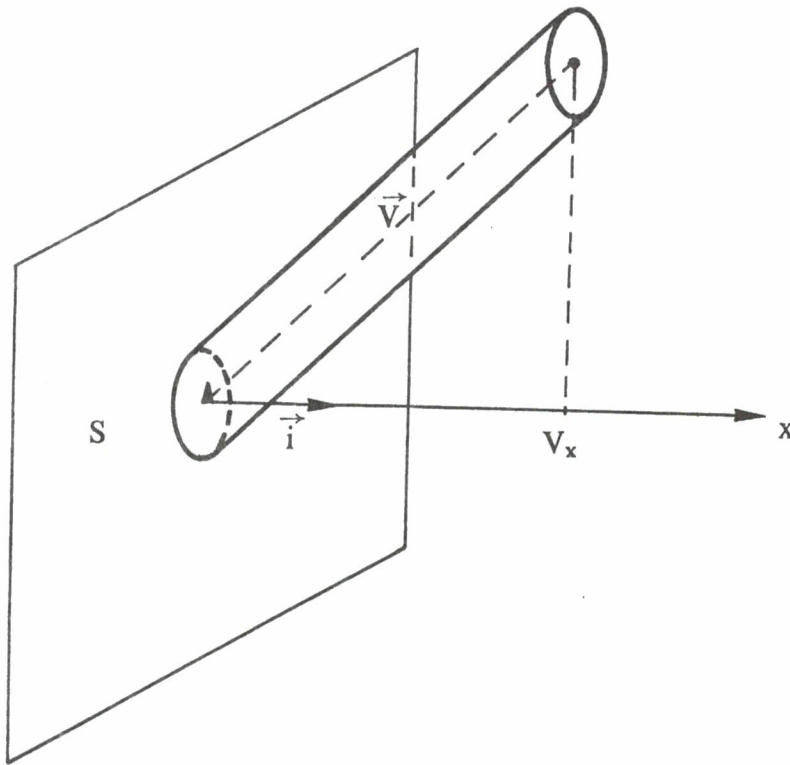
— le gaz est si « dilué » dans le vide que la distance moyenne entre les molécules est grande devant la portée des forces intermoléculaires : les molécules n'ont donc d'interactions appréciables qu'au moment des chocs et *elles se déplacent librement* entre deux chocs (les vitesses sont de l'ordre de quelques centaines de mètres par seconde).

Un tel gaz idéal est appelé *gaz parfait* : les gaz réels tendent vers ce modèle lorsqu'ils sont très dilués dans le vide.

Soit donc un gaz parfait contenu dans un récipient; le gaz interagit avec les parois du récipient à cause des chocs des molécules de gaz sur ces parois. La figure I-1 représente le choc d'une molécule sur l'élément de surface S de la paroi; $\vec{v}$ représente le vecteur vitesse de la molécule au moment du choc et v_x la composante de ce vecteur sur la normale à la paroi, dirigée vers l'intérieur du récipient (v_x est une quantité négative ici). Nous supposons que le choc est parfaitement élastique, ce qui équivaut à considérer les parois comme parfaitement réfléchissantes pour les molécules. On a donc :

$$\text{avant le choc } \vec{v} \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} \quad \text{après le choc } \vec{v}' \begin{pmatrix} -v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix}$$

Donc, au cours du choc, la molécule « gagne » la quantité de mouvement $-2mv_x$. Supposons qu'il y ait q chocs par unité de temps sur l'élément de paroi S avec une même vitesse $\vec{v}$. La variation correspondante de quantité de mouvement du gaz, par unité de temps est :



1- 1 : Choc d'une molécule sur les parois du récipient.

$$\frac{dP}{dt} = -q \cdot 2mv_x$$

Le principe fondamental de la dynamique de Newton nous indique que nous avons obtenu là l'expression de la force exercée par l'élément de paroi S sur le gaz. Par réaction, le gaz exerce sur l'élément de paroi S une force F, portée par la normale à la paroi, dirigée vers l'extérieur (car $v_x < 0$) et telle que :

$$\vec{F} = q2mv_x \cdot \vec{i}$$

Les molécules qui frappent S pendant l'unité de temps sont celles qui sont instantanément contenues dans le cylindre oblique de base S et de génératrice v; donc :

$$q = nS(-v_x)$$

où n est le nombre de molécules par unité de volume du gaz (densité numérique). On en déduit :

$$\vec{F} = -2nmv_x^2S \cdot \vec{i}$$

On peut alors définir la *pression du gaz* comme la force par unité de surface, normale à la paroi et dirigée vers l'extérieur, soit :

$$p = 2nmv_x^2 \quad (1-1)$$

En fait, il faut modifier cette relation de définition sur deux points essentiels :

a) les molécules se déplacent à des vitesses très différentes et la pression est due à un effet de moyenne; il convient donc de remplacer v_x^2 par sa valeur moyenne $\langle v_x^2 \rangle$ dans la formule (1-1);

b) ne contribuent à la pression que les molécules qui « viennent vers la paroi » soient celles qui correspondent à v_x négatif; en régime « d'équilibre », il doit y avoir autant de molécules qui *vont* subir un choc sur la paroi que de molécules qui *viennent de subir* un choc; par conséquent, sur n molécules, la moitié seulement vont vers la paroi.

Enfin, pour une *distribution isotrope* des vitesses, on peut écrire :

$$\begin{aligned}\langle v_x^2 \rangle &= \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle) \\ &= \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle\end{aligned}$$

La pression du gaz sur les parois s'écrit donc :

$$p = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle$$

ou encore, en remplaçant la densité numérique par le rapport du nombre total N de molécules au volume V du récipient :

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

Or l'énergie cinétique de translation totale des molécules s'écrit :

$$U_t = N \cdot \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$$

on obtient alors la formule dite de Bernouilli

$$pV = \frac{2}{3} U_t \quad (1-3)$$

L'énergie U_t n'existe que par le mouvement de translation des molécules qui constituent le gaz car les molécules sont considérées comme des points; on peut logiquement lui donner le nom « *d'énergie interne* » du « système » constitué par le gaz dans le récipient. Dans le calcul précédent, les molécules étant supposées ponctuelles, il n'a pas été question d'énergie de rotation des molécules; dans un modèle un peu plus élaboré, tenant compte du volume non nul des molécules, donc de leurs mouvements de rotation, on retrouve une relation du type (1-3) :

$$pV = (\gamma - 1) U \quad (1-4)$$

où U est toute l'énergie interne du gaz (énergie cinétique totale et énergie potentielle d'interaction).

Remarquons enfin que p définit la pression du gaz sur une paroi, ou force par unité de surface, en fonction de $\langle v^2 \rangle$; on pourra véritablement parler de *la pression du gaz* si on peut définir une $\langle v^2 \rangle$ *unique*, c'est-à-dire si le mouvement des molécules n'est perturbé que par des *échanges internes*, dans une sorte d'*équilibre dynamique*.

1|1|2 *La température d'un gaz et l'énergie cinétique des molécules*

Nous venons de voir que l'étude d'un gaz parfait comme un problème de chocs conduit à la notion de pression si on écrit la conservation de la quantité de mouvement, en *l'absence de toute intervention extérieure*. Dans les mêmes conditions, les chocs étant supposés élastiques, l'énergie cinétique totale du système doit se conserver. On peut donc définir une *quantité* T , proportionnelle à l'énergie cinétique de translation moyenne d'une molécule de gaz parfait, caractéristique de la conservation de l'énergie pour le *système isolé*, soit :

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{U_t}{N} = \frac{3}{2} kT \quad (1-5)$$

— k est une constante universelle, dite constante de Boltzmann et le choix d'un système d'unités détermine sa valeur.

— Le coefficient $\frac{3}{2}$ est introduit ici pour simplifier les formules ultérieures déduites de (1-5); on peut dire aussi que l'énergie cinétique moyenne de translation d'une molécule est égale à $\frac{kT}{2}$ dans chaque direction x, y, z possible pour le déplacement des molécules.

— T est appelée la température absolue du gaz et elle mesure donc le degré d'agitation des molécules; comme la pression, la température du gaz n'est définie que si cette agitation n'est pas perturbée par l'extérieur du système.

Remarque : Pour achever les déterminations de la pression et de la température, il faut pouvoir calculer $\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2$.

Ceci n'est possible que si l'on connaît une loi de distribution des vitesses. Ce calcul sera effectué en exercice dans le cas d'une distribution dite de Maxwell et la question sera reprise au chapitre VI.

1|1|3 *Deux gaz parfaits en équilibre thermique l'un avec l'autre.*

Mettons en contact deux systèmes constitués par des gaz parfaits. En continuant à supposer que les échanges s'effectuent uniquement par l'intermédiaire de chocs, on peut :

a) négliger le rôle de la paroi éventuelle de séparation en admettant que ses propres molécules ne jouent qu'un rôle de « relayeur » dans les échanges entre gaz;

b) penser que les molécules du gaz possédant en moyenne la plus forte énergie d'agitation vont en céder en moyenne à chaque choc aux molécules du second gaz, de façon que l'énergie totale des deux systèmes réunis reste constante.

Lorsque tout échange cesse, c'est que les molécules du gaz n° 1 et les molécules du gaz n° 2 possèdent en moyenne la même énergie cinétique d'agitation : au cours des chocs entre molécules, l'énergie qui passe de 1 vers 2 est identique à l'énergie qui passe de 2 vers 1. On peut donc écrire :

$$\frac{1}{2} m_1 \langle v_1^2 \rangle = \frac{1}{2} m_2 \langle v_2^2 \rangle$$

soit

$$T_1 = T_2$$

d'après (1-5)

Les deux systèmes possèdent donc la même température : ils sont dits en *équilibre thermique* l'un avec l'autre.

Remarques :

a) L'équilibre thermique de deux gaz parfaits l'un avec l'autre impose seulement l'égalité à chaque instant des énergies cinétiques moyennes d'agitation des molécules; ces valeurs peuvent varier ensemble dans le temps, sans que soit détruit l'équilibre thermique. Mais alors, comme nous l'avons vu au paragraphe 1-1-1, la pression pourra ne pas être parfaitement définie. Une condition plus stricte d'équilibre pour un gaz parfait sera donc :

$$\left. \begin{array}{l} \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \text{constante} \\ n = \text{constante} \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} T = \text{constant} \\ p = \text{constant} \end{array} \right.$$

Le gaz parfait est alors dit dans un état d'*équilibre thermodynamique*

b) On peut montrer que deux gaz parfaits qui sont mélangés se mettent en équilibre thermique lorsque le système global obtenu atteint à l'échelle moléculaire un état aussi désordonné que possible. En effet, considérons une molécule du gaz n° 1 et une molécule du gaz n° 2; soient m_1 , $\vec{v}_1$ et m_2 , $\vec{v}_2$ leurs masses et vitesses respectives. Au cours d'un choc, la quantité de mouvement $m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2$ se conserve, mais la vitesse relative $\vec{v}_2 - \vec{v}_1$ varie; quand le désordre est aussi grand que possible, la quantité de mouvement et la vitesse relative d'une paire de molécules sont orientées au hasard l'une par rapport à l'autre, ce que l'on peut traduire par :

$$\langle (\vec{v}_2 - \vec{v}_1) \cdot (m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2) \rangle = 0$$

De même, $\vec{v}_1$ et $\vec{v}_2$ sont orientées au hasard l'une par rapport à l'autre :

$$\langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle = 0$$

($\vec{v}_1$ étant choisi, on a autant de chance de trouver $\vec{v}_2$ et $-\vec{v}_2$)

On en tire :

$$\begin{aligned} 0 &= \langle (\vec{v}_2 - \vec{v}_1) (m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2) \rangle \\ &= \langle m_1 \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 - m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 - m_2 \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle \\ &= m_1 \langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle - m_1 \langle v_1^2 \rangle + m_2 \langle v_2^2 \rangle - m_2 \langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle \\ &= 0 - m_1 \langle v_1^2 \rangle + m_2 \langle v_2^2 \rangle - 0 \end{aligned}$$

d'où : $m_1 \langle v_1^2 \rangle = m_2 \langle v_2^2 \rangle$

ce qui est précisément la condition d'équilibre thermique.

1|1|4 Lois des gaz parfaits et étude macroscopique.

Si l'on utilise ensemble la relation (1-5) qui définit la température d'un gaz parfait :

$$\frac{3}{2} kT = \frac{U_t}{N}$$

et la relation de Bernouilli (1-3) :

$$pV = \frac{2}{3} U_t$$

on obtient :

$$pV = NkT \quad (1-6)$$

Cette loi, obtenue uniquement à partir de raisonnement sur le comportement mécanique des molécules du gaz, relie des *grandeurs* qui sont mesurables à l'échelle *macroscopique* de l'expérience : la pression p avec un manomètre, le volume V par les dimensions du récipient, la température T avec un thermomètre.

Ces trois grandeurs, qui représentent en somme le comportement moyen du gaz parfait, sont dites *coordonnées thermodynamiques* du système gaz parfait dans son récipient; la relation (1-6) qui introduit une dépendance entre pression, volume et température est appelée *équation d'état* du gaz parfait. Comme nous l'avons vu, les coordonnées thermodynamiques T et P , donc V par conséquent, ne sont simultanément définies que pour un équilibre thermodynamique et l'*équation d'état* n'a donc de sens et ne peut être écrite que pour un tel état d'équilibre.

L'équation d'état du gaz parfait, que nous avons obtenue par une étude à l'échelle microscopique, est si bien une loi qui relie des paramètres macroscopiques, qu'elle contient en fait plusieurs formules empiriques célèbres :

— **La loi de Mariotte ou de Boyle** : à température constante le produit pV est une constante

— **Les lois de Gay-Lussac** : si on maintient la pression constante, et en désignant par V_0 le volume du gaz à la température de la glace fondante ($t_0 = 0\text{ }^\circ\text{C}$ ou $T_0 = 273,15\text{ K}$)

$$V = \frac{V_0 T}{273,15} = V_0 \left(1 + \frac{t}{273,15} \right)$$

Si on opère à volume constant et en désignant par p_0 la pression du gaz à la température de la glace fondante

$$p = \frac{p_0 T}{273,15} = p_0 \left(1 + \frac{t}{273,15} \right)$$

— **La loi d'Avogadro** : à température, pression et nombre de molécules donnés, le volume est indépendant de la nature du gaz. En particulier pour $t = 0\text{ }^\circ\text{C}$ (ou $T = 273,15\text{ K}$) et à la pression atmosphérique normale ($p = 101\,325$ pascals), on trouve pour une mole de gaz parfait quelconque, soit $N_0 = (6,022\,52 \pm 0,000\,09)10^{23}$ molécules, un volume de $(22,413\,5 \pm 0,000\,9) \cdot 10^{-3}\text{ m}^3$ ce qui conduit d'ailleurs à la constante de Boltzmann dans le système MKSA :

$$k = (1,380\,54 \pm 0,000\,06) \cdot 10^{-23}\text{ Joule K}^{-1}$$

et $R = kN_0 = 8,314\,34 \pm 0,000\,35\text{ Joule K}^{-1}/\text{mole}$

— **La loi de Dalton** : dans un mélange de plusieurs gaz parfaits, la pression du mélange est égale à la somme des pressions partielles que les gaz exerceraient séparément si chacun d'eux occupait seul le volume total.

$$\begin{aligned} pV &= NkT = (N_1 + N_2 + \dots N_q)kT \\ &= N_1kT + N_2kT + \dots \\ &= p_1V + p_2V + \dots \\ &= (p_1 + p_2 + \dots)V \end{aligned}$$

1/2 Généralisation des notions précédentes à un système thermodynamique quelconque.

1/2/1 Définition et étude thermodynamique d'un système physique.

Une étude physique consiste à porter son intérêt sur une région restreinte de l'espace ou une portion de matière parfaitement délimitée : cette région ou cette portion artificiellement isolée constitue le système. Le reste de l'univers forme l'extérieur.

Le système étant défini, l'exemple du paragraphe 1-1 nous permet de prévoir deux approches possibles et sans doute complémentaires :

— l'une établit des relations entre des paramètres macroscopiques et examine le système dans son ensemble : c'est la thermodynamique classique ou phénoménologique,

— l'autre analyse le comportement à l'échelle atomique ou moléculaire à partir de modèles que l'on élabore : c'est la thermodynamique statistique.

Il existe une relation entre les paramètres macroscopiques mesurables (par exemple p , V , T) et les valeurs moyennes des paramètres atomiques ou moléculaires (par exemple $\langle v^2 \rangle$).

La thermodynamique macroscopique peut classer et prévoir les propriétés thermiques d'un corps, étudier les échanges énergétiques entre le système et l'extérieur sans faire d'hypothèse sur la structure de la matière; la thermodynamique microscopique ou statistique permet de comprendre les mêmes choses à partir d'hypothèses sur la structure de la matière.

1/2/2 Equilibre thermique et équilibre thermodynamique.

A l'échelle macroscopique, un système est donc suffisamment bien décrit par un petit nombre de variables telles que pression, volume, température, masse, charge électrique, indice de réfraction, etc.

Certaines de ces variables (volume, masse, charge électrique, ...) dépendent de la quantité de matière qui entre dans le système; elles sont dites *variables extensives*. D'autres variables, au contraire (pression, température, indice de réfraction...) ne dépendent pas de cette quantité de matière : elles sont dites *variables intensives*.

Le système est dit en *équilibre thermodynamique* si toutes les variables macroscopiques ont une valeur bien définie et fixe; l'équilibre thermodynamique exclut donc toute évolution du système, qu'elle soit de nature thermique, chimique, mécanique, électrique ou autre.

De par l'agitation des molécules qui le constituent, un système thermodynamique possède une certaine énergie interne, qui dépend, entre autre, de la température. Si deux systèmes à deux températures diffé-

rentes sont mis en contact, les chocs moléculaires permettent un transfert d'énergie de l'un à l'autre, jusqu'à ce que l'agitation soit en moyenne la même dans les deux systèmes. L'énergie ainsi transférée est appelée *chaleur*; lorsque tout transfert cesse en moyenne, les températures des deux systèmes sont égales et ils sont dits en *équilibre thermique* l'un avec l'autre. Certaines parois empêchent la réalisation de l'équilibre thermique : elles sont dites *adiabatiques* (isolants thermiques comme la laine de verre); d'autres parois au contraire permettent une mise à l'équilibre thermique très rapide; elles sont dites *diathermes* (bons conducteurs de la chaleur comme le cuivre). L'équilibre thermique peut être réalisé en l'absence d'équilibre thermodynamique : par exemple, le système évolue en gardant constamment la température de l'extérieur (transformation isotherme). La définition de l'équilibre thermique comme résultant d'une même agitation moyenne permet d'énoncer immédiatement une proposition connue sous le nom de principe n° zéro de la thermodynamique :

Deux systèmes qui sont en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre thermique entre eux.

1|2|3 *Equation d'état d'un système thermodynamique.*

L'exemple du gaz parfait nous a montré qu'un état d'équilibre était complètement caractérisé par la connaissance de trois variables ou coordonnées thermodynamiques : p , V , T . Mais ces trois coordonnées ne sont pas indépendantes puisqu'elles sont liées entre elles, à l'équilibre, par l'équation d'état (ou loi des gaz parfaits)

$$pV = n_M RT \quad (n_M \text{ nombre de moles})$$

Si deux des coordonnées sont imposées par l'expérience, la troisième est automatiquement déterminée.

Pour un système plus général, il existe toujours au moins deux coordonnées thermodynamiques indépendantes et on a toujours une relation, dite équation d'état, entre les coordonnées thermodynamiques pour chaque état d'équilibre.

Chaque système possède sa propre équation d'état qui est une donnée nécessaire au raisonnement thermodynamique; elle est déduite soit d'observations expérimentales, soit obtenue par des considérations théoriques sur la structure de la matière; parfois, on ne sait pas l'exprimer mathématiquement, mais cela n'enlève rien à son existence et à ses propriétés fondamentales.

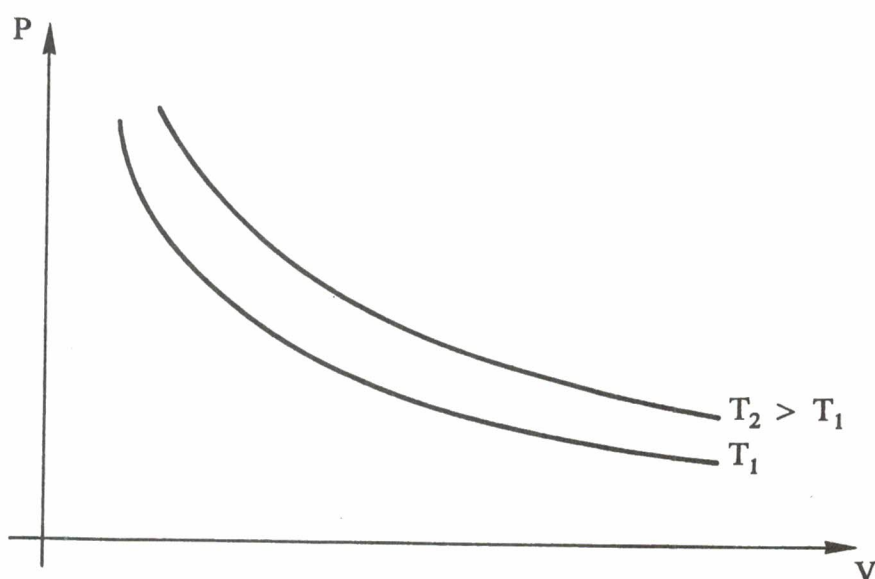
Dans le cas d'un système pouvant être décrit par trois coordonnées thermodynamiques (exemple : gaz parfait), la détermination d'un état d'équilibre peut donc être faite à partir de *deux variables indépendantes*; le choix de ces deux variables dépend du problème posé. Il est alors commode de représenter les différents états d'équilibre du système dans un diagramme à deux dimensions mettant en évidence les variables indépendantes choisies. Il est important de se souvenir que chaque point

du diagramme ne peut représenter *qu'un état d'équilibre thermodynamique* puisque c'est seulement dans ce cas que sont définies les coordonnées thermodynamiques.

Deux diagrammes sont particulièrement utilisés dans l'étude des fluides.

a) Le diagramme de Clapeyron.

Cette représentation consiste à tracer les courbes qui représentent la pression en fonction du volume pour une température donnée; les courbes obtenues s'appellent des isothermes (fig. 1-2).



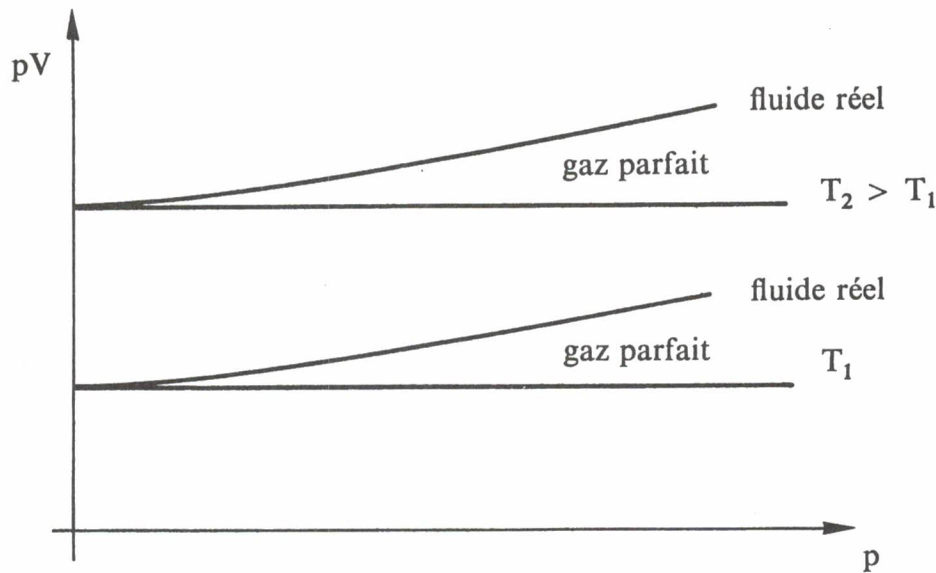
1- 2 : Deux isothermes d'un gaz parfait dans la représentation de Clapeyron.

Pour un gaz parfait, par exemple, les isothermes sont des hyperboles d'équation :

$$p = n_M \frac{RT}{V}$$

b) Le diagramme d'Amagat.

Dans cette représentation, on trace des courbes isothermes en portant le produit pV en fonction de la pression pour une température donnée. L'avantage de la représentation d'Amagat est qu'elle met particulièrement bien en évidence les écarts d'un fluide réel à la loi des gaz parfaits (fig. 1-3) : pour un gaz parfait, le produit pV est constant à une température donnée et la courbe $pV_s = f(p)$ est une simple parallèle à l'axe des abscisses; pour un fluide réel la courbe ne rejoint celle des gaz parfaits qu'à la limite de la pression nulle.



1- 3 : Deux isothermes dans la représentation d'Amagat.

1|2|4 Les transformations infinitésimales.

Nous avons dit que l'équation d'état d'un système n'a de sens, comme les coordonnées thermodynamiques, que dans la description d'un état d'équilibre. C'est dire qu'au cours d'une transformation, d'une évolution du système, il ne saurait être question d'utiliser cette équation d'état. Cependant, si le système passe d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre avec une variation relative très faible des coordonnées thermodynamiques, l'état initial et l'état final du système sont représentés par des points très voisins sur le diagramme d'équilibre et on peut admettre que l'équation d'état relie encore les paramètres pendant la transformation.

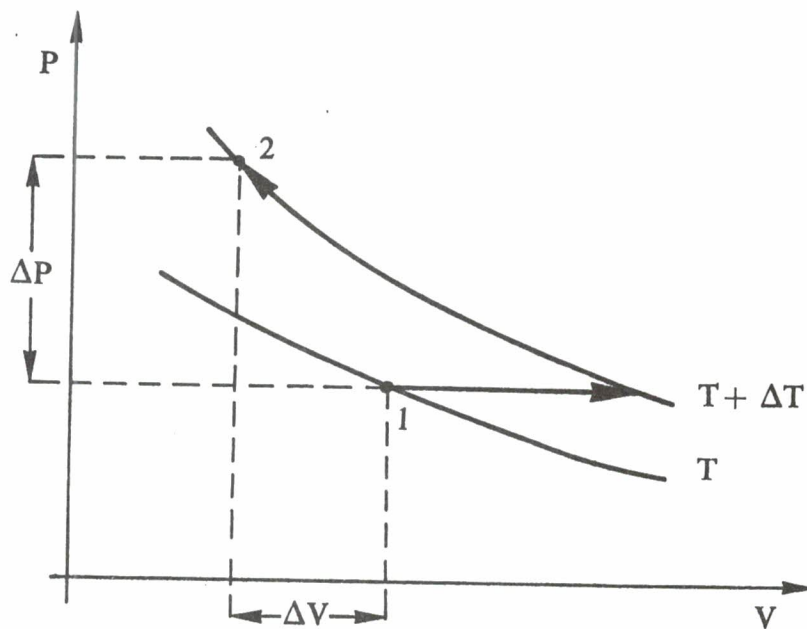
Une telle évolution du système est dite *transformation infinitésimale*. Supposons par exemple que l'équation d'état d'un système puisse être écrite sous la forme :

$$V = f(p, T)$$

Au cours d'une transformation infinitésimale où la pression varie de dp et la température de dT , on pourra écrire la variation correspondante du volume sous la forme :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \quad (1-7)$$

en faisant intervenir les dérivées partielles de $f(p, T)$ à pression et à température constante. En effet représentons, dans un diagramme de Clapeyron, l'état initial et l'état final d'une transformation infinitésimale.



1- 4

Par ① passe une isotherme correspondant à la température T et par ② une isotherme à la température $T + \Delta T$. Pour aller de ① en ②, on peut déjà faire varier le volume à pression constante, pour passer d'une isotherme à l'autre.

$$\Delta V(T) = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Delta T$$

puis se déplacer sur l'isotherme $T + \Delta T$ en faisant varier la pression :

$$\Delta V(p) = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \Delta p$$

On obtient la variation globale de volume en ajoutant algébriquement $\Delta V(T)$ et $\Delta V(p)$, soit :

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \Delta p$$

Les dérivées partielles dépendent le plus souvent de la pression et de la température et leur calcul implique théoriquement la connaissance de l'équation d'état; cependant, l'expérience permet d'en obtenir une valeur acceptable pour une transformation infinitésimale, à partir :

— du coefficient de dilatation volumique à pression constante

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

qui donne la variation relative de volume quand la température augmente

— du coefficient de compressibilité isotherme

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

qui exprime la variation de volume quand la pression varie.

Il est alors possible de réécrire la relation (1-7) :

$$dV = -\kappa V dp + \beta V dT \quad (1-8)$$

qui devient alors une véritable équation d'état, dans le domaine de température et de pression où κ et β peuvent être considérés comme des constantes. La relation (1-8) est particulièrement intéressante pour les milieux condensés (solide et liquide) dont on connaît mal les équations d'état et pour lesquels κ et β sont pratiquement constants et facilement mesurables.

Naturellement, le même raisonnement conduit à des relations analogues si l'on choisit différemment les coordonnées thermodynamiques indépendantes. Ainsi :

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

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

soit, à l'aide des deux coefficients expérimentaux β et κ :

$$dp = \frac{\beta}{\kappa} dT - \frac{1}{\kappa V} dV \quad (1-9)$$

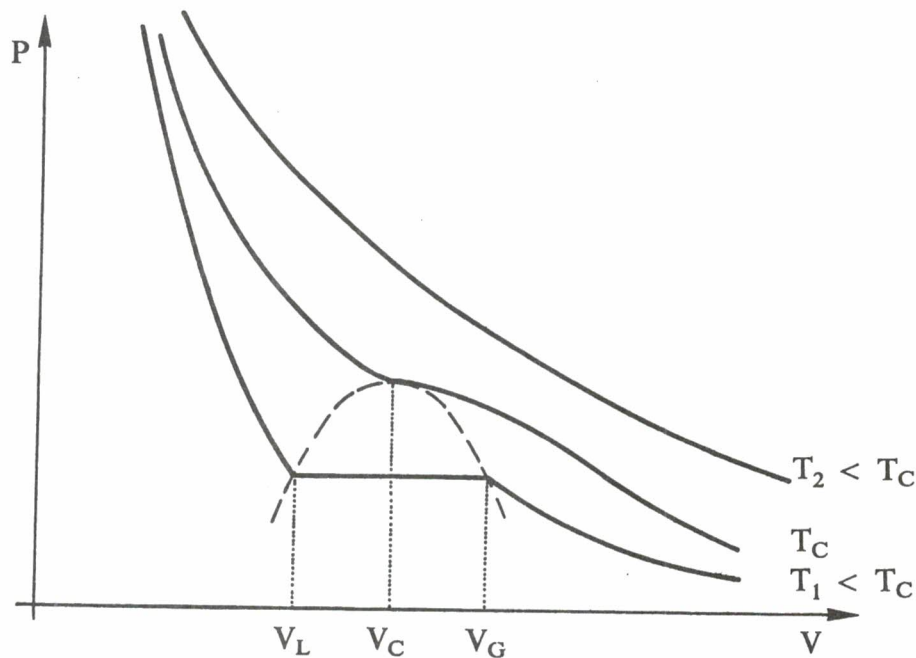
$$dT = \frac{1}{\beta V} dV + \frac{\kappa}{\beta} dp$$

(voir exercice 1|9).

1|3 Quelques exemples d'études thermodynamiques.

1|3|1 Comportement des fluides réels.

L'équation d'état des gaz parfaits ne s'applique approximativement aux fluides réels que lorsque la pression devient très faible. Dans les autres cas, l'équation d'état ne peut plus s'exprimer de manière simple. Si l'on trace expérimentalement les isothermes pour un fluide réel dans la représentation de Clapeyron, on obtient un diagramme semblable à celui de la figure 1-5.



1- 5 : Fluide réel.

A grand volume et faible pression, toutes les courbes isothermes ressemblent à celles d'un gaz parfait ; mais si l'on comprime le fluide, le comportement va dépendre de la température :

- au-dessus d'une certaine valeur T_c dite température critique, le fluide se comprime régulièrement en restant gazeux et la fonction $p = f(V)$ est régulière. Cependant, cette fonction s'écarte notablement de la loi de Mariotte.

- en-dessous de T_c on observe le phénomène de condensation dès que le volume atteint une valeur V_G . Une partie du gaz de plus en plus grande passe à l'état liquide au fur et à mesure que le volume diminue, et pour une valeur V_L , il n'y a plus que du liquide. Pendant tout le domaine de coexistence gaz-liquide, la pression reste constante et l'isotherme comporte donc un palier dit de liquéfaction. Si on continue à diminuer le volume, la pression du liquide croît alors très rapidement (il y a solidification quand la pression est suffisante).

- à la température T_c le palier se réduit à un point d'inflexion à tangente horizontale : le point critique de coordonnées thermodynamiques T_c, V_c, p_c . En-dessous de la courbe en pointillés sur la figure 1-4, dite courbe de saturation, il y a toujours coexistence de l'état liquide et de l'état gazeux.

La très grande différence de comportement entre le gaz parfait et un fluide réel vient vraisemblablement de l'existence des forces intermoléculaires qu'il n'est pas possible de négliger. Bien qu'électriquement neutres, les molécules d'un gaz :

- se repoussent très fortement à courte distance car le principe de Pauli interdit l'interpénétration des nuages électroniques des deux molécules. Cette répulsion dérive d'un potentiel en $1/r^{12}$, si r est la distance entre deux molécules.

— s'attirent à longue distance par interaction entre les moments dipolaires électriques instantanés; en effet, si pour les molécules non polaires, il n'existe pas de moment dipolaire électrique permanent, elles sont toujours polarisables, par exemple sous l'action du moment instantané des autres molécules, qui n'est nul qu'en moyenne au sens où l'entend la mécanique quantique. Ces forces attractives sont dites *forces de Van der Waals* et elles dérivent d'un potentiel qui varie en $-1/r^6$. On peut donc tenter empiriquement d'améliorer l'équation d'état des gaz parfaits en tenant compte des remarques qui viennent d'être faites.

a) Pour tenir compte de la pénétration impossible des molécules, on peut écrire que la pression devient infinie lorsque le volume du fluide est égal à autant de fois le volume moléculaire b qu'il y a de molécules en présence. On passe ainsi de :

$$p = \frac{NkT}{V}$$

à

$$p = \frac{NkT}{V - Nb}$$

b) Par ailleurs, l'attraction des molécules entre elles a une conséquence importante au voisinage des parois. En effet, une molécule proche de la paroi est *surtout* attirée vers l'intérieur du récipient par les autres molécules : il en résulte une diminution de la pression au sens où nous l'avons définie, c'est-à-dire une diminution de la vitesse de choc et du nombre de chocs. En première approximation, on peut penser que cette attraction « parasite », par molécule, est proportionnelle à la densité numérique n de molécules; comme par ailleurs le nombre de molécules qui frappent la paroi est aussi proportionnel à n , la diminution de pression qui résulte de l'effet attractif est du type :

$$an^2 = \frac{aN^2}{V^2}$$

On obtient finalement l'équation d'état :

$$p = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}$$

ou pour une mole :

$$p = \frac{RT}{V - B} - \frac{A}{V^2} \quad (1-10)$$

c'est l'équation d'état dite du gaz de Van der Waals.

En fait, le lecteur verra en exercice que cette équation d'état permet bien d'interpréter l'existence d'un point critique, mais ne permet pas de retrouver le palier de liquéfaction.

A l'heure actuelle, il n'existe aucune équation d'état qui soit en accord exact avec l'expérience dans tout le domaine de température.

1|3|2 *Etude thermodynamique d'un condensateur plan.***a) Choix des paramètres.**

La température intervient nécessairement ne serait-ce que dans la dilatation des armatures. L'état électrique est complètement décrit par la connaissance de la charge q et la différence de potentiel U entre les armatures. Si le diélectrique est le vide, il n'y a pas à introduire d'autres coordonnées thermodynamiques. Si le diélectrique est un milieu matériel, son état dépend en plus de la pression p et du volume V . On a donc : T, U, q, V, p comme coordonnées thermodynamiques.

b) Equation d'état.

C'est l'électricité classique qui nous renseigne

$$q = \frac{\epsilon S}{e} U$$

ϵ : permittivité diélectrique du matériau, dépend de la pression et de la température

S : aire des armatures, dépend de la température

e : épaisseur du diélectrique, dépend de la température.

Les fonctions $\epsilon(T, p)$; $e(T)$; $S(T)$ font partie des données du problème thermodynamique et sont déterminées soit théoriquement, soit empiriquement.

1|3|3 *Etude thermodynamique de l'allongement d'un fil.***a) Coordonnées thermodynamiques.**

— pression p , volume du fil V , température T

— longueur L du fil

— traction exercée sur le fil $\mathcal{F}$.

En première approximation, le volume varie peu et la pression extérieure a une influence qui peut être considérée comme négligeable. Il reste donc trois coordonnées thermodynamiques essentielles : $L, \mathcal{F}, T$.

b) Equation d'état.

Elle est normalement du type : $f(\mathcal{F}, L, T) = 0$. En fait, il est plus commode d'utiliser ici l'expression propre aux transformations infinitésimales, en y faisant intervenir des coefficients expérimentaux facilement mesurables, soit :

— le coefficient de dilatation linéaire, à traction constante :

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}}$$

— le module d'élasticité à température constante qui est l'accroissement de la traction par unité de surface à appliquer pour obtenir un allongement relatif donné :

$$E = \frac{L}{S} \cdot \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L} \right)_T \quad S \text{ section du fil}$$

De l'expression différentielle :

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}} dT + \left(\frac{\partial L}{\partial \mathcal{F}} \right)_T d\mathcal{F}$$

on peut alors obtenir :

$$dL = \alpha L dT + \frac{L}{SE} d\mathcal{F} \quad (1-11)$$

Cette relation peut éventuellement s'intégrer dans un petit domaine de température et de traction si l'on veut exprimer l'équation d'état autrement qu'en variations (voir en exercice).

Le processus décrit est très général : tout problème thermodynamique passe nécessairement par un inventaire des coordonnées essentielles qui décrivent les états d'équilibre du système et par l'élaboration théorique ou expérimentale d'une équation d'état. Ensuite seulement, le raisonnement thermodynamique commun à tous les systèmes pourra être appliqué et conduire à des conclusions dont la vérification sera un test de validité des hypothèses introduites dans la description primitive du système.

Exercices

1|1 Des radiations électromagnétiques dans un récipient vide de volume V se comportent comme un gaz de photons, en équilibre avec les parois à la température T .

a) Le photon n'ayant pas de masse au repos, comment doit-on réécrire la relation 1-1 du cours pour lui conserver un sens physique. On rappelle que les photons se déplacent à la vitesse c de la lumière, possèdent une énergie égale à $h\nu$ et une quantité de mouvement $|\vec{p}| = \frac{E}{c} = \frac{h\nu}{c}$

b) Comment peut-on alors définir la « pression de radiation » sur les parois du récipient.

c) En déduire la valeur du produit pV en fonction de l'énergie totale U du gaz de photons et la valeur du coefficient dans l'expression (1-4). Quelle relation existe-t-il entre le volume et la pression de radiation pour une transformation adiabatique.

d) L'expérience montre que l'énergie totale U est proportionnelle au volume et la quatrième puissance de la température : $U = a V T^4$. En déduire l'équation d'état du gaz de photons et le changement de volume dans une transformation isotherme. Comment sont représentées les transformations isothermes réversibles dans un diagramme de Clapeyron ?

1|2 Calculer la vitesse quadratique moyenne $\sqrt{\langle v^2 \rangle}$ pour des molécules d'oxygène à la température de 30 °C. On admettra que l'oxygène suit approximativement les lois des gaz parfaits. La masse moléculaire de l'oxygène est $M = 32$.

1|3 On considère un gaz à l'équilibre thermique dont la distribution des vitesses obéit à une loi de Maxwell, c'est-à-dire que la probabilité de trouver une molécule avec une vitesse de module comprise entre v et $v + dv$ est égale à :

$$f(v) dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) v^2 dv$$

Calculer la vitesse la plus probable, la vitesse moyenne et la vitesse quadratique moyenne. Application numérique au cas de l'hydrogène pour des températures de 200 °C et 500 °C.

1|4 Un gaz étant contenu dans un récipient, on se propose de calculer le nombre de molécules qui frappent les parois par unité de surface et par unité de temps.

a) Si $f(v) dv$ est la probabilité pour qu'une molécule ait une vitesse de module compris entre v et $v + dv$, et en désignant par n la densité numérique, exprimer le nombre de molécules N' de vitesse v situées dans un volume $d\tau$ caractérisé par ses coordonnées sphériques r, θ, φ . On place l'origine au centre de l'élément de surface dS de paroi concerné par les chocs.

b) Si $d\Omega$ est l'angle solide sous lequel on voit un élément de surface dS placé à l'origine depuis le volume $d\tau$ et en admettant une distribution isotrope des vitesses, exprimer le nombre dn' des molécules qui, parmi les N' précédentes, ont une vitesse bien orientée pour qu'elles atteignent l'élément de surface dS .

c) En déduire le nombre n' de molécules ayant la vitesse v et qui atteignent l'élément dS pendant un temps dt et le nombre ν de chocs par unité de surface et par unité de temps (en fonction de la vitesse moyenne, puis de la pression, compte tenu du problème 1-3).

1|5 Un récipient partiellement rempli de mercure, de masse atomique 201, est fermé parfaitement à l'exception d'un petit trou de surface 10^{-3} cm^2 situé au-dessus du niveau du liquide. Le récipient est maintenu à 0°C dans une enceinte où l'on entretient continuellement un vide poussé. Au bout de 30 jours, on constate que l'on a perdu 24 mg de mercure. Quelle est la pression de vapeur du mercure à 0°C ?

1|6 Un récipient contient initialement une mole d'air sous une pression égale à deux fois la pression atmosphérique. Le gaz s'échappe dans l'atmosphère par un petit trou de surface 10^{-3} cm^2 ; au bout de combien de temps la surpression n'est-elle plus que de $1/10$? Les parois du récipient sont parfaitement diathermes et la température extérieure reste égale à 0°C . On admet que l'air est constitué d'oxygène pur.

1|7 Dans une jauge de Pirani pour mesurer les basses pressions, un fil fin est maintenu à température élevée par effet Joule. On admet que les molécules du gaz arrivent sur le fil comme celles d'un gaz à température ambiante (20°C) et le quittent, après choc, à la température du fil.

Quelle puissance calorifique par unité de longueur du fil est nécessaire pour maintenir un filament de $1/10 \text{ mm}$ de diamètre à 100°C au-dessus de la température ambiante dans de l'hélium sous une pression de 10^{-3} mm de mercure (les autres pertes sont négligées).

1|8 On considère un gaz obéissant à l'équation de Van der Waals

$$p = \frac{RT}{V - B} - \frac{A}{V^2}$$

a) Tracer deux isothermes, l'une à haute température, l'autre à basse température dans la représentation de Clapeyron.

b) Montrer qu'il existe une isotherme $p = f(V)$ qui présente un point d'inflexion à tangente horizontale pour une certaine température critique T_c . Calculer les valeurs correspondantes de la pression p_c et du volume V_c . En déduire la valeur du rapport $\frac{RT_c}{p_c V_c}$ et le comparer aux valeurs expérimentales : 1,10 pour le mercure, 4,35 pour l'eau.

1|9 On désigne par β et κ les coefficients de dilatation thermique et de compressibilité. Montrer que pour toute substance :

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_p$$

$$\frac{\beta}{\kappa} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

1|10 Quelles sont les grandeurs qui jouent le rôle de la variable d'extension et de la variable d'intensité :

a) dans l'énergie cinétique;

b) dans l'énergie de pesanteur.

1|11 Les solides monoatomiques (métaux) obéissent assez bien à l'équation d'état de Grüneisen :

$$pV + G(V) = \Gamma U$$

où V est le volume molaire

$G(V)$ une fonction du volume seul

Γ une grandeur constante

Montrer que

$$\Gamma = \frac{\beta}{\kappa} \frac{V}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}$$

1|12 Dans quelles conditions est-il raisonnable d'écrire l'équation d'état d'un solide sous la forme :

$$V = V_0 - Ap + BT$$

où V_0 , A et B sont des constantes dont on précisera la signification physique.

1|13 L'expérience montre, pour un gaz déterminé, que les coefficients de dilatation et de compressibilité varient comme :

$$\beta = \frac{A}{AT + Bp} \quad ; \quad \kappa = \frac{1}{p} - \frac{B}{AT + Bp}$$

où A et B sont des constantes.

Déterminer l'équation d'état de ce gaz et la comparer avec celle de Van der Waals.

1|14 On donne la température et l'indice de réfraction d'un liquide. Le système thermodynamique est-il défini ?

1|15 Déterminer l'équation d'état d'un fil élastique dans un domaine où le coefficient de dilatation et le module d'élasticité peuvent être considérés comme constants.

1|16 On considère le système thermodynamique constitué par un générateur de courant dont la f.é.m. à vide est e et la résistance interne r .

Définir les coordonnées thermodynamiques du système

Proposer une équation d'état

Quand le système est-il en équilibre thermodynamique ?

1|17 Un fluide obéit à l'équation d'état :

$$p(V - b) \exp \frac{a}{VRT} = RT$$

Calculer les coordonnées thermodynamiques du point critique.

Le premier chapitre nous a montré comment la thermodynamique phénoménologique et la thermodynamique statistique étudient les propriétés des systèmes physiques pour lesquels interviennent les notions de température et de chaleur. Nous avons vu aussi comment les différents paramètres macroscopiques qui décrivent un système sont reliés à l'énergie d'agitation des molécules, notamment sur l'exemple du gaz parfait. Il faut donc prévoir qu'une partie importante de la thermodynamique sera constituée par l'étude des échanges d'énergie entre le système considéré et le milieu extérieur, ou bien entre systèmes différents.

Nous pouvons dès maintenant penser que ces échanges d'énergie se feront essentiellement sous deux formes :

a) *une forme ordonnée*, consécutive à l'action de forces extérieures au système, appliquées à l'échelle macroscopique, comme par exemple la compression d'un gaz dans un cylindre sous l'action d'un piston sur lequel on agit.

Cette forme ordonnée, ou macroscopique, des échanges d'énergie est appelée *le travail*. Le travail peut être de nature mécanique, électrique, chimique, magnétique, ...

b) *une forme désordonnée*, que nous avons déjà signalée et qui consiste à faire varier le degré d'agitation des molécules du système par interaction désordonnée avec les molécules de l'extérieur ou d'un autre système : c'est *la chaleur*.

Nous allons étudier dans le présent chapitre les propriétés de ces deux formes d'échange énergétique et envisager les moyens de les déterminer lorsque cela est possible.

2|1 Echanges de travail entre le système et l'extérieur.

2|1|1 Définitions et conventions.

Nous désignerons par W la quantité d'énergie échangée sous forme de travail, donc de manière ordonnée, entre le système et le milieu extérieur. Par convention, W sera compté positivement si c'est le système qui le reçoit et négativement si le système cède de l'énergie, sous cette forme, à l'extérieur.

En général, lorsqu'une force $\vec{F}$ déplace son point d'application d'une quantité $d\vec{\ell}$, infinitésimale, le travail correspondant s'exprime par :

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{\ell} \quad (2-1)$$

D'une manière générale, $\vec{F}$ est la force que l'extérieur applique au système.

Si la force dérive d'un potentiel, on sait qu'il est possible d'écrire :

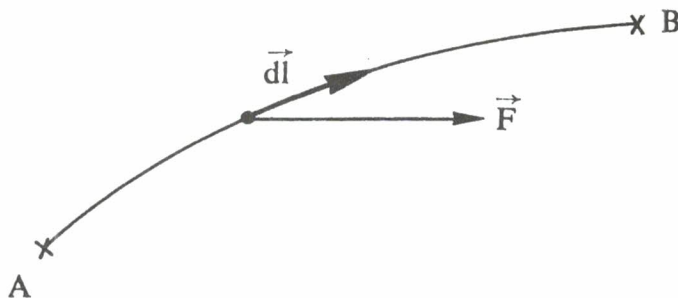
$$\vec{F} = - \overrightarrow{\text{grad } U}$$

$$\text{d'où} \quad \vec{\mathcal{F}} \cdot d\vec{\ell} = - \overrightarrow{\text{grad } U} \cdot d\vec{\ell} = - dU$$

$$\text{et} \quad \delta W = - dU$$

Exceptionnellement, le travail produit au cours d'un déplacement infinitésimal est alors une quantité différentielle exacte et on peut facilement calculer le travail global correspondant à un déplacement depuis un point A jusqu'à un point B, soit :

$$W = U_A - U_B$$



2- 1 : Calcul du travail de la force $\vec{F}$.

Si la force ne dérive pas d'un potentiel mais que l'on connaît exactement sa valeur en chaque point du déplacement qui permet d'aller de A en B, on peut encore calculer le travail global, par l'expression :

$$W = \int_A^B \vec{\mathcal{F}} \cdot d\vec{\ell}$$

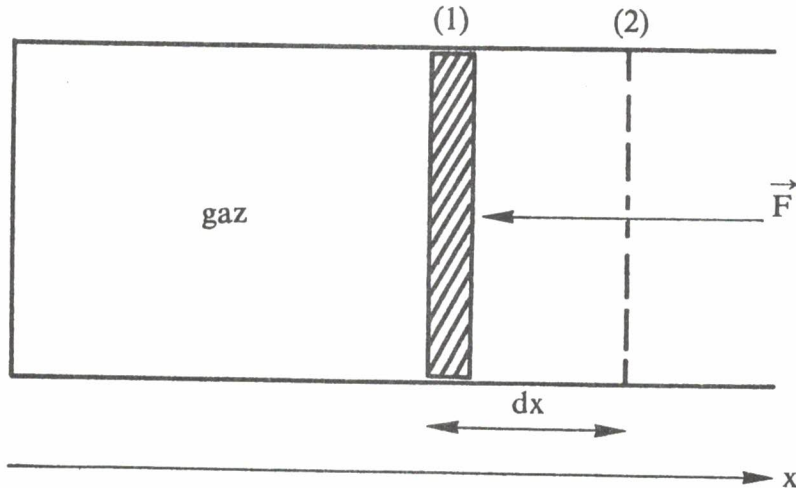
Par contre, si la force $\vec{\mathcal{F}}$ n'a pas une définition parfaite en chaque point de l'évolution du système, alors on ne peut plus calculer le travail.

Dans les deux derniers cas, l'expression 2-1 n'a aucune raison d'être une différentielle totale exacte. Par ailleurs, W n'est pas à proprement parler une variable qui caractérise l'état du système puisque ce n'est pas la seule forme d'échange énergétique qui peut intervenir. Pour marquer cette différence tant mathématique que physique, nous réserverons la notation d (dT , dV , ...) pour les variations infinitésimales des coordonnées thermodynamiques ou les différentielles totales exactes; nous emploierons le symbole δ (δW , ...) pour les variations infinitésimales des autres grandeurs qui ne sont pas des grandeurs d'état.

2|1|2 Expression du travail de détente d'un gaz.

Répetons une fois de plus, tant cela est important, que le travail échangé entre le système et le milieu extérieur est un transfert ordonné d'énergie résultant de l'action de *forces extérieures au système*, quelle que soit leur nature.

Envisageons par exemple le système thermodynamique constitué par un gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston sur lequel s'exerce une force extérieure $\vec{F}$.



2- 2 : Travail de détente d'un gaz.

Supposons que le gaz se « détende » de façon que le piston passe d'une position (1) initiale à une position (2) finale, comme l'indique la figure 2-2. Au cours de ce déplacement de longueur dx , le système travaille contre la force extérieure $\vec{F}$ et le travail échangé s'écrit :

$$|\delta W| = |\vec{F} \cdot d\vec{x}| = |\vec{F} \cdot dx|$$

En désignant par S la surface du piston, on peut introduire la *pression extérieure* p_{ex} telle que :

$$p_{ex} = \frac{\vec{F}}{S}$$

Compte tenu des conventions de signe adoptées, le travail échangé au cours de la détente est donc :

$$\delta W = - p_{ex} \cdot dV \quad (2-2)$$

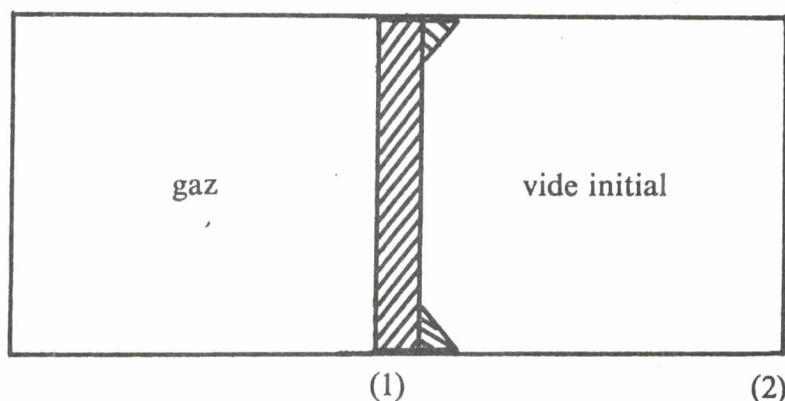
où $dV = S dx$ représente la variation du volume occupé par le gaz.

L'expression (2-2) est toujours valable quel que soit le type d'évolution subie par un gaz. Il faut noter que p_{ex} qui figure dans le travail *n'est pas en général la coordonnée thermodynamique « pression du gaz »*.

Exemples.

a) Une détente d'un gaz dans le vide.

Imaginons un système constitué par une boîte close, divisée en deux compartiments par une cloison. Dans l'état initial, le compartiment de gauche contient un gaz tandis que le compartiment de droite est entière-



2- 3

ment vide. La cloison est maintenue en place par des cales. Si ces cales cèdent, la cloison se déplace rapidement jusqu'au fond de la boîte, en position (2). Au cours de cette évolution, il n'y a visiblement pas de travail échangé avec l'extérieur et c'est bien ce que confirme la relation 2-2 en écrivant que la cloison se déplace contre une pression nulle, alors que la pression du gaz n'est nulle à aucun moment de la transformation.

Notons au passage que cette « pression du gaz » n'est définie qu'à l'état initial et à l'état final; en cours d'évolution, des mouvements turbulents peuvent se produire de sorte que les états intermédiaires ne peuvent pas être décrits à partir des variables macroscopiques.

b) Détente d'un gaz dans l'atmosphère.

C'est le cas de la figure 2-2 où la pression extérieure p_{ex} est celle de l'atmosphère et reste donc constante pendant toute la durée de la détente. On est donc dans le cas où l'on peut écrire :

$$W = \int_1^2 \delta W = \int_1^2 -p_{ex} dV$$

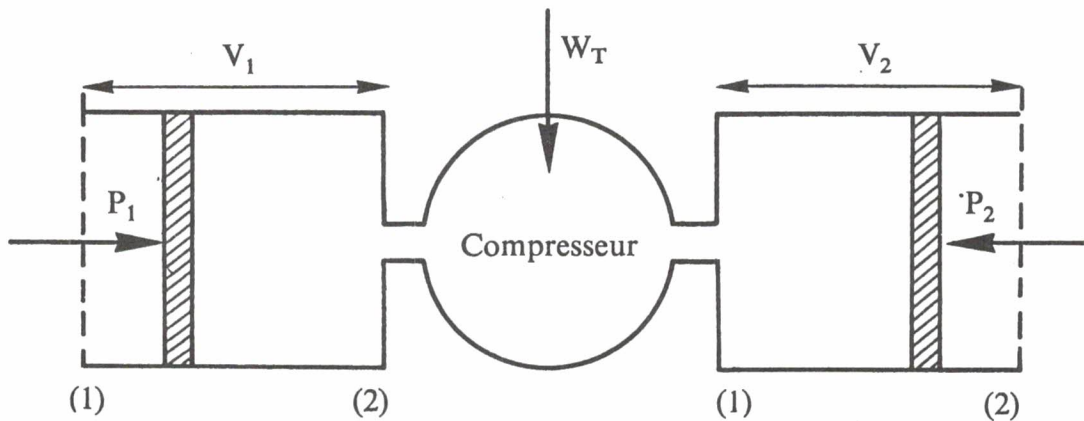
soit dans le cas présent :

$$W = p_{ex}(V_1 - V_2)$$

où V_1 et V_2 représentent respectivement le volume occupé par le gaz avant et après la détente. Là encore, p_{ex} ne représente pas la pression du gaz, exception faite de l'état final.

c) Calcul d'un travail de transvasement.

Transvaser un gaz, c'est le faire passer d'un récipient où il occupe le volume V_1 sous la pression p_1 dans un autre récipient où il occupe le volume V_2 sous la pression p_2 . Ce problème se pose par exemple pour le remplissage des bouteilles de gaz comprimé; on a alors $p_2 > p_1$ et c'est une machine appelée compresseur qui effectue le travail.



2- 4 : Transvasement d'un gaz.

On peut envisager la transformation de la façon suivante : le compresseur est situé entre deux cylindres contenant chacun un piston mobile. Sur le piston de gauche le milieu extérieur exerce constamment la pression p_1 et ce piston se déplace de la position (1) à la position (2) pendant que le cylindre se vide dans le compresseur; le volume varie ici de V_1 à 0, ce qui correspond à un travail échangé avec l'extérieur tel que $W_1 = p_1 V_1$ [$-p_1 (0 - V_1)$]

Le compresseur effectue alors le travail de transvasement W_t . Ensuite, le gaz pénètre dans le cylindre de droite en luttant contre une pression p_2 , le piston se déplaçant de la position (1) à la position (2), tandis que le volume varie ici de 0 à V_2 ; ceci correspond à un travail échangé avec l'extérieur tel que :

$$W_2 = -p_2 V_2 \quad [-p_2 (V_2 - 0)]$$

Donc le travail total échangé avec l'extérieur est :

$$\begin{aligned} W &= p_1 V_1 + W_t - p_2 V_2 \\ &= -\Delta(pV) + W_t \end{aligned}$$

Si l'on considère une transformation infinitésimale, seule valable pour permettre aux pressions initiale et finale d'être constantes, on écrira :

$$\delta W = -d(pV) + \delta W_t = -pdV$$

$$\text{soit :} \quad \delta W_t = Vdp \quad (2-3)$$

qui est le travail nécessaire pour augmenter de dp la pression d'un gaz occupant un volume V .

On introduit cependant un *cas idéal*, où il est possible de calculer le travail échangé entre un système et le milieu extérieur à partir de la pression du gaz; ce cas est celui des transformations quasi-statiques ou réversibles que nous allons envisager maintenant.

2|1|3 Transformations réelles et transformations réversibles.

Nous savons donc qu'à un état d'équilibre d'un système thermodynamique correspondent des valeurs bien déterminées de certains paramètres macroscopiques : pression, volume, température... Au contraire, quand le système évolue, ces paramètres sont souvent mal définis, varient de point en point et n'ont donc pas de valeurs uniques bien déterminées.

Les états d'équilibre sont donc les seuls qui peuvent être décrits simplement et en particulier il existe alors des relations simples entre les coordonnées thermodynamiques du système et l'action de l'extérieur. Par exemple, un gaz enfermé dans un cylindre par un piston mobile sera à l'équilibre s'il exerce sur ce piston une pression égale à la pression extérieure.

Il est donc intéressant d'envisager des transformations non réelles, dites réversibles, telles qu'à chaque instant le système puisse pratiquement être considéré comme dans un état d'équilibre. Alors, à chaque instant la pression du gaz, par exemple, sera égale à la pression extérieure et, dans la relation (2-2), p_{ex} peut être remplacée par la coordonnée thermodynamique du système soit :

$$\delta W = -pdV \quad (2-4)$$

L'intérêt d'une telle transformation idéale, c'est notamment qu'elle permet de calculer le travail échangé en connaissant simplement les états initial et final de la transformation, et l'équation d'état.

Exemple : détente isotherme d'un gaz parfait.

Si la détente est réversible, c'est une succession d'états d'équilibre et à chaque instant de la détente, on peut écrire :

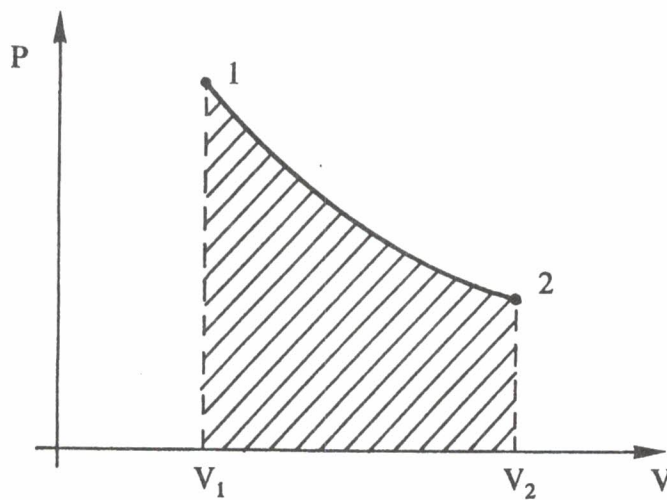
$$p = \frac{RT}{V} \quad \text{donc} \quad \delta W = -RT \frac{dV}{V}$$

Si la détente est isotherme (T constante) et s'effectue depuis un volume V_1 jusqu'à un volume V_2 , on a :

$$W = -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -RT \operatorname{Log} \frac{V_2}{V_1}$$

De plus, on peut donner une représentation graphique commode du travail échangé. Comme chaque instant de la transformation réversible est un état d'équilibre, il peut être représenté par un point dans un diagramme d'état; la transformation entière peut donc être aussi représentée dans un diagramme d'état par une ligne continue allant de l'état initial à l'état final (exemple sur la figure 2-5). Dans la représentation

de Clapeyron : $W = - \int_1^2 p dV$ a pour valeur absolue l'aire située sous la courbe représentant la transformation réversible. Ceci implique que même pour la transformation réversible (idéale) le travail dépend de



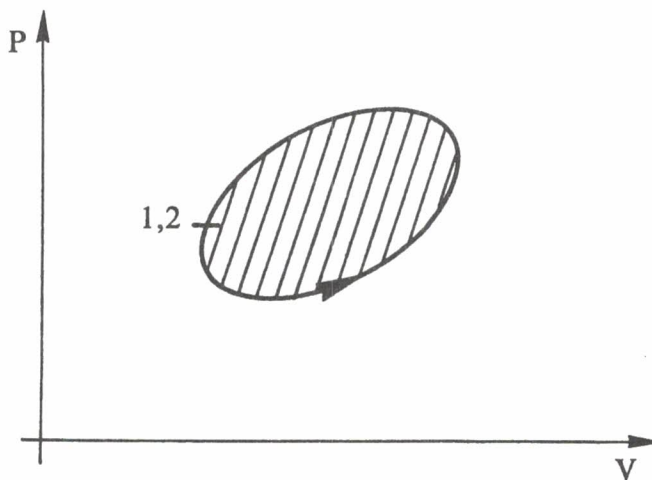
2- 5 : Détente réversible de V_1 à V_2 .

la transformation réalisée puisque la forme de la courbe représentative intervient, en plus des états initial et final.

Si la transformation réversible est telle que le système revienne à l'état initial après évolution, la transformation est dite cyclique; la courbe représentative est alors fermée dans un diagramme d'état et le travail échangé :

$$W = - \oint p dV$$

est égal à l'aire intérieure à la courbe dans une représentation de Clapeyron.



2- 6 : Transformation cyclique de (1) à (2).

Remarques :

a) *Seules les transformations réversibles peuvent être représentées par une courbe dans un diagramme d'état.*

Pour les transformations non réversibles, réelles ou irréversibles, seuls les deux points représentant les états initial et final peuvent être placés dans un diagramme d'état car en cours de transformation, les coordonnées thermodynamiques ne sont pas définies. Corrélativement, seules les transformations réversibles permettent le calcul du travail par intégration le long d'une courbe.

b) Les transformations réelles qui impliquent l'idée de mouvement, contraire à l'équilibre, sont toutes irréversibles. Une transformation réelle sera d'autant plus proche d'une transformation réversible qu'elle s'effectuera plus lentement.

c) Le sens d'une transformation réversible peut s'inverser à tout instant puisque chaque état intermédiaire est un équilibre dont on peut aussi bien s'écarter d'un côté que de l'autre.

2|1|4 Généralisation de l'expression du travail.

Nous venons de voir que le travail échangé entre le système et le milieu extérieur peut se mettre, dans le cas d'un gaz, sous la forme :

$$\delta W = - p dV$$

Envisageons maintenant un fil qui subit un allongement dL sous l'effet d'une traction $\vec{F}$; le travail s'écrit dans ce cas :

$$\delta W = F \cdot dL \quad (> 0 \text{ si } dL > 0)$$

F est la force appliquée de l'extérieur; si la transformation est réversible, c'est aussi la tension du fil. De même, un condensateur dont la charge varie de dq sous une tension U échange avec l'extérieur le « travail thermodynamique » :

$$\delta W = U \cdot dq$$

U est une tension extérieure appliquée; c'est aussi la tension interne aux bornes du condensateur si la transformation est réversible.

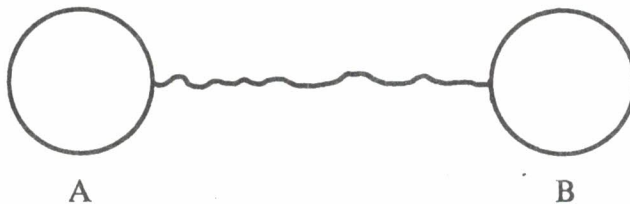
On pourrait multiplier les exemples, pour constater finalement que le *travail thermodynamique* s'exprime toujours comme le *produit d'une grandeur indépendante de la quantité de matière* (ou variable intensive ou force généralisée) *par la variation d'une grandeur qui dépend de cette quantité de matière* (ou variable extensive ou déplacement généralisé)

$W = X \quad d \quad Y$		(2-5)
↑	↑	
facteur d'intensité ou variable intensive	variation du facteur d'extension ou de la variable extensive	

On remarque de plus que les facteurs d'intensité (ou variables intensives) sont égaux pour deux systèmes en équilibre : ce sont les variables intensives qui commandent le sens du déplacement (pression, force, différence de potentiel...) Par contre, les facteurs d'extension (ou variables extensives) n'interviennent pas dans la définition de l'équilibre mais s'échangent en se conservant globalement au cours des transformations; ce sont nécessairement des grandeurs additives (volume, charges électriques, etc.)

Exemple :

Considérons le système thermodynamique constitué par deux conducteurs électriques A et B (Fig. 2-7) reliés entre eux par un fil initialement isolant (non conducteur d'électricité). Soient Q_A , V_A , C_A et Q_B , V_B , C_B les charges, potentiels et capacités respectifs des deux conducteurs dans l'état initial.



2- 7 : Transfert de charge du conducteur A au conducteur B.

On a : $Q_A = C_A V_A$ et supposons $V_A > V_B$
 $Q_B = C_B V_B$

Transformation : le fil de liaison devient brusquement conducteur; les charges positives s'écoulent alors des potentiels élevés vers les potentiels les plus bas. On a un nouvel état d'équilibre lorsque :

$$V'_A = V'_B = V_f \text{ (égalité des variables d'intensité à l'équilibre)}$$

avec $V'_A < V_A$ (la variable intensité règle le sens de la transformation)
 $V'_B > V_B$

et $Q'_A + Q'_B = Q_A + Q_B$ (la variable extensive se conserve globalement et correspond à un échange pendant la transformation)
 $Q'_A = C_A V'_A < Q_A$
 $Q'_B = C_B V'_B > Q_B$

Le problème se résout entièrement à partir de là :

$$(C_A + C_B) V_f = C_A V_A + C_B V_B$$

soit :

$$V_f = \frac{C_A V_A + C_B V_B}{C_A + C_B}$$

et

$$Q'_A = \frac{C_A}{C_A + C_B} (C_A V_A + C_B V_B);$$

$$Q'_B = \frac{C_B}{C_A + C_B} (C_A V_A + C_B V_B)$$

2|2 Echanges de chaleur entre le système et l'extérieur.

2|2|1 Existence d'une autre forme d'échange que le travail.

Nous venons d'examiner comment il peut y avoir transfert d'énergie entre le système et l'extérieur, ou entre deux systèmes, par action de forces extérieures ordonnées, macroscopiques, appliquées aux systèmes comme, par exemple, la compression d'un fluide dans un cylindre à l'aide d'un piston. Ce travail échangé laisse le système dans un état final caractérisé par ses coordonnées thermodynamiques indépendantes, par exemple p et T dans le cas d'un gaz parfait. Les relations (1-2) et (1-5) qui définissent pression et température :

$$p = \frac{1}{3} nm \langle v^2 \rangle$$

$$\frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle \quad (1-5)$$

montrent bien qu'en dernier ressort la modification de p ou T , ou des deux, par échange de travail se traduit par une modification de l'état microscopique, donc désordonné du gaz : variation de la densité numérique n , ou de $\langle v^2 \rangle$, ou des deux à la fois. Il n'en reste pas moins qu'à l'origine même de ces variations, on trouve un *mouvement d'ensemble* ordonné, par exemple le déplacement d'un piston, et c'est la contribution de ce mouvement ordonné au transfert d'énergie qu'on appelle le travail.

Une autre manière de modifier l'agitation moyenne des molécules, d'un gaz par exemple, sera de les mettre en contact, soit directement, soit de part et d'autre d'une paroi diatherme, avec les molécules d'un autre système ou de l'extérieur, dont l'agitation, c'est-à-dire $\langle v^2 \rangle$, est différente. On dit alors que l'on a mis en contact un corps froid avec un corps chaud, puisqu'aussi bien $\langle v^2 \rangle$ est reliée directement à la température (1-5 rappelée ci-dessus). Les molécules du corps chaud, plus agitées, frappent les molécules du corps froid, et en moyenne leur cèdent, *de façon désordonnée*, une partie de leur énergie jusqu'à ce que l'équilibre thermique soit atteint.

C'est la contribution de ce mouvement désordonné au transfert d'énergie qu'on appelle la chaleur.

On désigne habituellement par Q l'énergie échangée sous forme de chaleur et on adopte les mêmes conventions de signe que pour le travail, soit :

$Q > 0$ le système reçoit de la chaleur

$Q < 0$ le système cède de la chaleur

Par ailleurs, et pour les mêmes raisons qu'en ce qui concerne les échanges de travail, on emploie la notation δQ pour la quantité de chaleur échangée au cours d'une transformation infinitésimale.

Remarque : il faut éviter de confondre chaleur et température. La chaleur échangée est une énergie qui dépend de la masse de substance qui constitue le système : c'est une grandeur extensive. La température n'est pas additive et c'est un paramètre qui caractérise l'état du système indépendamment de la quantité de matière : c'est une grandeur intensive. D'ailleurs, il peut y avoir échange de chaleur sans variation de température (fusion de la glace par exemple) et variation de température sans échange de chaleur (compression d'un gaz par exemple).

2|2|2 Introduction des coefficients calorimétriques.

Envisageons un système thermodynamique qui peut être décrit à l'équilibre par trois coordonnées p , V , T liées par une équation d'état $f(p, V, T) = 0$. La chaleur échangée, en relation directe avec la modification de l'agitation désordonnée des molécules du système, donc de son changement d'état, doit pouvoir s'exprimer en fonction des variations des coordonnées thermodynamiques. Cependant, ce raisonnement ne peut aboutir que si les coordonnées thermodynamiques restent définies pendant toute la transformation; cette transformation doit donc être, ou infinitésimale, ou réversible.

Soit donc *une mole* de matière subissant une transformation infinitésimale au cours de laquelle la quantité de chaleur δQ est échangée avec l'extérieur alors même que les coordonnées thermodynamiques varient de dp , dV , dT . δQ peut alors être exprimée de trois façons différentes, mais équivalentes, suivant le choix du couple de coordonnées indépendantes :

$$\begin{aligned}\delta Q &= C_v dT + \ell dV \\ \delta Q &= C_p dT + h dp \\ \delta Q &= \lambda dp + \mu dV\end{aligned}\tag{2-6}$$

On introduit ici six coefficients calorimétriques :

— C_v et C_p appelés chaleurs spécifiques molaires, respectivement à volume constant et à pression constante. Ces coefficients expriment des échanges de chaleur liés à une variation de température et la calorimétrie permet d'en obtenir une détermination expérimentale commode. Ainsi, pour une transformation où le volume reste constant, on écrira la chaleur échangée sous la forme :

$$(\delta Q)_v = C_v dT$$

soit
$$C_v = \frac{(\delta Q)_v}{dT}$$

La chaleur spécifique C_v apparaît alors comme la quantité de chaleur nécessaire pour faire varier la température du système de un degré lorsque le volume reste constant. De même :

$$C_p = \frac{(\delta Q)_p}{dT}$$

est la quantité de chaleur nécessaire pour faire varier de un degré la température du système lorsque la pression reste constante.

— Les quatre autres coefficients calorimétriques expriment des échanges de chaleur mettant en jeu des variations de volume et de pression. Ils s'apparentent aux chaleurs latentes de transformations que nous introduirons au cours de l'étude des changements de phase; et la détermination expérimentale en est souvent très délicate. Heureusement, les trois relations (2-6) sont équivalentes; ceci permet d'exprimer les coefficients calorimétriques en fonction de deux d'entre eux. Ainsi, la variation infinitésimale de la pression peut s'exprimer en fonction de dV et dT :

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

et en portant dans la seconde relation (2-6) :

$$\delta Q = \left[C_p + h \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] dT + h \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV$$

mais

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

En identifiant les coefficients :

$$h = -(C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \quad (2-7)$$

$$\ell = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$$

En utilisant la troisième relation (2-6), on démontre de la même manière :

$$\lambda = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \quad (2-8)$$

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

Exemple : le gaz parfait.

Pour une mole de gaz parfait, à l'équilibre, l'équation d'état s'écrit :

$$pV = RT \quad \text{avec} \quad R = N_0 k$$

soit :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{V}{R}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{p}{R}$$

Et les relations (2-7) et (2-8) deviennent :

$$\left\{ \begin{array}{l} h = -(C_p - C_v) \frac{V}{R} \\ \ell = (C_p - C_v) \frac{p}{R} \\ \lambda = C_v \frac{V}{R} \\ \mu = C_p \frac{p}{R} \end{array} \right. \quad (2-9)$$

Si le gaz parfait est, de plus, monoatomique, on peut penser que la théorie développée au premier chapitre pour un gaz parfait de molécules ponctuelles sera applicable dans de bonnes conditions; nous avons vu alors que l'énergie propre d'agitation, ou énergie interne du gaz, se réduit à l'énergie de translation désordonnée des molécules. Nous avons établi les relations 1-3 et 1-5 :

$$U_i = \frac{3}{2} pV = \frac{pV}{\gamma - 1} \quad (\text{ici } \gamma = \frac{5}{3})$$

$$U_i = \frac{3}{2} N_0 kT = \frac{3}{2} R T \quad (\text{pour une mole})$$

Si le gaz subit une transformation infinitésimale, son énergie propre va varier de δU_i , telle que :

$$\delta U_i = \frac{3}{2} (pdV + Vdp)$$

$$\delta U_i = \frac{3}{2} N_0 k dT$$

Cette variation d'énergie du système peut être consécutive à un échange désordonné avec l'extérieur, soit un transfert de chaleur δQ , et un échange ordonné sous l'action d'une force extérieure, soit un travail $\delta W = -pdV$.

On peut donc écrire :

$$\frac{3}{2} (pdV + Vdp) = \delta Q - pdV$$

$$\frac{3}{2} N_0 k dT = \delta Q - pdV$$

1^{re} circonstance : la transformation s'effectue à volume constant (seules pression et température varient). On peut écrire (2-6) :

$$\delta Q_v = C_v dT = \frac{3}{2} N_0 k dT = \frac{3}{2} R dT$$

d'où $C_v = \frac{3}{2} R$

2^e circonstance : la transformation s'effectue à pression constante

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta Q_p - p dV = \frac{3}{2} p dV \\ \delta Q_p - p dV = \frac{3}{2} N_0 k dT \end{array} \right.$$

ou

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta Q_p = \frac{5}{2} p dV \\ \delta Q_p = p dV + \frac{3}{2} N_0 k dT \end{array} \right.$$

d'où l'on tire par élimination de $p dV$ entre les deux relations :

$$\delta Q_p = \frac{5}{2} N_0 k dT \equiv C_p dT$$

d'où

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

et par conséquent : $C_p - C_v = R$ (2-10) (relation de Robert Mayer). L'écriture des expressions 2-9 peut alors se simplifier dans le cas du gaz parfait monoatomique :

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{3}{2} R ; h = -V ; \lambda = \frac{3}{2} V \\ C_p &= \frac{5}{2} R ; \ell = p ; \mu = \frac{5}{2} p \end{aligned} \quad (2-11)$$

Nous verrons que la relation de Robert Mayer (2-10) reste vraie pour un gaz parfait quelconque, même s'il n'est pas monoatomique. Par contre, les chaleurs spécifiques prennent des valeurs différentes; ainsi, pour un gaz parfait diatomique :

$$C_v = \frac{5}{2} R ; C_p = \frac{7}{2} R ; \gamma = \frac{7}{5} = 1,4 = \frac{C_p}{C_v}$$

Pour des systèmes plus compliqués, les chaleurs spécifiques sont évaluées par la thermodynamique statistique à partir de modèles ou déterminées par l'expérience dans un domaine restreint de température.

2|2|3 Chaleur échangée au cours de la détente d'un gaz.

Même si les coefficients calorimétriques sont déterminés, les relations 2-6 ne permettent pas pour autant le calcul de la chaleur échangée au cours d'une transformation quelconque. Nous allons préciser cette remarque en donnant des exemples où cette détermination est possible, dans le cas de la détente ou de la compression d'un gaz.

a) La transformation est réversible :

Alors il n'y a aucun problème; toutes les variables thermodynamiques sont définies en tout point de la transformation, depuis l'état initial 1 jusqu'à l'état final 2. On peut donc écrire :

$$Q = \int_1^2 \delta Q$$

Par exemple, pour la détente isotherme réversible d'un gaz parfait :

$$\delta Q_T = \ell dV = p dV \quad (\text{d'après 2-11})$$

$$Q = \int_1^2 p dV = RT \int_1^2 \frac{dV}{V}$$

soit
$$Q = RT \operatorname{Log} \frac{V_2}{V_1}$$

b) La transformation est adiabatique :

Par définition même, il n'y a aucun échange de chaleur entre le système et l'extérieur; il en sera ainsi par exemple au cours de la détente d'un gaz dans un cylindre dont les parois sont des isolants thermiques parfaits. Pour une transformation adiabatique, le travail représente alors la seule forme d'énergie transférée et devient, de ce fait, caractéristique de l'évolution globale subie par le système. En d'autres termes, pour une transformation infinitésimale adiabatique, le travail est une différentielle totale exacte et pour une transformation adiabatique globale, le travail échangé avec l'extérieur ne dépend que de l'état initial et de l'état final du système. Toutes les transformations adiabatiques issues du même état initial et aboutissant au même état final correspondent à la même valeur du travail échangé avec l'extérieur.

Dans le cas d'un système dépendant de trois variables p , V , T , les relations (2-6) prennent une forme simple dans le cas d'une transformation adiabatique infinitésimale :

$$C_v dT + \ell dV = 0$$

$$C_p dT + h dp = 0$$

$$\lambda dp + \mu dV = 0$$

Les deux premières expressions conduisent à :

$$\frac{dp}{dV} = + \frac{C_p}{C_v} \cdot \frac{\ell}{h}$$

Pour un gaz parfait : $\frac{\ell}{h} = -\frac{p}{V}$ (d'après 2-9)

et en posant : $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

on obtient : $\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}$ (2-12)

Si de plus la transformation adiabatique est réversible, les coordonnées thermodynamiques restent toujours définies et on peut intégrer l'équation différentielle 2-12; la solution peut se mettre sous la forme :

$$pV^\gamma = \text{cte} \quad (2-13)$$

On écrit des formes équivalentes, toujours pour les transformations adiabatiques réversibles, en tenant compte de l'équation d'état du gaz parfait :

$$T \cdot V^{\gamma-1} = \text{cte}$$

et
$$\frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = \text{cte}$$

On peut en déduire, par exemple, le travail échangé au cours d'une transformation adiabatique réversible si le gaz parfait passe d'un état initial défini par (p_1, V_1) à un état final défini par (p_2, V_2) .

Si p, V caractérisent un état intermédiaire de la transformation, on a :

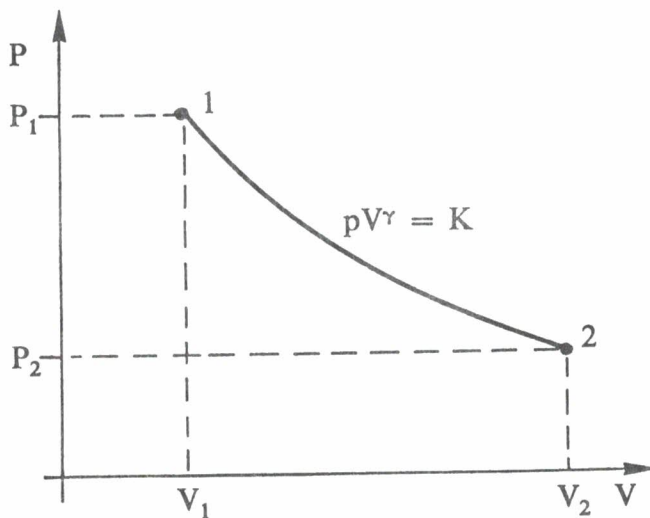
$$pV^\gamma = p_1V_1^\gamma = p_2V_2^\gamma = K$$

Le travail se calcule par :

$$\begin{aligned} W &= - \int_1^2 p dV \\ &= -K \int_1^2 \frac{dV}{V^\gamma} \\ &= \frac{K}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right) \end{aligned}$$

En remplaçant K par $p_2V_2^\gamma$ pour le premier terme de la parenthèse et par $p_1V_1^\gamma$ pour le second terme, on obtient pour une mole de gaz :

$$W = \frac{1}{\gamma-1} (p_2V_2 - p_1V_1) = \frac{R}{\gamma-1} (T_2 - T_1)$$



2- 8 : Transformation adiabatique réversible représentée sur un diagramme de Clapeyron.

La comparaison de ce résultat avec la relation (1-4) montre bien que, dans ce cas, W représente à lui seul la variation d'énergie propre (ou énergie interne) du système, la même pour toutes les transformations adiabatiques s'effectuant entre les états 1 et 2. Par compression le gaz s'échauffe; par détente il se refroidit.

c) La transformation s'effectue sans échange de travail avec l'extérieur :

Dans ce cas, l'échange désordonné sous forme de chaleur représente le seul transfert d'énergie au cours de l'évolution du système. Un raisonnement analogue à celui du cas b) montre alors que la chaleur échangée ne dépend que des états initial et final de la transformation.

Exemple : on chauffe une mole de gaz parfait dans un récipient clos pour augmenter sa pression en maintenant le volume constant.

La première des relations 2-6 s'écrit ici :

$$\delta Q_v = C_v dT$$

et dans le cas d'un gaz parfait monoatomique :

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

(relations 2-11)

soit
$$\delta Q_v = \frac{3 R}{2} dT$$

C'est bien une différentielle totale exacte et l'évolution entre les températures T_1 et T_2 conduit à l'échange de chaleur :

$$Q = \frac{3 R}{2} (T_2 - T_1)$$

On note que c'est aussi la variation d'énergie propre du système conformément à la relation (1-5)

$$U_t = N_0 \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} N_0 kT$$

soit
$$\Delta U_t = \frac{3}{2} R (T_2 - T_1)$$

Cette valeur sera la même pour toutes les transformations qui s'effectuent sans échange de travail entre les états 1 et 2.

Conclusion :

Après avoir parlé de la description des systèmes thermodynamiques, tant à l'échelle moléculaire qu'à l'échelle macroscopique, nous venons de voir dans le présent chapitre les différents types d'échange d'énergie (ordonné et désordonné) qui peuvent intervenir entre le système et l'extérieur au cours d'une transformation. Il nous reste à dégager l'axiomatique de ces échanges, les grands principes auxquels obéissent les processus thermodynamiques. Ceci fera l'objet des chapitres suivants.

Exercices

2|1 Dans le cas du cuivre, l'expérience donne les variations de β et κ en fonction de la température :

$$\beta = 4,24 \cdot 10^{-5} + 2,28 \cdot 10^{-8} T \text{ K}^{-1}$$

$$\kappa = 0,701 \cdot 10^{-11} + 2,86 \cdot 10^{-15} T \text{ m}^2/\text{Newton}$$

Les mesures sont faites à la pression atmosphérique et pour un intervalle de température allant de 300 à 1 200 K; κ est supposé indépendant de la pression p .

Calculer le coefficient de dilatation β à 500 K et sous 10^4 atmosphères en admettant une variation linéaire en p .

A la température de 300 K, on augmente de façon isotherme et réversible la pression sur un morceau de cuivre dont la masse est 10 grammes, depuis 1 jusqu'à 1 000 atmosphères. Calculer le travail fourni.

Masse volumique du cuivre : $\rho = 8,93 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$

2|2 Calculer le travail fourni par la détente isotherme d'une mole de gaz parfait, initialement à la pression p_1 , jusqu'à une pression finale p_2 . On fera le calcul dans trois cas différents :

a) détente réversible

b) la pression passe brutalement de p_1 à p_2

c) la pression passe brutalement de p_1 à $2p_2$, on laisse l'équilibre s'établir, puis on détend brutalement de $2p_2$ à p_2 .

Application numérique : $p_1 = 10 \text{ atmosphères} = 10^6 \text{ pascals}$

$$p_2 = 3 \text{ atmosphères} \simeq 3 \cdot 10^5 \text{ pascals}$$

Comparer les trois résultats. Conclusions.

2|3 Dans l'analyse des phénomènes apparaissant dans la polarisation ou la magnétisation des matériaux, on suppose généralement que l'application d'un champ électrique ou d'un champ magnétique est faite de façon quasi-statique.

a) Pour montrer que cette hypothèse est raisonnable, on se propose d'examiner le mouvement de l'électron de l'atome d'hydrogène, dans le modèle de Bohr.

Calculer la vitesse angulaire de l'électron sur la première orbite de Bohr de rayon $r = 0,53 \text{ Å}$.

Comparer la période du mouvement de l'électron au temps d'application d'un champ électrique ou magnétique.

b) Un condensateur plan dont les armatures ont une aire $S = 1 \text{ m}^2$ et sont distantes de $\ell = 2 \text{ cm}$, est rempli d'un liquide diélectrique (benzène), de permittivité relative $\epsilon_r = 2,26$ à 20°C . On applique à ce condensateur une tension $U = 2\,000 \text{ volts}$ de façon réversible et isotherme.

Calculer le travail échangé entre le système et le milieu extérieur. Quelle partie de ce travail a été utilisée pour la polarisation du matériau ?

Densité du benzène : $\rho = 0,874$

$$\frac{\partial \epsilon_r}{\partial T} = -2,4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

Le volume du benzène est égal au volume molaire.

c) Quelles variables faut-il choisir pour décrire la magnétisation de la matière. Former l'expression différentielle du travail. (On pourra considérer un tore de matériau paramagnétique portant N spires; l représentera la longueur moyenne du tore et S sa section).

200 cm³ d'une substance paramagnétique sont maintenus à température constante. On lui applique un champ magnétique de façon réversible de $1,2 \cdot 10^6$ ampères tour/mètre.

La constante de Curie de cette substance est $C = 0,8 \text{ K}^{-1}$.

Quel travail faut-il fournir pour magnétiser le matériau aux températures $T = 300 \text{ K}$ et $T' = 1 \text{ K}$.

Quel est dans les deux cas le travail fourni par l'agent produisant le champ magnétique.

Ce corps obéit à la loi de Curie :

$$\mathcal{M} = C \frac{H}{T} V$$

$\mathcal{M}$: moment magnétique

H : champ magnétique

2/4 Tout fluide se trouvant dans un état différent de celui du milieu ambiant peut échanger de l'énergie sous forme de travail avec l'extérieur. On considère un kilogramme d'oxygène dans un état défini par $T_1 = 600 \text{ K}$ et $p_1 = 10$ atmosphères. Les paramètres correspondants de l'extérieur sont $T_0 = 300 \text{ K}$ et $p_0 = 1$ atmosphère. Calculer le travail maximum qui peut être échangé spontanément avec l'extérieur.

2/5 Un récipient isolé thermiquement mais percé d'un petit trou, contient 10 moles d'air sous la pression atmosphérique p_0 et à la température extérieure $T_0 = 273 \text{ K}$. L'air de l'enceinte est chauffé de façon réversible jusqu'à une température $T_f = 293 \text{ K}$; au cours de cette opération une partie de l'air s'échappe à l'extérieur.

Calculer la chaleur fournie en supposant le volume de récipient constant.

2/6 Un fil d'acier de longueur $L_0 = 1$ mètre et de diamètre $d = 1 \text{ mm}$ est suspendu verticalement à une potence; l'ensemble est placé dans un thermostat où la température est de 300 K . La tension F est accrue depuis 0 jusqu'à $1\,000$ newtons :

a) de façon réversible

b) brutalement.

Calculer, dans les deux cas, le travail échangé entre le système et le milieu extérieur.

On donne : module d'élasticité isotherme : $E = 2,00 \cdot 10^{11} \text{ N.m}^{-2}$

2/7 On considère le gaz de photons déjà étudié en exercice au chapitre 1, pour rendre compte des radiations électromagnétiques d'un point de vue thermodynamique. On a trouvé que l'énergie propre du système pouvait se mettre sous la forme $U = aVT^4$

et on a défini une pression de radiation $p = \frac{1}{3} aT^4$. De même, pour une transformation adiabatique réversible, on peut écrire $pV^{4/3} = \text{cte}$.

Calculer la quantité de chaleur et de travail échangés au cours d'une transformation isotherme.

Calculer le travail échangé au cours d'une transformation adiabatique.

En déduire le rendement d'un « moteur à photons » dans lequel le gaz de photons subit une transformation cyclique composée de deux isothermes et deux adiabatiques.

2/8 La température finale peut-elle être égale à la température initiale au cours d'une transformation adiabatique réversible pour un gaz parfait.

2|9 Au cours d'une transformation sur une mole de gaz parfait monoatomique, le volume est maintenu constant et la vitesse moyenne d'agitation des molécules est multipliée par deux. Quels sont les échanges d'énergie intervenus au cours de cette transformation ?

On supposera que le gaz obéit à la loi de distribution de Maxwell. Température initiale $T_1 = 300 \text{ K}$.

2|10 Comment doit-on remplacer l'expression $pV^\gamma = \text{cte}$ pour une transformation adiabatique réversible d'un gaz qui obéit à l'équation d'état de Van der Waals et dont la chaleur spécifique C_v ne dépend pas de la température.

2|11 Déterminer la variation de température en fonction de l'altitude dans l'atmosphère en admettant que l'air est un gaz parfait diatomique et que les masses d'air à différentes altitudes sont en équilibre adiabatique (l'expérience montre que T varie de 1 K pour 100 mètres de dénivellation).

2|12 Un récipient à parois diathermes, fermé par un robinet, contient un certain volume de gaz à la température ambiante T_0 ; la pression intérieure excède légèrement, de Δp_0 , la pression atmosphérique. On réalise une détente adiabatique et réversible en ouvrant le robinet pendant un temps très court. Ensuite on laisse l'équilibre thermique s'établir. La pression finale est $p_0 + \Delta p_1$.

Qu'observe-t-on ?

En déduire une mesure de $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ pour le gaz

Application numérique : $\Delta p_0 = 10 \text{ mm de Hg}$;

$\Delta p_1 = 2,8 \text{ mm de Hg}$

LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

En fait, nous avons déjà utilisé « le premier principe de la thermodynamique » dans plusieurs raisonnements des précédents chapitres, puisqu'aussi bien, comme nous allons le voir, il s'agit tout simplement du principe de la conservation de l'énergie. La formulation à l'échelle moléculaire de ce premier principe va donc découler directement de ce qui précède. Nous développerons parallèlement l'aspect macroscopique du premier principe, en montrant comment la notion d'énergie interne a été introduite historiquement. Le système de base sera toujours une mole de gaz parfait, mais nous parviendrons aisément à une généralisation du premier principe et de ses conséquences.

3|1 L'énergie interne, fonction d'état d'un système thermodynamique.

3|1|1 *Formulation du premier principe à l'échelle moléculaire.*

Si l'on considère un système thermodynamique, il est microscopiquement constitué par un ensemble de molécules. Chaque molécule possède une énergie cinétique due à son mouvement et aussi, généralement, une énergie potentielle due aux interactions avec les autres molécules. On peut donc dire que le système, comprenant N molécules, possède une *énergie interne* telle que :

$$U = N \langle e_c \rangle + N \langle e_p \rangle \quad (3-1)$$

où $\langle e_c \rangle$ et $\langle e_p \rangle$ représentent la contribution moyenne d'une molécule à l'énergie cinétique et à l'énergie potentielle.

Nous avons déjà utilisé cette notion d'énergie interne, dans le cas d'un gaz parfait. L'expression (3-1) ne comportait alors qu'un seul terme dû à l'énergie cinétique de translation des molécules puisque l'idée même de gaz parfait exclut l'énergie cinétique de rotation (les molécules sont ponctuelles) et l'énergie potentielle (les molécules sont sans interaction). Nous avons effectivement écrit :

$$U = N \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2$$

L'énergie interne d'un système est donc l'énergie mécanique due aux mouvements des molécules.

De toute évidence, et par définition même, chaque état du système est, entre autres, caractérisé par la valeur de cette énergie mécanique interne;

toute intervention extérieure se traduira par une modification de $\langle e_c \rangle$ ou de la densité numérique donc de $\langle e_p \rangle$, ou des deux à la fois et modifiera donc l'énergie interne. On peut donc dire que l'énergie interne est caractéristique de l'état du système : *c'est une fonction d'état* qui peut jouer le rôle de coordonnée thermodynamique au même titre que $p, V, T, \dots$, à l'échelle macroscopique.

Cette remarque, très importante, est une évidence dans le cas du gaz parfait monoatomique pour lequel la relation (1-5) établit une correspondance directe entre l'énergie interne et la température.

$$U = \frac{3}{2} NkT$$

Ici l'énergie interne ne dépend que de la température car l'absence d'interaction supprime l'influence de la densité numérique donc de la pression; c'est un cas particulier et la notion de fonction d'état implique qu'en général *elle dépend d'un nombre de variables égal au nombre de coordonnées indépendantes*. Au niveau de cette introduction de l'énergie interne à l'échelle moléculaire, c'est un truisme de dire que l'énergie interne va varier si le système échange de l'énergie avec l'extérieur (ou avec un autre système); l'énergie se conservant, on peut même écrire que la variation d'énergie interne du système au cours d'une transformation doit correspondre aux échanges travail + chaleur soit : (tout étant exprimé en joules)

$$\Delta U = W + Q \quad (3-2)$$

ou pour une transformation infinitésimale :

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (3-3)$$

La notation de différentielle exacte se justifie pour l'énergie interne puisque c'est l'équivalent d'une coordonnée thermodynamique (fonction d'état). La variation ΔU ne dépend que de l'état initial et de l'état final, sans dépendre du type de transformation.

Les relations (3-2) et (3-3) constituent l'expression du premier principe, valable pour *toutes* les transformations réversibles ou irréversibles.

Remarque :

L'énergie interne étant l'énergie mécanique d'agitation des molécules, elle n'est définie qu'à une constante additive près, correspondant à l'énergie au repos complet. Si on veut, on peut prendre pour valeur de cette constante, l'énergie relativiste des molécules immobiles, soit :

$$U_0 = Nmc^2$$

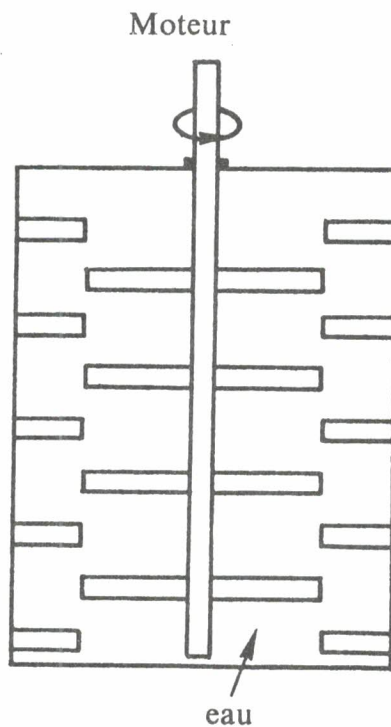
Nous allons voir que l'on aboutit à une formulation identique du premier principe à partir d'un raisonnement macroscopique sur le système : c'est d'ailleurs le processus historique.

3|1|2 Les expériences de Joule et le premier principe.

a) Transformation cyclique.

A l'époque où a été énoncé le premier principe, il fallait être assez hardi pour penser que la chaleur était une grandeur physique satisfaisant à la conservation de l'énergie, car la liaison n'était pas faite avec le mouvement d'agitation des molécules.

Expérience



3- 1 : Schéma de principe d'une expérience de Joule.

La fig. 3-1 indique le principe des expériences réalisées par Joule initialement et reprises ensuite de multiples fois.

De l'eau contenue dans un récipient peut être brassée par la rotation d'un arbre à palettes; des palettes fixes empêchent la rotation d'ensemble de l'eau.

1^{re} phase : le moteur tourne et fournit au système une énergie mécanique W connue; en même temps, on constate que la température de l'eau passe de T_1 à T_2 .

2^e phase : le moteur étant à l'arrêt, on laisse refroidir le système jusqu'à la température T_1 initiale; il cède alors à l'extérieur la quantité de chaleur :

$$Q = - Mc(T_2 - T_1)$$

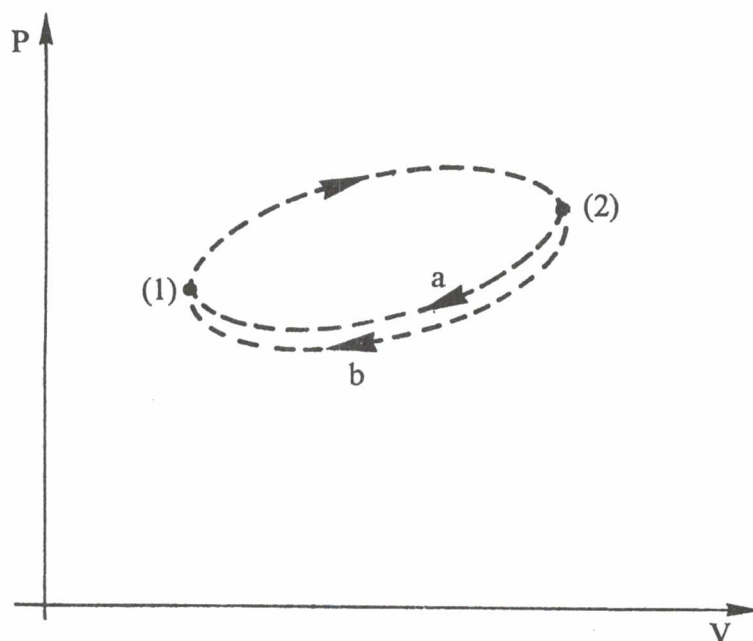
(M masse de l'eau; c chaleur spécifique par une unité de masse exprimée en $\text{joule kg}^{-1} \text{K}^{-1}$). Le système a alors décrit une transformation cyclique puisque l'état initial et l'état final sont identiques. Après mesure du travail fourni au système et de la chaleur cédée par le système on constate que :

$$W + Q = 0 \quad (3-4)$$

Le fait de généraliser le principe de ce résultat pour toute transformation cyclique, consacre, à l'échelle macroscopique, l'équivalence de la chaleur avec les autres formes de l'énergie. C'est pourquoi le premier principe porte aussi le nom de *principe d'équivalence*.

b) Transformations non cycliques : énergie interne.

Considérons une transformation cyclique qui est décrite en deux étapes :



3- 2 : Transformation cyclique.

Une première étape amène le système d'un état (1) à un état (2) avec les échanges de travail et de chaleur W_{12} et Q_{12} .

La seconde étape ramène le système de (2) en (1), mais on admet qu'il y a deux chemins possibles $(2) \xrightarrow{a} (1)$ et $(2) \xrightarrow{b} (1)$ avec les échanges de travail et de chaleur respectifs W_a , Q_a et W_b , Q_b . Dans les deux cas, l'application de la relation 3-4, donne :

$$W_{12} + W_a + Q_{12} + Q_a = 0$$

$$W_{12} + W_b + Q_{12} + Q_b = 0$$

soit

$$W_a + Q_a = W_b + Q_b$$

la somme du travail et de la chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur ne dépend pas du chemin suivi au cours d'une trans-

formation, mais seulement de l'état initial et de l'état final. Cette somme peut donc être considérée comme la variation d'une grandeur U qui caractérise l'état du système :

$$\Delta U = W + Q$$

On retrouve la définition de l'énergie interne et la formulation du premier principe déjà obtenues par le raisonnement microscopique du paragraphe 3-1-1. Remarquons une fois de plus que la variation d'énergie interne associée à une transformation réelle compliquée peut être calculée sur une transformation fictive plus simple (réversible par exemple) pourvu que l'on conserve le même état initial et le même état final.

3|1|3 *Expressions du premier principe propres aux transformations infinitésimales réversibles d'un système à trois coordonnées p , V , T .*

La fonction énergie interne étant une fonction d'état s'exprime simplement en fonction des coordonnées thermodynamiques indépendantes du système. Si par exemple, on choisit V et T comme variables indépendantes, pour un système décrit par p , V , T , la variation d'énergie interne pour une transformation infinitésimale s'écrit :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (3-5)$$

où les dérivées partielles sont elles-mêmes des fonctions du volume et de la température (en général).

Mais par ailleurs, l'expression 3-3 du premier principe exprime cette variation d'énergie interne :

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

Si, de plus, la transformation est réversible, on peut exprimer δW en fonction des coordonnées thermodynamiques du système :

$$\delta W = -pdV$$

et
$$dU = -pdV + \delta Q$$

La première relation (2-6) permet d'exprimer la chaleur échangée :

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

soit
$$dU = (\ell - p) dV + C_v dT \quad (3-6)$$

(on retrouve ici la propriété particulière de l'énergie interne pour un gaz parfait : elle ne dépend que de la température puisque nous avons démontré que $\ell = p$).

La comparaison des expressions (3-5) et (3-6) permet d'exprimer la chaleur spécifique à volume constant comme la dérivée partielle de l'énergie interne par rapport à la température.

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (3-7)$$

(Là encore, on retrouve bien $C_v = \frac{3}{2} R$ pour un gaz parfait monoatomique à partir de 1-5).

Le premier principe permet aussi de calculer la différence $C_p - C_v$ pour un système quelconque. En effet :

$$dU = -pdV + \delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

entraîne, compte tenu de la seconde relation (2-6) :

$$\delta Q = C_p dT + hdp = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$$

avec :

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

donc :

$$C_p dT + hdp = \left\{ C_v + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

soit notamment :

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \quad (3-8)$$

(Pour un gaz parfait, on retrouve la relation de Robert Mayer $C_p - C_v = R$ puisque U ne dépend pas du volume et que $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}$).

Conclusion

La connaissance de l'équation d'état et des variations d'une chaleur spécifique en fonction de la température permet de décrire complètement un système thermodynamique. En effet, la relation (3-7) permet alors de déterminer U , puis (3-8) détermine l'autre chaleur spécifique et par conséquent, tous les coefficients calorimétriques. On peut alors exprimer tous les échanges de chaleur et de travail.

3|1|4 Une autre expression du premier principe : la fonction enthalpie.

Lorsque le problème étudié s'exprime plus facilement à partir des coordonnées thermodynamiques p et T qu'avec V et T , il peut être avantageux de remplacer la fonction d'état énergie interne par *une autre fonction d'état*, appelée enthalpie.

Son introduction mathématique, quoiqu'un peu artificielle, se fait sans difficultés. En effet :

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

et
$$\delta Q = C_p dT + h dp$$

entraîne pour une transformation réversible ($\delta W = -pdV$)

$$dU = -pdV + C_p dT + h dp$$

Comme il n'y a que deux variables indépendantes, tous les termes différentiels ne se justifient pas. Eliminons dV en ajoutant $d(pV)$ aux deux membres; cette quantité a bien les dimensions d'une énergie :

$$dU + d(pV) = -pdV + C_p dT + h dp + pdV + V dp$$

soit :
$$d(U + pV) = C_p dT + (h + V) dp$$

ou, en posant : $H = U + pV$

(3-9)

$$dH = C_p dT + (h + V) dp$$

La fonction H est appelée enthalpie du système, et sa définition en fait automatiquement *une fonction d'état*, dont les variations ne dépendent que de l'état initial et de l'état final d'une transformation, et susceptible de jouer le rôle d'une coordonnée thermodynamique. Son existence est une conséquence directe du premier principe.

Remarque :

La différence mathématique entre énergie interne et enthalpie est essentielle pour les systèmes gazeux. Par contre, pour les liquides et les solides, les variations du terme pV sont beaucoup plus petites que celles de l'énergie interne et on peut écrire, en première approximation :

$$\Delta U \simeq \Delta H$$

Parallèlement à l'expression (3-7) de la chaleur spécifique à volume constant, la relation (3-9) permet d'écrire :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (3-10)$$

Enfin, il est possible de donner un sens physique à l'enthalpie à partir d'une transformation qui s'effectue à pression constante (cas le plus fréquent en chimie), la pression extérieure, alors que le volume passe d'une valeur V_1 à une valeur V_2 .

PREMIER PRINCIPE DE THERMODYNAMIQUE

Le travail échangé entre le système et l'extérieur est :

$$W = -p_{ex} (V_2 - V_1)$$

Le premier principe nous indique la variation d'énergie interne du système :

$$\begin{aligned}\Delta U &= U_2 - U_1 = W + Q \\ &= p_{ex} V_1 - p_{ex} V_2 + Q\end{aligned}$$

soit $Q = (U_2 + p_{ex} V_2) - (U_1 + p_{ex} V_1)$

et donc : $Q = \Delta H$

La variation d'enthalpie apparaît donc comme la chaleur échangée avec l'extérieur, à pression constante.

Conclusion :

La fonction d'état enthalpie est mieux adaptée que la fonction d'état énergie interne pour les problèmes où température et pression sont les deux variables indépendantes choisies.

Remarque : *définition microscopique de l'enthalpie.*

Pour le gaz parfait monoatomique :

$$U = N \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} NkT$$

$$p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle \rightarrow pV = \frac{1}{3} Nm \langle v^2 \rangle$$

d'où $H = \frac{5}{3} N \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{5}{2} NkT$

C'est bien une grandeur directement liée à l'état d'agitation des molécules du système et on retrouve ici :

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

3|2 Quelques conséquences du premier principe.

3|2|1 Les propriétés comparées de l'énergie interne et de l'enthalpie.

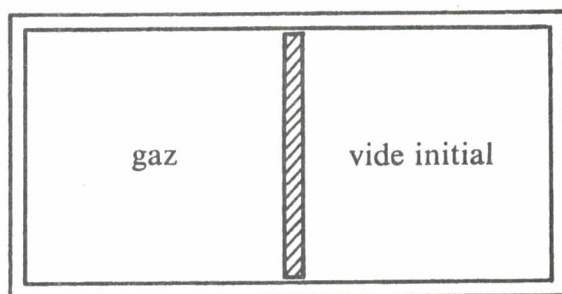
On peut résumer dans un tableau les propriétés de l'énergie interne et de l'enthalpie. En fait, les applications du premier principe se ramènent toujours à l'utilisation de telle ou telle de ces propriétés :

Energie interne	Enthalpie
$U(V, T)$	$H(p, T)$
$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$	$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$
Pour une transformation quelconque	
$\Delta U = W + Q$	$\Delta H = W_t + Q$
Pour une transformation cyclique	
$\Delta U = 0$	$\Delta H = 0$
Pour une transformation infinitésimale	
$dU = \delta W + \delta Q$	$dH = \delta W_t + \delta Q$
Pour une transformation réversible	
$dU = (-p + \ell) dV + C_v dT$	$dH = (V + h) dp + C_p dT$
Pour un gaz parfait	
$dU = C_v dT$	$dH = C_p dT$
	W_t travail de transvasement

3|2|2 Application du premier principe à la détente des gaz.

Nous allons simplement examiner ici le cas de deux détentes typiques : la détente brutale de Joule et la détente freinée de Joule Kelvin.

a) Détente de Joule.



3- 3 : La détente de Joule.

C'est une expérience imaginée par Joule pour vérifier que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

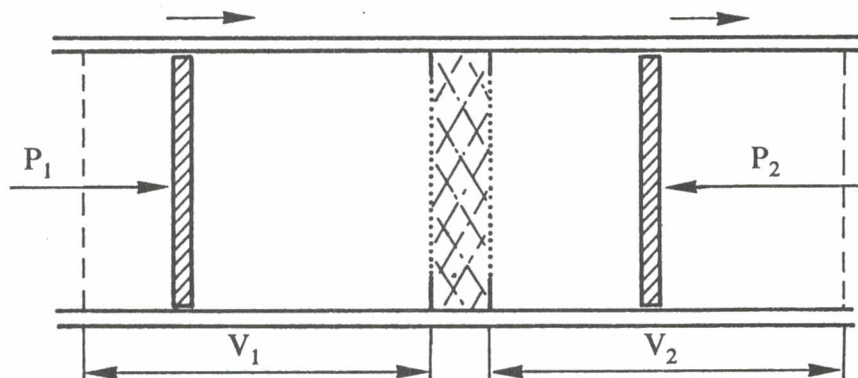
Le système est constitué par un réservoir séparé en deux par une cloison escamotable (pratiquement un robinet à très grand débit). Initialement, le gaz se trouve dans un compartiment, l'autre étant complètement vide. Les parois de l'enceinte sont parfaitement isolantes. La transformation consiste à laisser le gaz se détendre dans le vide, par retrait brutal de la cloison. Au cours de cette transformation, il n'y a aucun échange d'énergie avec l'extérieur :

- $Q = 0$ car les parois sont isolantes
- $W = 0$ puisque le gaz se détend dans le vide, contre une pression nulle. Pas d'échange avec l'extérieur.

Le premier principe indique alors que l'énergie interne du système est restée constante; plus exactement, $\Delta U = 0$ entre l'état initial et l'état final.

Pour un gaz parfait cela doit se traduire par une température identique avant et après la détente; pour un gaz réel, la température peut varier puisque l'énergie interne dépend à la fois du volume et de la température.

b) Détente de Joule-Kelvin.



3- 4 : La détente de Joule-Kelvin.

Dans cette détente, le gaz occupe initialement un volume V_1 sous une pression p_1 ; cette pression étant maintenue constante par un piston dans le cylindre de gauche (fig. 3-4), le gaz passe à travers un tampon poreux ou un capillaire et repousse peu à peu un second piston, dans le cylindre de droite, sur lequel s'exerce la pression $p_2 < p_1$. La détente s'arrête quand tout le gaz a été transféré de gauche à droite et occupe le volume V_2 . Les parois sont isolantes. On a :

$$Q = 0$$

$$W = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

soit : $\Delta U = U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$

ou : $U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$

$$H_2 = H_1$$

L'enthalpie reste ici constante; la conséquence pour un gaz parfait est que la température ne varie pas puisque H ne dépend que de T . Pour un gaz réel, la température varie beaucoup plus que pour la détente de Joule; la détente de Joule-Kelvin est utilisée pour liquéfier les gaz, par abaissement de la température.

Quoique aussi lente que l'on veut, la détente de Joule-Kelvin n'est cependant pas réversible car à aucun moment le système n'est à l'équilibre : la pression n'est pas définie pour le système puisqu'elle prend au moins deux valeurs distinctes, p_1 et p_2 . Le tampon poreux freine la détente et les frottements introduits produisent irréversiblement la chute de pression : le laminage des gaz est une opération irréversible.

3|2|3 Détermination des chaleurs de réactions.

Les réactions chimiques mettent en jeu des quantités de chaleur échangées avec l'extérieur; c'est un dégagement pour les réactions exothermiques ($Q < 0$), et c'est une énergie fournie au système pour les réactions endothermiques ($Q > 0$). Elles sont essentiellement de deux types :

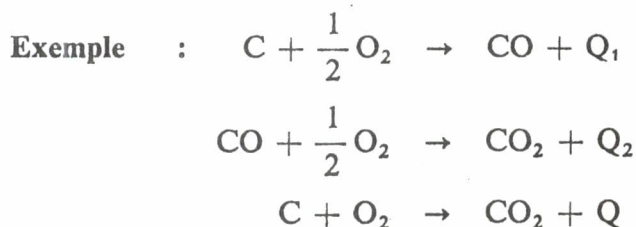
a) à volume constant : elles ont lieu alors dans une bombe calorimétrique. Les caractéristiques sont :

$$\begin{aligned} W &= 0 & \text{donc} & & \Delta U &= Q_R \\ & & \text{et} & & \langle C_v \rangle &= \frac{\Delta U}{\Delta T} \end{aligned}$$

b) à pression constante : elles s'effectuent à la pression atmosphérique généralement

$$\begin{aligned} W_r &= 0 & \text{donc} & & \Delta H &= Q_R \\ & & \text{et} & & \langle C_p \rangle &= \frac{\Delta H}{\Delta T} \end{aligned}$$

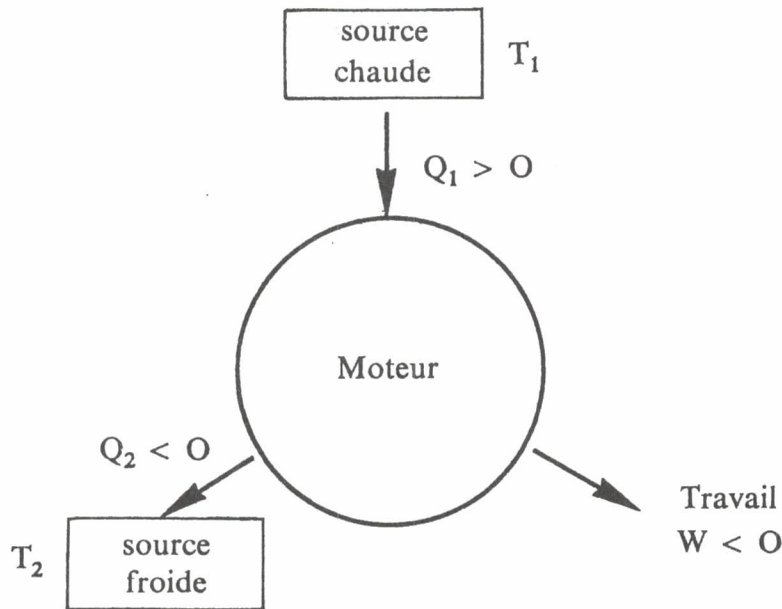
Dans les deux cas, le premier principe permet d'affirmer que les chaleurs de réaction ne dépendent que des états initial et final, sans qu'intervienne le type de transformation. Cette remarque est à la base de toutes les expériences de calorimétrie et permet de calculer les chaleurs de réaction inconnues à partir de quelques autres qui ont été mesurées.



L'identité des états initial et final permet d'écrire :

$$Q = Q_1 + Q_2$$

3|2|4 Détermination du rendement d'une machine thermique.



3- 5 : Schéma d'une machine thermique.

Nous verrons qu'un moteur peut être schématisé de la manière suivante : un fluide, pris dans un état initial (i), prend de l'énergie sous forme de chaleur Q_1 à un corps chaud de température T_1 ; il transforme une partie de cette chaleur en travail W et cède le reste sous forme de chaleur Q_2 à un corps froid de température T_2 , pour revenir à son état initial (i). Chaque fois que ce processus se reproduit, le système accomplit donc un cycle, et l'on peut écrire, pour le fluide du moteur :

$$\Delta U = 0 \rightarrow Q_1 + Q_2 + W = 0 \quad (3-11)$$

Pratiquement, on fournit de l'extérieur une énergie Q_1 au moteur et il en restitue une égale à W ; on peut donc définir le rendement de la machine par le rapport :

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

(le signe $-$ est introduit pour que le rendement soit exprimé par un nombre positif, compte-tenu des conventions de signes sur W et Q_1)

Compte tenu de 3-11 : $W = -(Q_1 + Q_2)$

$$\text{d'où :} \quad \rho = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \quad (3-12)$$

c'est naturellement un nombre toujours plus petit que l'unité puisque Q_1 et Q_2 sont de signe contraire.

3|2|5 Généralisation du premier principe.

Nous avons surtout développé les diverses expressions qui découlent du premier principe pour un système constitué par un gaz. Cependant, toutes les relations où les variables ne sont pas explicitées se généralisent d'elles-mêmes pour un système quelconque; ainsi :

$$\Delta U = W + Q$$

$$\Delta U = 0 \quad \text{pour un cycle}$$

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

Les autres relations se généralisent également à tout système dépendant de trois variables : X (intensité), Y (extension), et T . On peut alors définir l'enthalpie :

$$H = U - XY$$

le travail de « transvasement » :

$$\delta W_T = -YdX$$

d'où $\Delta H = W_T + Q$ pour une transformation quelconque

$$\Delta H = 0 \quad \text{pour un cycle}$$

$$dH = \delta W_T + \delta Q \quad \text{pour une transformation infinitésimale}$$

L'énergie interne est alors la chaleur de transformation à extension constante et ΔH la chaleur de transformation à intensité constante.

Si de plus la transformation est réversible :

$$\delta W = XdY$$

et l'on peut définir des coefficients calorimétriques :

$$\delta Q = C_Y dT + a dY$$

$$\delta Q = C_X dT + b dX$$

$$\delta Q = \nu dY + \eta dX$$

C_Y et C_X sont alors respectivement des chaleurs spécifiques molaires à extension constante et à intensité constante. On obtient alors :

$$dU = C_Y dT + (a + X) dY$$

$$dH = C_X dT + (b - Y) dX$$

$$C_Y = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_Y$$

$$C_X = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_X$$

Exemple : le fil sous traction

la variable d'extension est la longueur L du fil, la variable d'intensité est la force de traction $\mathcal{F}$

donc : $H = U - \mathcal{F} \cdot L$

on peut définir une chaleur spécifique à traction constante

$$C_{\mathcal{F}} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}}$$

et une chaleur spécifique à longueur constante :

$$C_L = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_L$$

La généralisation de la relation (3-8) donne la différence entre ces deux chaleurs spécifiques :

$$C_{\mathcal{F}} - C_L = \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_T - \mathcal{F} \right]$$

ou, en introduisant le coefficient expérimental de dilatation linéaire :

$$C_{\mathcal{F}} - C_L = \alpha L \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_T - \mathcal{F} \right\}$$

Remarque : *Le premier principe n'est pas suffisant pour rendre compte des échanges de chaleur et de travail entre le système thermodynamique étudié et l'extérieur. En effet, que l'on exprime le premier principe à partir d'un raisonnement sur la conservation de l'énergie mécanique propre des molécules du système ou que l'on effectue un bilan à l'échelle macroscopique, il n'apparaît jamais de conditions sur les types d'échanges possibles dans l'expression même de ce principe. Il suffit que les échanges de chaleur et de travail satisfassent le bilan de l'énergie interne. Ainsi, par exemple, le premier principe n'interdit pas, dans sa formulation, le transfert spontané de chaleur d'un système « froid » à un système « chaud » et pourtant cela est impossible : les molécules « plus agitées » transfèrent spontanément, en moyenne, une partie de leur énergie mécanique au cours des chocs avec les molécules moins agitées, pour augmenter le désordre en moyenne. Cette évolution vers un plus grand désordre, qui régit le sens des transformations naturelles est contenue dans le second principe de la thermodynamique qui sera étudié au chapitre suivant.*

Exercices

3|1 Un récipient à parois rigides et isolantes est partagé en deux compartiments par une cloison isolante. Un des compartiments contient 2 moles d'air sous 10 atmosphères et à 300 K; l'autre compartiment contient 1 mole d'air à la pression atmosphérique et à la température de 500 K. On escamote la cloison. Quelles conclusions peuvent être tirées du premier principe? On assimile l'air à un gaz parfait.

3|2 Une masse $m = 1$ kg de gaz obéissant à la loi de Joule (énergie interne ne dépendant que de la température), mais pas nécessairement à la loi de Mariotte, se détend adiabatiquement. La température initiale est de 20 °C et la température finale — 10 °C. La chaleur spécifique à volume constant, pratiquement indépendante de la température, est $C_v = 0,63 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$; Calculer le travail produit par la détente.

3|3 Une bombe calorimétrique de volume V_B contient n moles de gaz sous haute pression. Le gaz peut s'échapper lentement dans l'atmosphère (pression p_0) à travers un tube capillaire. Le capillaire et la bombe se trouvent dans un récipient rempli d'eau et dans lequel est immergée une résistance électrique. Pendant que le gaz s'échappe lentement, un courant circule dans la résistance de sorte que le gaz, la bombe, le capillaire et l'eau restent à la température T_0 de l'atmosphère.

Quelle est la variation d'énergie interne au bout d'un temps t , au cours duquel le maximum possible de gaz s'est échappé.

On appellera V_0 le volume molaire du gaz sous la pression atmosphérique, ε la différence de potentiel aux bornes de la résistance et i le courant qui passe dans cette résistance.

3|4 Une chambre vide à parois isolantes est reliée à l'atmosphère par une valve. La pression atmosphérique est p_0 . La valve est ouverte et l'air pénètre dans la chambre jusqu'à ce que la pression intérieure soit égale à p_0 .

En considérant l'air comme un gaz parfait diatomique, calculer la température finale de l'air dans la chambre si la température ambiante est de 15 °C.

3|5 Deux cylindres A et B, isolés thermiquement de l'extérieur, et de même volume, sont équipés tous les deux d'un piston et reliés par une valve.

A l'état initial, le piston A est à l'extrémité du cylindre opposée à la valve et le cylindre A contient un gaz parfait monoatomique à la température T ; le piston B est contre la valve qui est fermée.

Calculer la température finale du gaz après chacune des opérations suivantes qui partent toutes du même état initial. La capacité thermique des cylindres est négligeable.

a) La valve est ouverte en grand et le gaz introduit lentement dans B par retrait du piston B. Le piston A est maintenu fixe.

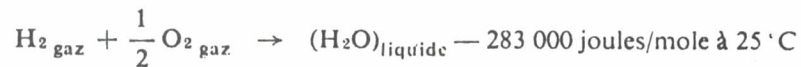
b) Le piston B est amené à l'extrémité du cylindre opposé à la valve, puis la valve est à peine entrouverte et le gaz pénètre lentement dans B, tandis qu'on manœuvre le piston A afin de maintenir constante la pression en A. Les deux cylindres sont en contact thermique.

c) On procède comme en b), mais les cylindres sont isolés thermiquement l'un de l'autre. Calculer la température dans chaque cylindre.

d) Le piston B est placé à l'opposé de la valve qui est ensuite ouverte. Les deux cylindres sont en contact thermique.

e) Le piston B est amené à l'opposé de la valve, qui est ensuite entrouverte. Les deux cylindres sont isolés thermiquement l'un de l'autre.

3|6 Dans une réaction chimique à pression constante, la chaleur de réaction est égale en valeur absolue à la différence d'enthalpie entre les deux membres de la réaction. Ainsi :



Déterminer la chaleur de réaction à 90°C .

3|7 De la vapeur se détend à travers une tuyère depuis une pression de 13,8 atm jusqu'à une pression de 0,138 atm. Les enthalpies initiale et finale valent respectivement $2,99 \cdot 10^6$ et $2,22 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$.

En négligeant la vitesse initiale et les pertes de chaleur, calculer la vitesse de sortie de la vapeur.

3|8 Lorsqu'un appareil de chauffage fonctionne dans une pièce d'habitation, élève-t-il en même temps l'énergie interne de l'atmosphère de la pièce?

3|9 On rappelle qu'un gaz de Van der Waals obéit à l'équation d'état :

$$\left(p + \frac{A}{V^2}\right) \cdot (V - B) = RT \quad (\text{pour une mole})$$

où le terme $\frac{A}{V^2}$ rend compte de l'attraction mutuelle des molécules.

Donner l'expression de l'énergie interne pour une mole de gaz de Van der Waals monoatomique.

En déduire la valeur des différents coefficients calorimétriques pour un gaz de Van der Waals.

Que peut-on dire pour une détente de Joule d'un tel gaz?

3|10 Des mesures faites sur un gaz ont conduit aux résultats suivants :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{T^2} ; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -T \cdot f(p)$$

où a est une constante et $f(p)$ une fonction de la pression seulement.

Déterminer la fonction $f(p)$, l'équation d'état et l'expression différentielle de l'énergie interne en fonction des chaleurs spécifiques.

3|11 On considère un système formé de trois oscillateurs harmoniques en faible interaction entre eux. Quel est l'état du système au zéro absolu? Exprimer l'énergie d'agitation thermique et l'énergie interne du système à une température quelconque. En déduire la chaleur spécifique à volume constant.

3|12 Un gaz formé de molécules ayant une distribution de Maxwell des vitesses à la température T est placé dans un cylindre fermé par un piston mobile de surface S , qui se déplace avec une vitesse u , petite par rapport à la vitesse moyenne des molécules, de façon à détendre le gaz adiabatiquement.

Montrer que chaque molécule qui heurte le piston sous une incidence θ rebondit en perdant une énergie cinétique égale à $2 muv \cos \theta$. Montrer que le gaz perd chaque seconde une énergie

$$\Delta U = -pSu = -pdV$$

3/13 Un récipient à parois isolantes est complètement vide dans l'état initial. Il est placé dans l'atmosphère où la température est T_0 , la pression p_0 . On perce un petit trou que l'on obstrue dès que la pression intérieure atteint la valeur p_0 .

Calculer la température finale T et le travail échangé avec l'extérieur.

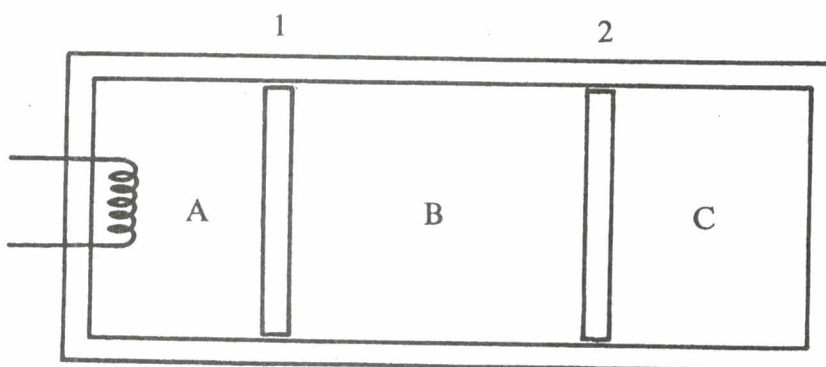
Si les parois deviennent conductrices, quelle quantité de chaleur traverse les parois?

Application numérique : Volume du récipient : 10 litres.

$$p_0 = 1 \text{ atmosphère}$$

$$T_0 = 300 \text{ K}$$

3/14 Une boîte à parois isolantes est partagée en trois compartiments par des pistons mobiles sans frottement comme l'indique la figure.



A l'état initial, les trois compartiments sont remplis chacun par une mole de gaz parfait monoatomique. On a donc, dans chaque compartiment, un volume V_0 , sous une pression p_0 , à la température T_0 . Les pistons 1 et 2 sont également adiabatiques.

Une résistance électrique fournit alors une quantité de chaleur Q au gaz du compartiment A. Le système atteint un nouvel état d'équilibre caractérisé par les pressions p_A , p_B , p_C et les températures T_A , T_B , T_C que l'on déterminera.

Application numérique : $T_0 = 300 \text{ K}$

$$p_0 = 1 \text{ atmosphère}$$

$$Q = 1\,690 \text{ joules}$$

$$C_v = 3 R/2$$

$$\gamma = 5/3$$

3/15 On considère l'hélium comme un gaz parfait monoatomique. Un cylindre fermé par un piston contient un volume V_0 d'hélium sous la pression p_0 . On détend le gaz en déplaçant le piston de telle sorte que la pression du gaz soit liée à son volume pendant la détente par la relation :

$$p = p_0 \cdot \left(\frac{V_0}{V} \right)^{1,2}$$

Comment varie l'énergie interne pendant la détente? Calculer le travail et la chaleur échangés avec l'extérieur si le volume initial est doublé.

Application numérique : $p_0 = 10^5 \text{ N/m}^2$

$$V_0 = 1 \text{ m}^3$$

Dans les premiers chapitres, nous avons simplement établi le premier principe de la thermodynamique, qui assure que chaleur et travail sont en fait deux formes différentes de l'énergie. Si l'on fournit à un système une certaine quantité d'énergie, sous l'une quelconque de ces deux formes, l'énergie interne U de ce système augmente d'autant :

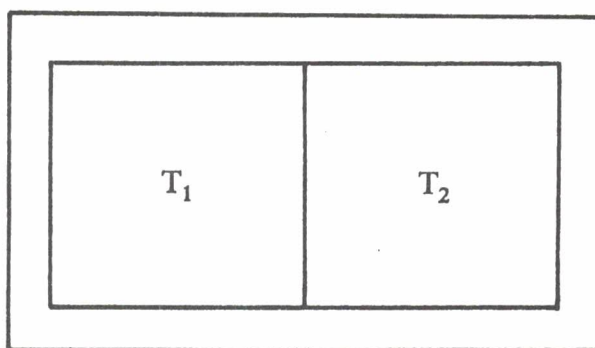
$$\Delta U = W + Q$$

Nous allons montrer que ce bilan énergétique n'est pas suffisant pour prévoir le sens des réactions ou des transformations qui peuvent se produire dans un système. Il faudra alors introduire un second principe, déduit d'observations expérimentales et duquel découlera la notion très importante d'*entropie*.

4|1 Énoncés du second principe.

4|1|1 Observations expérimentales.

a) Considérons un système *isolé* (fig. 4-1) comportant une cloison parfaitement conductrice séparant deux milieux à températures T_1 et T_2 ($T_1 < T_2$).



4- 1

Système isolé

L'expérience montre que ce système hors d'équilibre évolue progressivement vers un état d'équilibre final où les températures des deux milieux sont les mêmes. Dans ce processus, une certaine quantité de chaleur est passée du milieu le plus chaud au milieu froid. Or l'énergie interne U du système isolé est restée parfaitement constante (aucun échange de travail ni de chaleur ne s'est produit avec l'*extérieur*). La fonction énergie interne U du système isolé est donc incapable de nous renseigner sur l'évolution du système : le premier principe ne serait pas violé si, contrairement à l'expérience, une certaine quantité de chaleur passait du milieu froid au milieu chaud.

b) Considérons maintenant un système *isolé* constitué par la Terre et une pierre à l'altitude h au-dessus du sol. Si l'on convient d'adopter comme zéro de l'énergie potentielle, celle du système où la pierre est à l'altitude zéro, l'énergie du système est : $U = mgh$

Lâchons la pierre; l'énergie potentielle mgh du système se transforme progressivement en énergie cinétique. Au cours du choc avec le sol, cette énergie se transforme en la quantité de chaleur Q . Cependant, au cours de ce processus, l'énergie interne du système isolé (Terre + pierre) est restée constante! Selon le premier principe, rien ne s'oppose donc à ce que l'on procède en sens inverse, c'est-à-dire que l'on construise un moteur qui absorberait la quantité de chaleur Q , la transformerait complètement en travail et replacerait la pierre à l'altitude h ! Ceci démontre sur un nouvel exemple qu'il est nécessaire d'introduire un second principe.

4|1|2 *Énoncés non mathématiques du second principe.*

L'énoncé du second principe est déduit historiquement des remarques a) et b) précédentes. Deux énoncés sont couramment utilisés :

a) Énoncé de Clausius.

Cet énoncé est déduit de la remarque a) du paragraphe précédent : *une quantité de chaleur ne peut jamais être transférée **intégralement** (c'est-à-dire sans dépense d'énergie) d'une température basse à une température plus élevée.*

En d'autres termes, il est impossible de construire un système dont les seules actions seraient de prélever de la chaleur au milieu à basse température et de la transférer au milieu à température plus élevée, revenant ainsi à son état initial. En effet, entre le début et la fin du processus, une certaine quantité de chaleur serait passée intégralement du milieu froid au milieu chaud.

Si l'interdit de Clausius n'existait pas, on pourrait par exemple extraire, *sans dépenser d'énergie*, toute l'énergie calorifique des océans et la transférer à un corps à haute température. On pourrait ensuite utiliser cette énergie pour porter de l'eau à ébullition et faire fonctionner gratuitement des turbines à vapeur! En même temps, nous aurions fabriqué un réfrigérateur pour lequel aucune dépense d'énergie ne serait nécessaire!

b) Énoncé de Kelvin.

Cet énoncé, déduit de la remarque b) du paragraphe précédent, est le suivant :

*Il est impossible de prélever une quantité de chaleur d'un milieu et de la transformer **intégralement** en travail.*

Ainsi, on ne peut pas construire un moteur qui pomperait l'énergie calorifique du milieu considéré et la transformerait complètement en travail. S'il n'en était pas ainsi, on pourrait construire des moteurs de navire qui extrairaient l'énergie calorifique de l'eau de mer et la transformeraient en énergie mécanique, propre à faire avancer le navire!

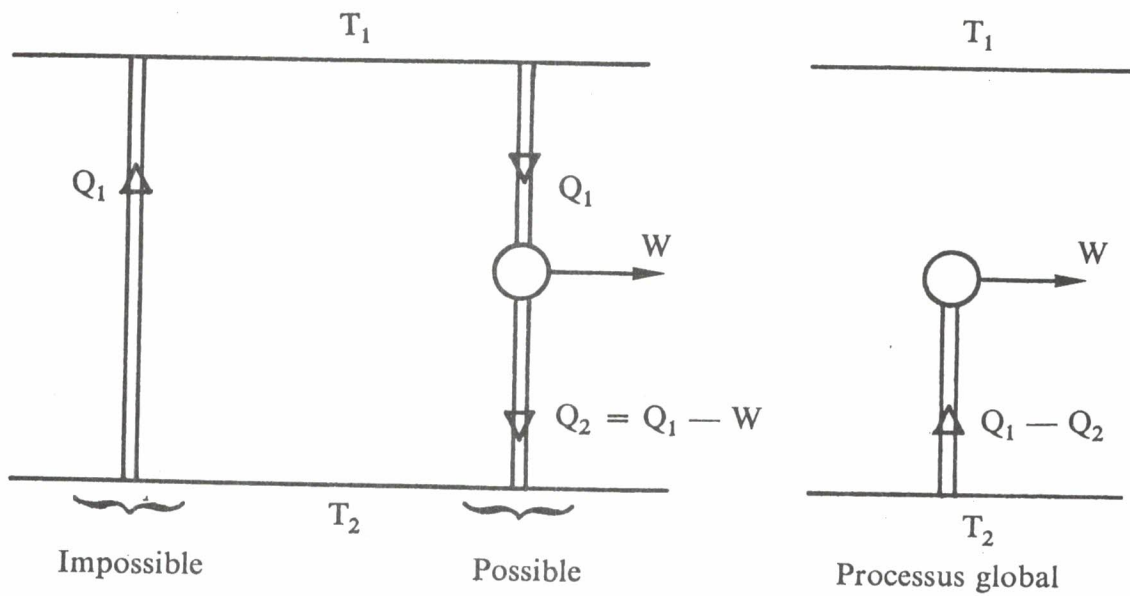
Ce mouvement perpétuel imaginaire est appelé *mouvement perpétuel de seconde espèce*. On peut donc conclure :

Le mouvement perpétuel de seconde espèce est impossible, car contraire au second principe de la thermodynamique.

c) Les énoncés de Clausius et Kelvin sont équivalents.

On peut montrer assez simplement que les deux énoncés précédents du second principe sont équivalents.

En particulier, si l'interdit de Clausius n'existait pas (fig. 4-2), on pourrait extraire d'un milieu à température T_2 une quantité de chaleur Q_1 et la transférer gratuitement (sans dépenser d'énergie) à un milieu à température $T_1 > T_2$.



4- 2 : Equivalence des énoncés de Clausius et Kelvin.

On pourrait ensuite extraire cette quantité de chaleur Q_1 à la source chaude T_1 , transformer *partiellement* en travail W cette quantité de chaleur (ce qui est autorisé par le principe de Kelvin), et rejeter au milieu à température T_2 la quantité de chaleur excédentaire :

$$Q_2 = Q_1 - W$$

Mais, dans le processus global, nous avons extrait du milieu (1) et fourni au milieu (1) la quantité de chaleur Q_1 donc aucune quantité de chaleur n'a été globalement échangée avec le milieu T_1 . Le seul effet du processus a donc été d'extraire la quantité de chaleur $Q_1 - Q_2$ du milieu T_2 et de la transformer intégralement en travail; on démontre donc que ce processus global est impossible, donc que l'interdit de Clausius entraîne celui de Kelvin. On pourrait de même démontrer que l'interdit de Kelvin entraîne celui de Clausius : les énoncés de Kelvin et Clausius sont donc équivalents.

4|1|3 *Enoncé mathématique du second principe.*

a) Imaginons un cycle (fig. 4-3) au cours duquel un corps A prendrait une certaine quantité de chaleur Q à un réservoir à température T_2 et la cèderait à un réservoir à température $T_1 > T_2$, *revenant ainsi à son*

état initial. Dans un tel cycle, la quantité de chaleur Q est passée gratuitement de T_2 à $T_1 > T_2$, ce qui est contraire à l'énoncé de Clausius; ce cycle est donc irréalisable.

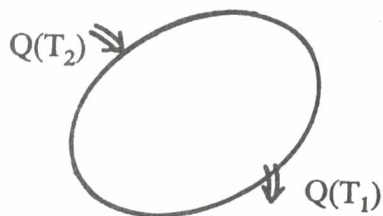
Remarquons qu'au cours de ce cycle, le corps A a reçu Q à T_2 et cédé Q à T_1 donc :

$$\sum \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0 \quad \text{car} \quad T_1 > T_2 \quad (4-1)$$

b) Imaginons ensuite qu'un corps A puisse, au *cours d'un cycle*, absorber de la chaleur à la seule source à température T et la transformer complètement en travail. Dans ce cycle, A ne fait que recevoir de la chaleur et

$$\sum \frac{\delta Q}{T} > 0 \quad (4-2)$$

Ce processus, violant le principe de Kelvin, est irréalisable.



4-3

$$T_1 > T_2$$

c) Les deux types de processus précédents étant impossibles, on admet comme *principe* que, dans un cycle réel :

$$\sum \frac{\delta Q}{T} \text{ ne doit pas être positif.}$$

Plus précisément, nous pouvons dès maintenant dire que nous considérerons dans la suite les cycles *irréversibles*, pour lesquels

$$\sum \frac{\delta Q}{T} < 0$$

et les cycles *réversibles* pour lesquels :

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

En d'autres termes, il est impossible de réaliser des cycles pour lesquels la somme $\sum \frac{\delta Q}{T}$ soit positive. Cet énoncé mathématique, déduit des observations du type Kelvin ou Clausius, est en fait un principe qui tire sa valeur des prédictions qu'il va nous permettre de faire.

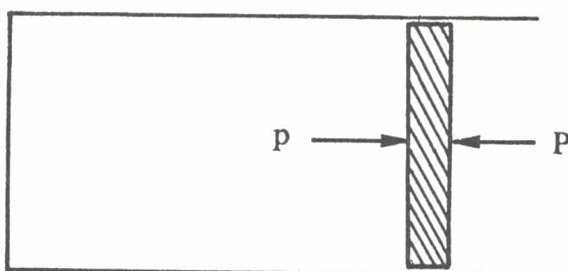
Il faut maintenant que nous précisions exactement ce que nous entendons par processus réversible et irréversible.

4|2 Processus réversible et irréversible.

4|2|1 Définition.

On appelle *processus réversible* une transformation d'un système telle qu'il suffit d'une modification infiniment petite de l'entourage de ce système pour produire la transformation inverse.

Exemple 1. a) Considérons (fig. 4-4) un gaz parfait dans un cylindre, sous un piston coulissant sans frottement. Supposons que la pression intérieure p soit très peu inférieure à la pression extérieure P ; le gaz se comprime alors lentement. Par contre, si la contrepression P est légèrement inférieure à p , le système évolue dans le sens contraire et le gaz se détend lentement.



4- 4

Il suffit donc de faire varier la pression extérieure de la valeur $p + \varepsilon$ à la valeur $p - \varepsilon$ pour inverser le processus, et nous avons affaire à un processus réversible.

Si le gaz s'est détendu de manière *isotherme et réversible* du volume V_1 au volume V_2 , le travail fourni par le système au milieu extérieur est :

$$|W| = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} (p - \varepsilon) dV = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

si ε est infiniment petit. Le gaz étant supposé parfait et isotherme, a donc absorbé la quantité de chaleur :

$$Q = |W| = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Dans le processus réversible inverse, le milieu extérieur comprimerait lentement le gaz du volume V_2 au volume V_1 . Le travail reçu par le système serait donc :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV, \text{ et celui-ci délivrerait à l'extérieur la quantité de chaleur } |Q| = W.$$

Dans ce cycle réversible de détente puis compression isothermes, le gaz est donc revenu à son état initial *sans que subsiste aucune modification de son environnement*.

b) Considérons le même cycle de détente puis compression, mais cette fois irréversible. Pour cela, supposons le gaz parfait initialement dans l'état (p_1, V_1) et détendons-le de manière isotherme dans un milieu appliquant au piston la contrepression $P = P_0 = \text{cte} < p_1$. Ce processus est visiblement *irréversible* car une modification infiniment petite de la contrepression P_0 ne suffit pas à inverser le sens du processus. (Il faudrait augmenter considérablement la contrepression P_0 pour arrêter la détente).

Au cours de la détente isotherme, le gaz a fourni au milieu extérieur le travail :

$$|W_d| = P_0(V_2 - V_1) = P_0\Delta V$$

Le gaz supposé parfait et isotherme a donc reçu la quantité de chaleur :

$$Q_d = |W_d| = P_0\Delta V,$$

de la part du milieu extérieur.

Ramenons le système dans son état initial. Il faut donc comprimer le gaz de façon isotherme et pour cela, appliquer une contrepression au moins égale à la pression instantanée du gaz dans le cylindre. Le travail minimum W_c à fournir par l'extérieur sera donc celui qui correspond à une compression très lente (réversible) de V_2 à V_1 :

$$W_c = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = P_0 V_2 \text{Log} \frac{V_1 + \Delta V}{V_1}$$

Dans cette compression isotherme, le gaz parfait délivre donc à l'extérieur la quantité de chaleur :

$$|Q_c| = P_0 V_2 \text{Log} \left(\frac{V_1 + \Delta V}{V_1} \right)$$

Au cours du cycle *irréversible* complet, le gaz parfait est revenu à son état initial mais le milieu extérieur a :

$$\text{fourni le travail } W = W_c - |W_d| = P_0 V_2 \left[\text{Log} \left(1 + \frac{\Delta V}{V_1} \right) - \frac{\Delta V}{V_2} \right]$$

reçu à température T la quantité de chaleur :

$$Q = |Q_c| - Q_d = P_0 V_2 \left[\text{Log} \left(1 + \frac{\Delta V}{V_1} \right) - \frac{\Delta V}{V_2} \right]$$

Or nous savons (Kelvin) qu'il est impossible de transformer *intégralement* la quantité de chaleur Q fournie à la seule température T en travail. Le milieu extérieur a donc nécessairement été modifié au cours du cycle irréversible considéré.

Exemple 2. a) A 0°C , l'eau peut être sous forme liquide ou solide, de sorte que de la glace peut être en équilibre avec de l'eau à 0°C . Dans ces conditions, le fait de retirer une quantité de chaleur Q au

système entraîne la solidification d'une partie de l'eau. Réciproquement, si l'on fournit de la chaleur au système, une partie de la glace fond. Nous avons affaire à un processus réversible.

b) Par contre, plongeons un morceau de glace dans de l'eau à 20 °C, la glace se met à fondre de manière irréversible; en effet, pour inverser le processus, il faudra d'abord refroidir l'ensemble de l'eau de 20 à 0 °C, donc produire une modification *finie* du système.

Les processus naturels (se produisant spontanément dans la nature) sont donc en général *irréversibles*; seules sont *réversibles* des transformations infiniment lentes, qui peuvent être considérées comme une *suite d'états d'équilibre*. Par exemple, dans la détente réversible du gaz parfait, la vitesse de déplacement du piston est si lente que tout se passe comme si, à tout instant, le gaz était à l'équilibre.

4|2|2 Cycle de Carnot (réversible).

Puisqu'il est impossible de prélever de la chaleur d'une seule source et de la transformer complètement en travail, un moteur doit nécessairement fonctionner entre *au moins deux sources de chaleur*. Un exemple idéal est fourni par le cycle de Carnot (fig. 4-5).

Considérons un certain volume de gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston coulissant sans frottement. La pression et le volume du gaz sont respectivement p_A et V_A et le point représentatif est A dans le diagramme (p , V) de Clapeyron. Mettons ce cylindre à parois conductrices en contact avec une source à température T_2 (par exemple en le plongeant dans un grand réservoir d'eau à température T_2), et comprimons le gaz de manière réversible et isotherme jusqu'au volume V_B et à la pression p_B . Dans cette compression, le gaz fournit une certaine quantité de chaleur $|Q_2|$ au réservoir T_2 , que l'on peut calculer si l'on connaît l'équation d'état du gaz.

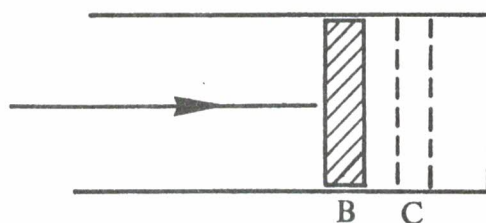
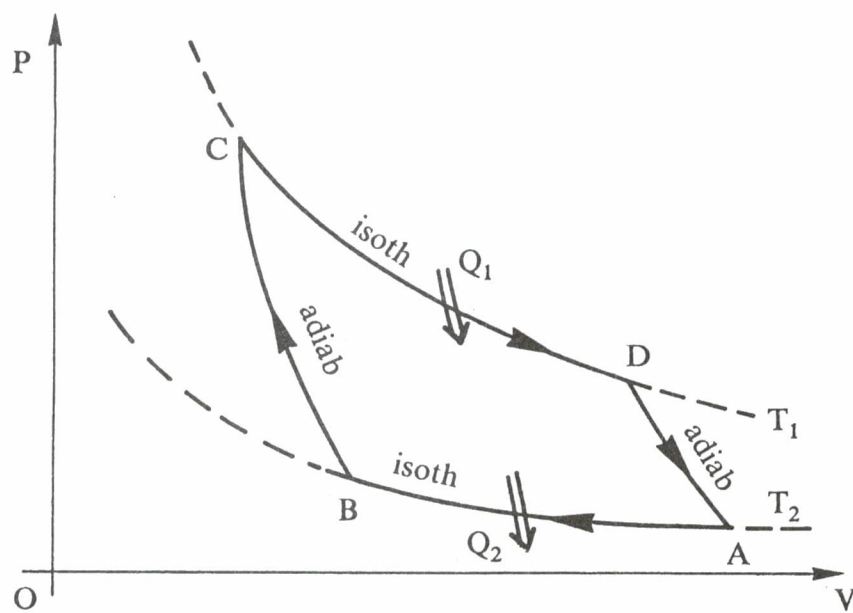
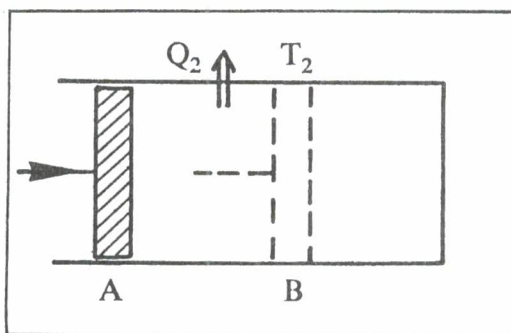
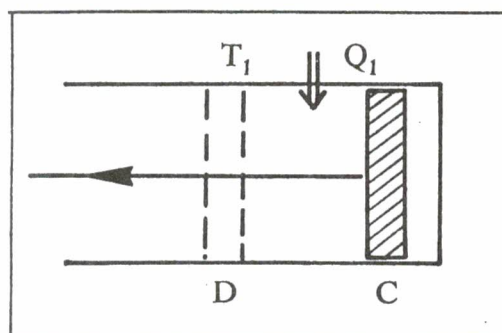
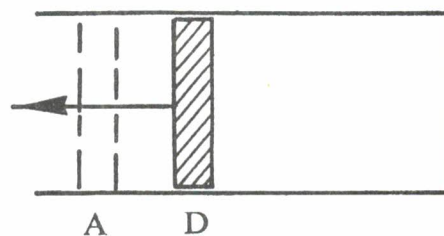
Au point B, sortons le cylindre du réservoir, plaçons-le dans le vide, de sorte qu'aucun échange de chaleur ne puisse se produire entre le gaz et l'extérieur ($\Delta Q = 0$), et comprimons le gaz de manière adiabatique et réversible; on élève ainsi la température du gaz de T_2 à T_1 (point C). Du point C au point D le gaz, en contact avec un réservoir à température T_1 , subit une détente isotherme et réversible. Pendant cette phase, le gaz *reçoit* la quantité de chaleur Q_1 de la source T_1 . Puis, de D à A, on isole thermiquement le cylindre et, après une détente adiabatique et réversible, le gaz revient à son état initial.

Au cours du cycle ABCDA, le gaz revient à son état initial après avoir :

- reçu la quantité de chaleur Q_1 à température T_1 ;
- fourni la quantité de chaleur $|Q_2|$ à la température T_2 ;
- fourni un certain travail $|W|$.

L'énergie interne étant la même au début et à la fin du cycle :

$$\Delta U = Q_1 + Q_2 + W = Q_1 - |Q_2| - |W| = 0$$

ADIABATIQUE $B \rightarrow C$ ISOTHERME $A \rightarrow B$ ISOTHERME $C \rightarrow D$ ADIABATIQUE $D \rightarrow A$

d'après le premier principe, donc :

$$|W| = Q_1 - |Q_2|$$

On vérifiera ce résultat dans l'exercice (4-1), en calculant explicitement le travail échangé entre le gaz et le milieu extérieur dans chacune des phases du cycle.

4|2|3 Rendement.

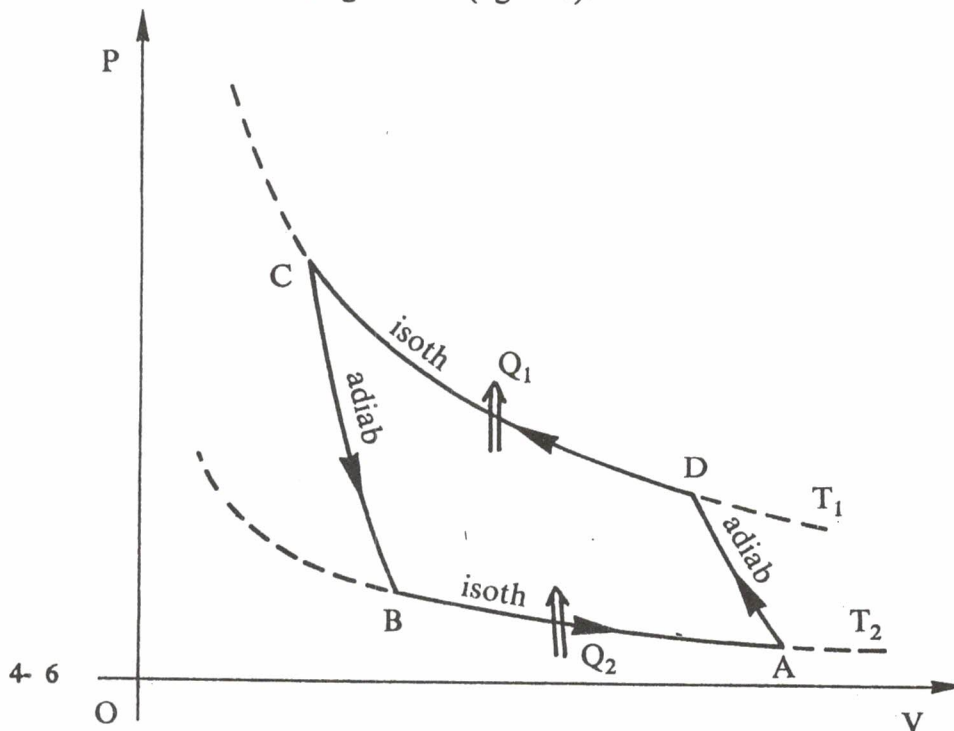
Le cycle de Carnot peut être décrit dans le sens précédent, auquel cas $W < 0$ et le gaz fournit du travail au milieu extérieur; on a alors construit un *moteur*. La quantité de chaleur Q_1 est fournie à haute température, alors que $|Q_2|$, restituée par le gaz au réservoir à température T_2 , est pratiquement perdue (cf. chapitre 3). Le rendement du cycle est alors défini par :

$$\rho = \frac{\text{Travail } |W| \text{ fourni par le gaz}}{\text{Chaleur } Q_1 \text{ fournie au gaz}}$$

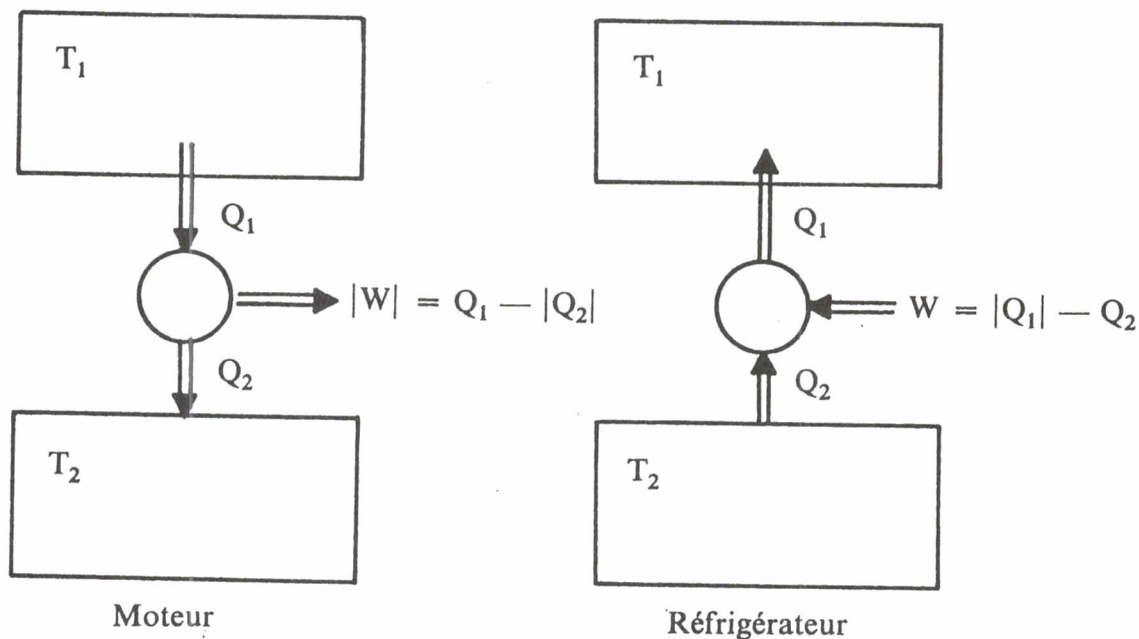
soit

$$\rho = \frac{|W|}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \quad (4-4)$$

Le cycle de Carnot peut être également décrit dans le sens inverse : le gaz est comprimé réversiblement, d'abord de manière adiabatique (A à D) pour augmenter sa température, puis de manière isotherme (DC) à température T_1 . Durant cette compression, le gaz cède la quantité de chaleur $|Q_1|$ au réservoir. La détente adiabatique et réversible CB abaisse la température du gaz puis au cours de la détente isotherme BA, le gaz prélève la quantité de chaleur Q_2 à la source froide. Nous avons alors construit un réfrigérateur (fig. 4-6).

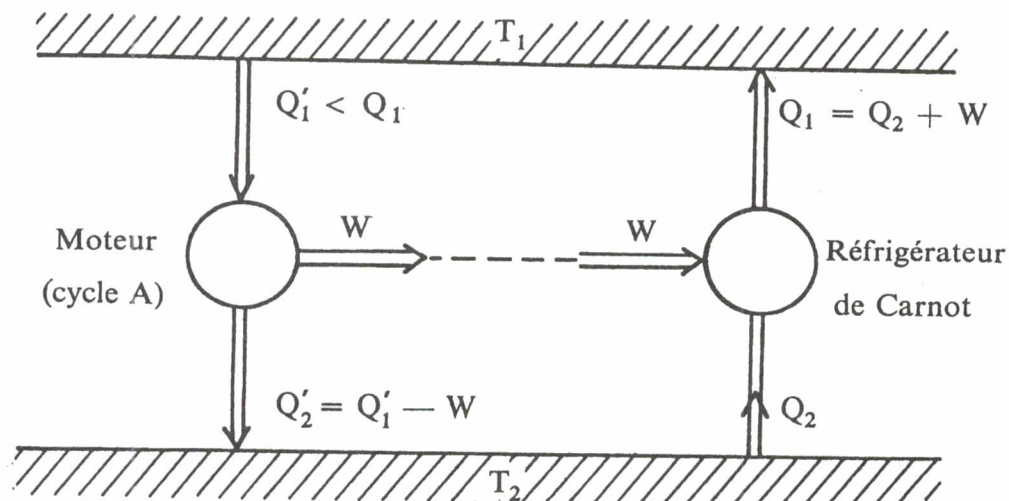


Moteur et réfrigérateur peuvent être représentés par les schémas suivants (figure 4-7).



4- 7 : Schémas d'un moteur et d'un réfrigérateur.

On peut démontrer aisément que, les températures T_1 et T_2 étant données, le cycle de Carnot est celui qui a le rendement maximum. Supposons en effet que nous ayons trouvé un autre cycle A qui ait un rendement supérieur à celui de Carnot. Nous pouvons alors utiliser le travail fourni par ce cycle pour faire fonctionner un réfrigérateur de Carnot (fig. 4-8), fonctionnant entre les mêmes températures T_1 et T_2 .



4- 8

Le rendement ρ_A du cycle A étant supérieur au rendement ρ du cycle de Carnot fonctionnant entre les températures T_1 et T_2 , il suffit de fournir la quantité de chaleur

$$Q'_1 = \frac{W}{\rho_A},$$

inférieure à la quantité de chaleur $Q_1 = \frac{W}{\rho}$ du cycle de Carnot, pour obtenir le travail W . Ce travail W peut être utilisé pour faire fonctionner le cycle réfrigérateur de Carnot. L'action *globale* du système (moteur + réfrigérateur) est donc :

- d'extraire la quantité de chaleur :

$$q = Q_2 - (Q'_1 - W) \quad \text{de la source froide;}$$

- de délivrer la quantité de chaleur :

$$Q_2 + W - Q'_1 = q \quad \text{à la source chaude.}$$

Le système ainsi construit transférerait donc gratuitement la quantité de chaleur q de la source froide T_2 à la source chaude T_1 ! Un tel mécanisme est contraire à l'énoncé de Clausius du second principe; le rendement du moteur A ne peut donc pas être supérieur au rendement de Carnot et *le rendement de Carnot* est maximal, les températures T_1 et T_2 étant données. Il est à remarquer que, dans les raisonnements qui précèdent, la nature du fluide n'intervient pas, de sorte que, quel que soit le fluide, le rendement de Carnot est le rendement maximal possible.

$$\rho = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \quad (4-5)$$

4|2|4 Température absolue.

Calculons plus précisément le rendement de Carnot dans le cas où le fluide utilisé est constitué par n moles de gaz parfait.

Dans la détente isotherme à température T_1 , l'énergie interne du gaz parfait ne varie pas, donc au cours de cette phase :

$$\Delta U = Q_1 + W_1 = 0$$

$$\text{d'où} \quad Q_1 = -W_1 = \int_C^D p dV = nRT_1 \operatorname{Log} \frac{V_D}{V_C} \quad (\text{fig. 4-5})$$

de même, dans la compression isotherme AB :

$$|Q_2| = nRT_2 \operatorname{Log} \frac{V_A}{V_B}$$

Or, au cours de la détente adiabatique et réversible du gaz parfait :

$$T_1 V_D^{\gamma-1} = T_2 V_A^{\gamma-1}$$

et de même : $T_1 V_C^{\gamma-1} = T_2 V_B^{\gamma-1}$

Donc
$$\frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B}.$$

On en déduit immédiatement, d'après les expressions de Q_1 et $|Q_2|$:

$$\frac{|Q_2|}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (4-6)$$

et le rendement de Carnot devient :

$$\boxed{\rho = 1 - \frac{T_2}{T_1}} \quad (4-7)$$

Le rendement du cycle idéal de Carnot ne dépend donc que des températures T_1 et T_2 , et ne dépend pas, en particulier, de la nature du fluide utilisé.

L'équation (4-6) devient alors une définition de la température absolue : le rapport des températures T_2 et T_1 de deux réservoirs est égal au rapport des quantités de chaleur échangées avec ces sources par un fluide quelconque subissant un cycle de Carnot entre ces deux sources.

Puisque l'équation (4-6) définit seulement le *rapport* des températures T_1 et T_2 , il est nécessaire de se fixer une origine; la plus communément utilisée est la température T_1 à laquelle la glace, l'eau liquide et la vapeur d'eau sont en équilibre (point triple de l'eau). Pour déterminer la température T d'un réservoir, on imagine alors un cycle de Carnot fonctionnant entre les températures T et T_1 ; le rapport des quantités de chaleur échangées avec ces deux réservoirs est alors, si $T > T_1$:

$$\begin{aligned} \frac{Q}{|Q_1|} &= \frac{T}{T_1} \\ \text{d'où} \quad T &= T_1 \frac{Q}{|Q_1|} \end{aligned} \quad (4-8)$$

La mesure de Q et $|Q_1|$ donne donc immédiatement T en fonction de T_1 : par exemple, si $Q = 2 |Q_1|$, la température T est $2 T_1$, etc. Pour fixer complètement l'unité de température absolue, il faut évidemment se donner un deuxième point de repère, par exemple le point d'ébullition de l'eau sous pression normale, auquel on *assigne arbitrairement* la température :

$$T_2 = T_1 + 100$$

L'échelle de température absolue est alors complètement déterminée : 100 degrés Kelvin (100 Kelvin) séparent les températures T_1 et T_2 .

• **Remarque 1.** D'après l'équation (4-8), le zéro de température (T_0) dans cette échelle est déterminé par la condition : $Q = 0$; le fluide subit alors une transformation réversible à la fois isotherme et adiabatique au contact avec la source T_0 . Le zéro absolu est donc la température pour laquelle les isothermes réversibles et les adiabatiques réversibles sont confondues.

Pour obtenir la température T_1 du point triple de l'eau dans l'échelle de Kelvin, faisons fonctionner un cycle de Carnot entre les températures T_1 et $T_2 = T_1 + 100$. Les équations suivantes relient donc T_1 et T_2 :

$$\begin{cases} \frac{T_1}{T_2} = \frac{|Q_1|}{Q_2} \\ T_2 = T_1 + 100 \end{cases} \quad (4-9)$$

$$T_1 = \frac{100}{(Q_2/|Q_1|) - 1}$$

Une mesure expérimentale de Q_1 et Q_2 conduirait à la valeur suivante du rapport des chaleurs échangées avec les sources T_1 et T_2 :

$$\frac{Q_2}{|Q_1|} = 1,366\,08$$

d'où

$$\boxed{T_1 = 273,16\text{ K}} \quad (4-10)$$

Dans l'échelle absolue de Kelvin, la température du point triple de l'eau est 273,16 K, celle de son point d'ébullition à pression normale est 373,16 K.

• **Remarque 2.** Nous avons généralement utilisé, dans les raisonnements précédents, les chaleurs Q_1 et Q_2 en valeur absolue. Si le cycle fonctionne en moteur ($T_1 > T_2$), Q_1 est reçue par le fluide et $|Q_2|$ est délivrée par le fluide à la source T_2 . Donc d'après notre convention de signe habituelle (tout ce qui est reçu par le fluide est compté positivement) :

$$Q_1 = |Q_1|$$

$$Q_2 = -|Q_2|$$

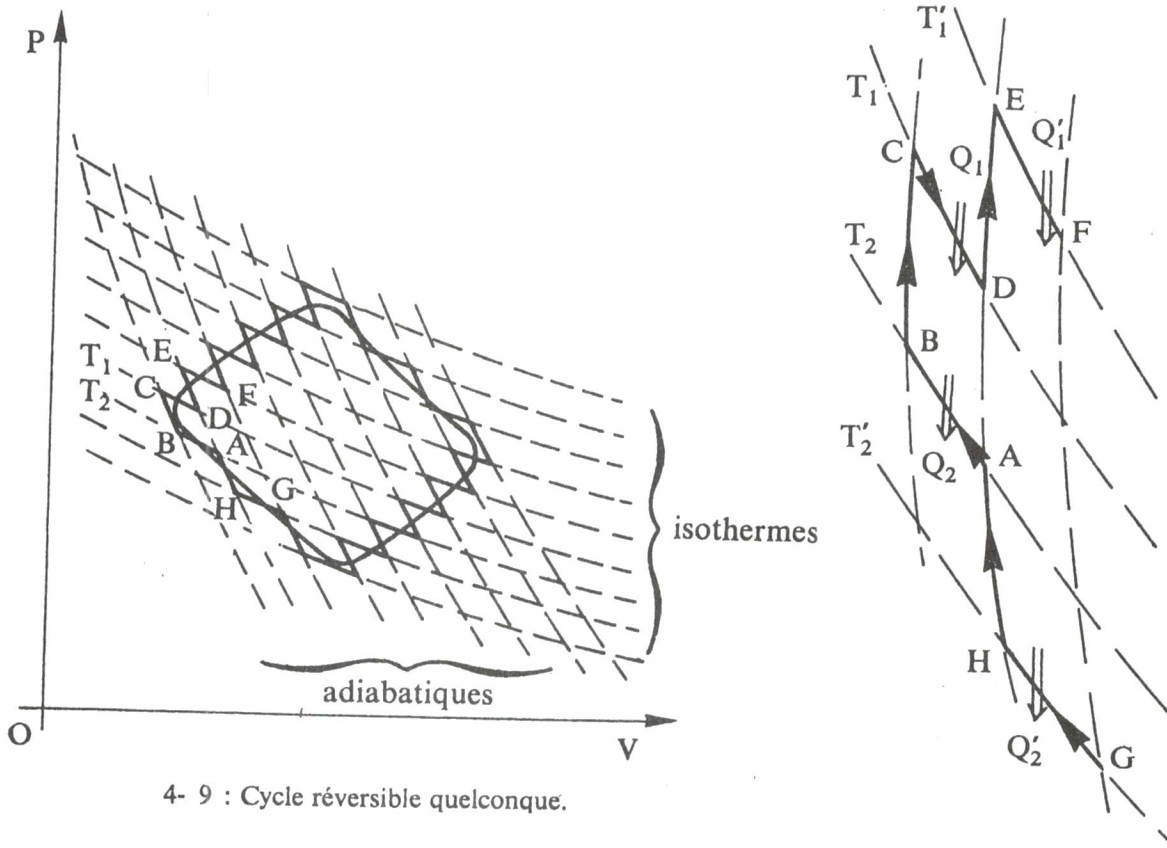
de sorte que l'équation (4-6) peut également s'écrire :

$$\boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0} \quad (4-11)$$

Dans tout *cycle de Carnot* (réversible, 2 isothermes, 2 adiabatiques), cette égalité est vérifiée; qu'en est-il pour un cycle *réversible* quelconque?

4|2|5 Cycles réversibles quelconques.

Traçons dans le diagramme (p, V) un cycle réversible quelconque (fig. 4-9).



4- 9 : Cycle réversible quelconque.

Le cycle étant réversible, la pression du gaz est toujours bien définie et ne diffère que très peu de la pression extérieure. Le travail fourni par le gaz au milieu extérieur est donc représenté par l'aire de la courbe représentative du cycle réversible.

Nous allons décomposer ce cycle compliqué en cycles de Carnot élémentaires. Pour cela, traçons un réseau serré d'adiabatiques réversibles et d'isothermes réversibles dans le diagramme (p, V). Nous pouvons alors approcher le cycle quelconque par une ligne brisée telle que ABCDEF, comportant des branches d'adiabatiques et d'isothermes.

Les segments AB et CD étant les isothermes du cycle de Carnot élémentaire ABCD, la relation (4-11) entre les chaleurs Q_1 et Q_2 échangées avec le milieu extérieur s'écrit :

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

De même, EF et GH sont les isothermes du cycle de Carnot EFGH, d'où :

$$\frac{Q'_1}{T'_1} + \frac{Q'_2}{T'_2} = 0$$

Donc, pour le cycle *réversible* complet, les quantités de chaleur échangées avec le milieu extérieur sont donc telles que :

$$\sum \frac{Q}{T} = 0$$

Si nous avons tracé un réseau suffisamment serré d'isothermes et d'adiabatiques pour que chacune des quantités de chaleur soit infiniment petite, nous pouvons donc écrire, pour un *cycle réversible quelconque*

$$\oint_{\text{rév}} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (4-12)$$

Cette égalité est vérifiée quel que soit le cycle *réversible* subi par le fluide.

Nous savions d'ailleurs que, d'après l'expression (4-3) du second principe, la somme $\sum \frac{\delta Q}{T}$ ne peut pas être positive. Nous venons donc simplement de montrer que cette somme est nulle pour un cycle réversible, et strictement négative pour un cycle irréversible.

En résumé, nous avons utilisé comme point de départ les énoncés non mathématiques (de Clausius et de Kelvin) du second principe, fondés sur des observations expérimentales. Nous en avons déduit l'expression mathématique :

$$\oint_{\text{rév}} \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (\text{cycle réversible})$$

$$\sum \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad (\text{cycle irréversible}).$$

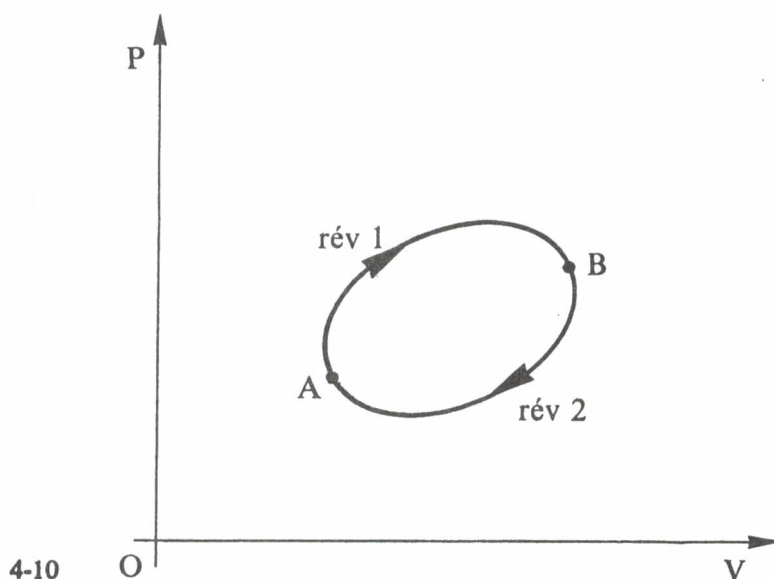
Comme dans tous les domaines de la physique, le second principe va tirer toute sa puissance de son expression mathématique, propre à des calculs et à des prévisions du comportement des systèmes physiques. En particulier, l'équation (4-12) va permettre de définir une nouvelle grandeur d'état d'un système, qu'on appelle *l'entropie*.

4|3 Entropie.

4|3|1 Définition.

Envisageons (fig. 4-10) une transformation réversible (rév 1) faisant évoluer un système du point figuratif A au point B.

Puisque l'équation (4-12) concerne un *cycle* réversible, revenons du point B au point A par une autre transformation *réversible* (rév 2). Le principe (4-12) permet alors d'écrire, pour le cycle réversible ainsi constitué :



$$\int_{\text{rév 1}}^B \frac{\delta Q}{T} = - \int_{\text{rév 2}}^A \frac{\delta Q}{T}$$

soit encore :

$$\boxed{\int_{\text{rév 1}}^B \frac{\delta Q}{T} = \int_{\text{rév 2}}^B \frac{\delta Q}{T}} \quad (4-13)$$

Conclusion : Quelle que soit la transformation *réversible* conduisant du point A au point B, l'intégrale $\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$ est la même. L'intégrale

$$\int_{\text{rév}}^B \frac{\delta Q}{T}$$

ne dépend donc que de l'état initial et de l'état final du système. Cette intégrale peut donc être considérée comme la variation de A à B d'une *grandeur d'état* S que nous appellerons *entropie* du système :

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B dS = \int_{\text{rév}}^B \frac{\delta Q}{T} \quad (4-14)$$

Si l'évolution du système a lieu entre deux points infiniment voisins A et B, on obtient l'expression différentielle de l'entropie :

$$\boxed{dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}} \quad (4-15)$$

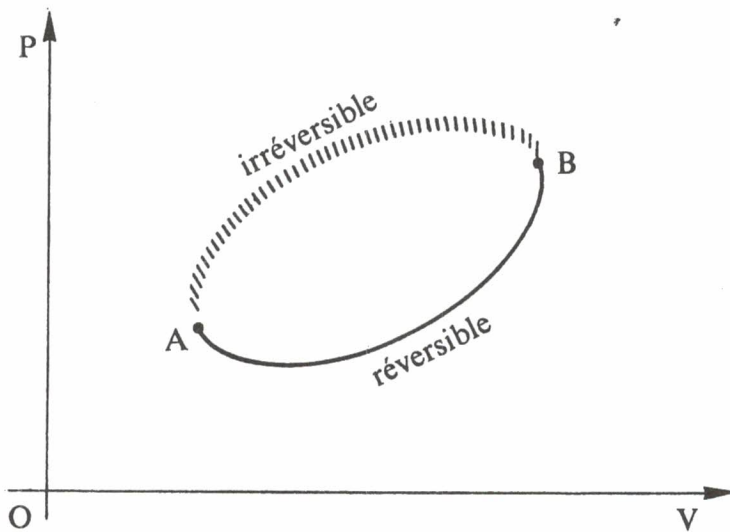
Comme nous allons le montrer plus précisément dans la Remarque 2 (p. 104), l'indice *rév* dans l'expression de $\delta Q_{\text{rév}}$ est absolument essentiel.

Remarque 1. Nous savons que $\delta Q_{\text{rév}}$ n'est pas une différentielle totale exacte. En d'autres termes, $\int_A^B \delta Q_{\text{rév}}$ ne dépend pas uniquement de l'état initial A et de l'état final B du système, mais de la transformation elle-même qu'a subie le fluide entre les points A et B. Par contre,

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T}$$

est une différentielle totale exacte puisque $\int_A^B dS$ ne dépend que des états A et B. Le facteur $\frac{1}{T}$, appliqué à la forme différentielle $\delta Q_{\text{rév}}$ (non différentielle totale exacte), la transforme en dS , différentielle totale exacte. On dit que $\frac{1}{T}$ est un facteur intégrant de la forme différentielle $\delta Q_{\text{rév}}$.

Remarque 2. Considérons une transformation *irréversible* AB du système (fig. 4-11).



4-11 : Cycle irréversible.

Revenant de B à A par une transformation réversible, nous constituons un *cycle irréversible*, puisqu'une portion du cycle est irréversible. D'après le second principe, nous pouvons donc écrire :

$$\sum_{\text{cycle}} \frac{\delta Q}{T} < 0$$

ou encore :

$$\sum_{\text{irr}}^B \frac{\delta Q}{T} - \int_A^B \frac{\delta Q}{T} < 0$$

d'où :

$$\boxed{\sum_{\text{irr}}^B \frac{\delta Q}{T} < S_B - S_A} \quad (4-16)$$

Dans une transformation irréversible, la modification d'entropie est donc supérieure à la somme :

$$\sum_{\text{irr}^A}^B \frac{\delta Q}{T}$$

Dans une transformation *irréversible infinitésimale*, cette inégalité devient d'ailleurs :

$$dS > \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} \quad (4-17)$$

où δQ_{irr} est la quantité de chaleur échangée entre le système et le milieu extérieur au cours de la transformation. On peut également écrire que lors d'une telle transformation :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} + \sigma \quad (4-18)$$

La grandeur σ , appelée source d'entropie, caractérise l'irréversibilité de la transformation : σ , nulle pour une transformation réversible et strictement positive pour une transformation irréversible, joue un rôle fondamental dans l'étude de la thermodynamique des processus irréversibles.

4|3|2 Calcul des variations d'entropie d'un système.

D'après la définition (4.14) de l'entropie il suffira, pour déterminer la variation d'entropie d'un système entre deux états A et B, d'imaginer une *transformation réversible* menant de A à B.

Exemple 1. Un solide de capacité calorifique C et de température T_1 (état A), est plongé brutalement dans un lac de température $T_0 < T_1$. Quelle est la variation d'entropie du solide entre ces états A et B?

Une transformation réversible faisant passer de A à B consiste à mettre en contact le solide successivement avec des réservoirs de températures T progressivement décroissantes de T_1 à T_0 . Chacun des réservoirs absorbe une certaine quantité de chaleur δQ à température T, de manière réversible puisque solide et réservoir ont alors la même température. La variation infinitésimale d'entropie au cours de cette transformation réversible est donc :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = C \frac{dT}{T} \quad (\delta Q_{\text{rév}}, dT < 0)$$

La variation totale d'entropie du solide est donc :

$$\Delta S_1 = C \text{Log} \frac{T_0}{T_1} = -C \text{Log} \left(\frac{T_1}{T_0} \right) = -C \text{Log} \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0} \right)$$

Par contre, la variation d'entropie du lac, qui reçoit la quantité de chaleur $\Delta Q = C(T_1 - T_0)$ à la température T_0 est :

$$\Delta S_2 = C \frac{T_1 - T_0}{T_0} = C \frac{\Delta T}{T_0}$$

La variation d'entropie du système total (lac + solide), appelée également variation d'entropie d'Univers, est donc :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C \left[\frac{\Delta T}{T_0} - \text{Log} \left(1 + \frac{\Delta T}{T_0} \right) \right] \quad (4-19)$$

quantité strictement positive.

Exemple 2. Entropie d'un gaz parfait.

Au cours d'une transformation infinitésimale et réversible d'une mole de gaz parfait, l'énergie interne varie de :

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

$$\text{d'où} \quad \delta Q = dU + p dV = C_v dT + p dV$$

$$\text{ou encore} \quad \delta Q = C_v dT + RT \frac{dV}{V}$$

La variation d'entropie au cours de cette transformation réversible est donc :

$$\delta S = \frac{\delta Q}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

Lors d'une transformation finie, de l'état 0 à l'état 1, l'entropie varie donc de :

$$\Delta S = S_1 - S_0 = C_v \text{Log} \frac{T_1}{T_0} + R \text{Log} \frac{V_1}{V_0}$$

Si l'on convient de repérer l'état du gaz par rapport à un état standard (T_0, V_0), d'entropie S_0 , l'entropie du gaz dans l'état (T_1, V_1) sera donc :

$$S_1 = C_v \text{Log} \frac{T_1}{T_0} + R \text{Log} \frac{V_1}{V_0} + S_0 \quad (\text{une mole}) \quad (4-20)$$

4|3|3 *Diagramme entropique.*

Au cours d'une transformation infinitésimale et réversible, la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur est :

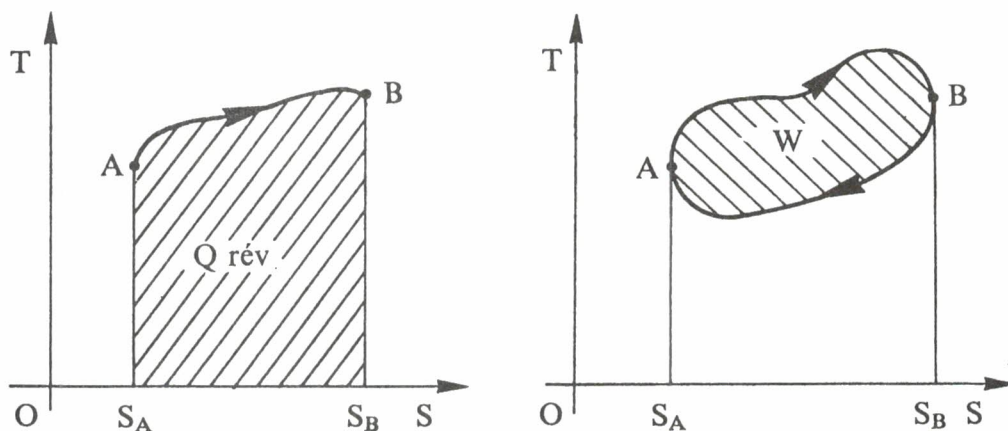
$$\delta Q_{\text{rév}} = T dS$$

d'après la définition de l'entropie.

La quantité de chaleur totale échangée lors d'une transformation *réversible* AB est donc :

$$Q_{\text{rév}} = \int_A^B T dS$$

Cette intégrale peut s'interpréter comme l'aire sous-tendue par la courbe $T(S)$ représentant la transformation dans un diagramme (T, S) (fig. 4-12).



4-12 : Diagramme entropique.

Dans ce diagramme entropique sont visualisées immédiatement toutes les quantités de chaleur échangées. Le rendement d'un cycle est ainsi très facile à calculer : les aires sous-tendues par les courbes AB et BA sont respectivement égales aux quantités de chaleur Q_1 reçue et $|Q_2|$ cédée par le système. Le travail

$$|W| = Q_1 - |Q_2|$$

fourni par le système est donc représenté par l'aire hachurée et le rendement du cycle moteur est le rapport de cette aire à la plus grande des aires sous-tendues. A titre d'exemple, on tracera dans l'exercice 6 le diagramme entropique pour un cycle de Carnot et on déterminera le rendement.

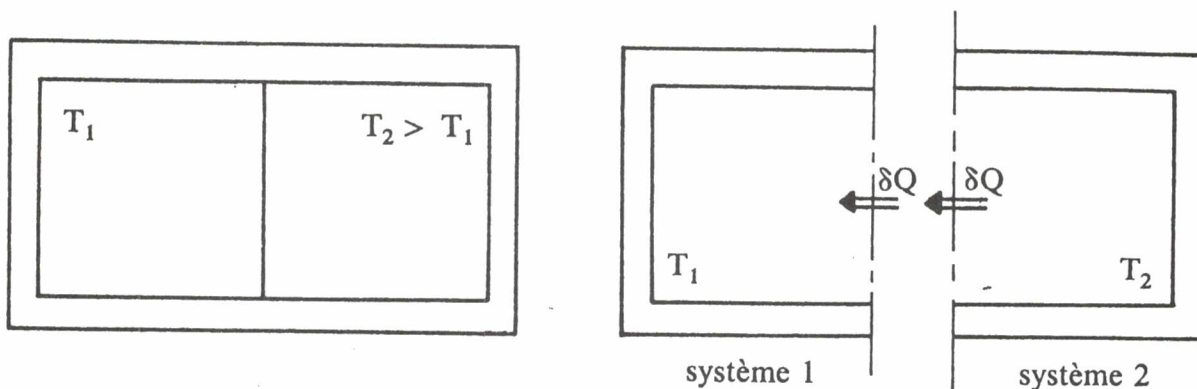
4|3|4 Accroissement d'entropie d'un système isolé.

Lorsqu'un système est le siège de transformations irréversibles, la variation ΔS d'entropie est supérieure à $\sum \frac{\delta Q}{T}$ (équation 4-16). Si, de plus, le système est isolé thermiquement du milieu extérieur, aucun échange de chaleur ne peut avoir lieu et :

$$\Delta S = S_B - S_A > 0 \quad (4-21)$$

Les transformations irréversibles d'un système *isolé* se produisent donc de telle manière que *son entropie augmente*. Nous obtenons donc ainsi une méthode générale pour sélectionner, parmi les transformations qui seraient énergétiquement possibles, celles qui se produiront effectivement.

Exemple 1. Considérons le système isolé constitué par deux chambres d'un cylindre à parois parfaitement isolantes, séparées par une cloison conductrice (fig. 4-13). Ces chambres contiennent un fluide aux températures T_1 et $T_2 > T_1$.



4-13 : Echanges de chaleur.

Dans quel sens vont se produire les échanges de chaleur? Supposons qu'une quantité de chaleur δQ passe du système 2 au système 1 et déterminons le signe de δQ . Dans ce processus, la variation d'entropie des systèmes 1 et 2 est :

$$dS_1 = \frac{\delta Q}{T_1} ; \quad dS_2 = -\frac{\delta Q}{T_2}$$

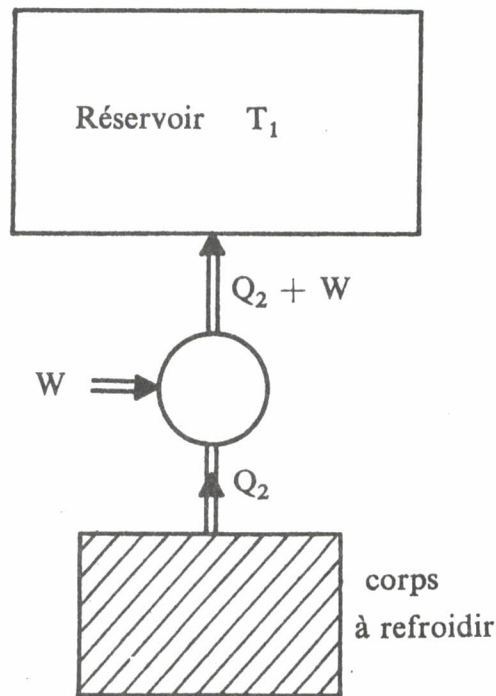
La variation d'entropie du système *isolé total* est donc :

$$dS = \delta Q \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4-22)$$

La variation d'entropie dS devant être strictement positive, δQ doit être également positive puisque $T_2 > T_1$. Le second principe *prévoit* donc que la chaleur va s'écouler de la phase à haute température vers la phase à basse température! Ce processus irréversible va se poursuivre jusqu'au moment où les températures des deux phases seront équilibrées. Dans cet état, l'entropie du système isolé sera maximale.

Exemple 2. Nous savons qu'on ne peut faire passer gratuitement une quantité de chaleur Q_2 d'un corps à température T_2 à une température T_1 plus élevée. Le principe d'accroissement d'entropie va nous permettre de calculer le travail minimum que l'on doit fournir pour effectuer cette opération.

Considérons pour cela un réfrigérateur (fig. 4-14) destiné à refroidir un corps de température initiale T_2 .



4-14 : Réfrigérateur.

Au cours d'un cycle du réfrigérateur, la température du corps diminue de T_2 à T'_2 . Dans le système *isolé* constitué par le réservoir T_1 , le fluide réfrigérant et le corps à refroidir, l'entropie ne peut que croître ou à la rigueur rester constante si les processus sont réversibles :

$$\Delta S \geq 0$$

Calculons donc la variation d'entropie d'Univers au cours d'un cycle :

- le corps à refroidir perd la quantité de chaleur Q_2 et son entropie diminue :

$$\Delta S_{\text{corps}} = S'_2 - S_2 < 0$$

- le fluide a effectué un cycle complet donc son entropie dans l'état final est la même que dans l'état initial :

$$\Delta S_{\text{fluide}} = 0$$

- le réservoir a reçu la quantité de chaleur $Q_2 + W$ à la température T_1 , puisque le réservoir est très grand. Son entropie a donc augmenté de :

$$\Delta S_{\text{réservoir}} = \frac{Q_2 + W}{T_1}$$

La variation d'entropie d'Univers au cours d'un cycle est donc :

$$\Delta S = (S'_2 - S_2) + \frac{Q_2 + W}{T_1} \geq 0$$

d'où
$$W \geq T_1 (S_2 - S'_2) - Q_2$$

Le travail minimum que le moteur du réfrigérateur doit fournir au cours d'un cycle correspondra à un cycle réversible ($\Delta S = 0$) :

$$W_{\min} = T_1 (S_2 - S'_2) - Q_2 \quad (4-23)$$

L'ingénieur peut ainsi prévoir la puissance du moteur qu'il devra accoupler à son réfrigérateur.

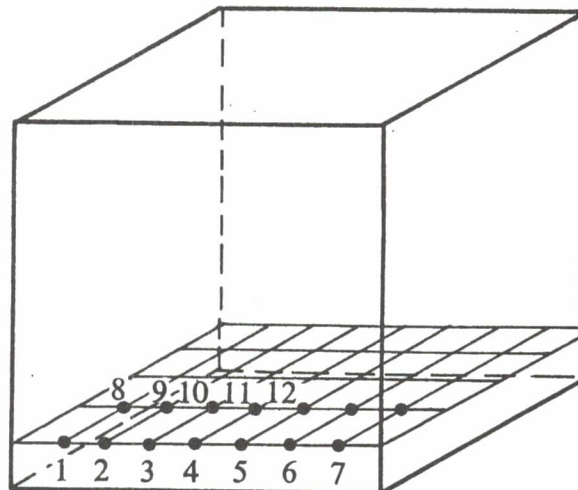
4|4 Interprétation statistique du second principe.

Le second principe est étroitement relié à la notion de désordre. Par exemple, considérons le système isolé de la figure 4-13, contenant dans le compartiment de gauche un gaz 1 à la température T_1 et un gaz 2 à même température T_1 dans le compartiment de droite. Le système est ainsi ordonné en un certain sens puisque nous avons classé et séparé les molécules du type 1 et 2. Enlevons la paroi séparant les deux gaz. Ceux-ci vont se mélanger et si nous observons ultérieurement le système, nous trouvons des molécules des deux espèces dans tout élément de volume du système. Dans cet état, les molécules ne sont plus classées et le désordre est plus grand que dans l'état initial. Corrélativement, l'entropie du système *isolé* a augmenté puisqu'il s'y est produit un phénomène irréversible, la diffusion des deux gaz l'un dans l'autre. Donc *l'augmentation d'entropie d'un système isolé est reliée à une tendance naturelle du système à augmenter son désordre.*

L'objet de ce paragraphe est de préciser cette corrélation.

4|4|1 Configurations microscopiques.

a) Considérons une boîte comportant N sites sur lesquels on peut placer des billes sphériques identiques, sans attraction ni répulsion mutuelle; $\frac{N}{2}$ de ces billes sont rouges et $\frac{N}{2}$ sont blanches. Numérotons de 1 à N les sites disponibles pour les billes à l'intérieur de la boîte (fig. 4-15).



4-15

On appellera *configuration microscopique* du système une configuration dans laquelle la couleur de la bille occupant chacun des N sites est parfaitement déterminée. Par exemple, dans la configuration microscopique :

$$1_B 2_R 3_R 4_B 5_B 6_B 7_B 8_R \dots N_R$$

nous trouvons une bille blanche en 1, une rouge en 2 et 3, une blanche en 4 5 6 7, etc... Agitons la boîte pendant un certain temps, et observons le système après ce mélange; nous obtenons une autre configuration microscopique. Cependant une bille donnée a une égale probabilité de se trouver en l'un quelconque des N sites de la boîte, si on l'a agitée pendant une durée suffisante. *Toutes les configurations microscopiques du système sont donc également probables.*

Combien existe-t-il de telles configurations microscopiques?

Pour effectuer ce dénombrement, sortons toutes les billes de la boîte et comptons le nombre de manières de les placer sur les N sites. La première bille peut être placée sur l'un quelconque des N sites, donc N possibilités, la deuxième bille peut être placée sur l'un des $(N - 1)$ sites restants, etc. Le nombre total de configurations microscopiques est donc :

$$N(N - 1)(N - 2) \dots (N - N + 1) = N! \text{ (factorielle } N) \quad (4-24)$$

Dans l'ensemble de ces configurations, nombreuses sont les configurations microscopiques identiques, puisque rien ne différencie 2 billes blanches ou 2 billes rouges. Par exemple, dans une configuration microscopique donnée, représentons les sites occupés par les billes blanches et rouges :

$$| 1 \ 3 \ 4 \ 5 \ 7 \ 9 \dots N | 2 \ 6 \ 8 \ 10 \ 11 \dots N - 1 |$$

BLANCHES

ROUGES

Nous obtenons encore la même configuration microscopique en permutant les billes blanches qui se trouvent sur les sites 1 et 3, ou sur les sites 1 et 4, etc. Les configurations suivantes sont donc identiques.

$$\textcircled{1} \quad | 1 \ 3 \ 4 \ 5 \ 7 \ 9 \dots N | 2 \ 6 \ 8 \ 10 \ 11 \dots N - 1 |$$

$$| 3 \ 1 \ 4 \ 5 \ 7 \ 9 \dots N | 2 \ 6 \ 8 \ 10 \ 11 \dots N - 1 |$$

$$| 4 \ 3 \ 1 \ 5 \ 7 \ 9 \dots N | 2 \ 6 \ 8 \ 10 \ 11 \dots N - 1 |$$

etc.

Toutes les configurations microscopiques déduites de la configuration $\textcircled{1}$ par permutation de billes blanches entre elles, ou de billes rouges entre elles, sont donc identiques.

Or le nombre de permutations de $\frac{N}{2}$ billes blanches entre elles est $\left(\frac{N}{2}\right)!$ (annexe IV). De plus, pour chacune de ces configurations de billes

blanches, on a également $\left(\frac{N}{2}\right)!$ configurations équivalentes de billes rouges, ce qu'on peut représenter par le schéma suivant :

$$\begin{array}{rcc}
 & & 2 \ 6 \ 8 \ 10 \ 11 \ \dots \ N-1 \\
 \nearrow & & \\
 \text{Configuration de blanches} & \rightarrow & 6 \ 2 \ 8 \ 10 \ 11 \ \dots \ N-1 \\
 \searrow & & \\
 & & 8 \ 6 \ 2 \ 10 \ 11 \ \dots \ N-1
 \end{array}$$

$$\left(\frac{N}{2}\right)! \text{ configurations identiques} \qquad \left(\frac{N}{2}\right)! \text{ configurations identiques}$$

Dans l'ensemble des $N!$ configurations microscopiques que nous avons déterminées (4-24), chacune d'elles se retrouve donc $\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!$ fois. Le nombre de configurations microscopiques *différentes* du système de $\frac{N}{2}$ billes rouges et $\frac{N}{2}$ billes blanches est donc :

$$\Omega = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} \quad (4-25)$$

De la même façon, si nous avons B billes blanches et $R = (N - B)$ billes rouges à placer sur les N sites de la boîte, le nombre de configurations microscopiques *différentes* serait :

$$\boxed{\Omega_B = \frac{N!}{B! (N - B)!}} \quad (4-26)$$

En effet, chacune des $N!$ configurations microscopiques se retrouve à $B! (N - B)!$ exemplaires par permutation des B billes blanches et des $(N - B)$ billes rouges.

b) Supposons maintenant que toutes les billes peuvent être blanches *ou* rouges; les billes peuvent être par exemple en matière plastique blanche et translucide et contenir une lampe rouge s'allumant et s'éteignant de manière aléatoire. Quel est le nombre de configurations microscopiques différentes que l'on peut alors dénombrer?

A un instant donné, toutes les billes peuvent apparaître rouges, ce qui correspond à une seule configuration microscopique; la situation où une bille est blanche et les autres rouges correspond à $\frac{N!}{1! (N-1)!} = N$ configurations microscopiques différentes

Donc

$B = 0$	$R = N$	1	configuration
$B = 1$	$R = N - 1$	$\frac{N!}{1!(N-1)!}$	configurations différentes
.....			
$B = \frac{N}{2}$	$R = \frac{N}{2}$	$\frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!}$	configurations différentes
.....			
$B = N$	$R = 0$	1	configuration

Dans le cas où les billes peuvent changer d'aspect, le nombre de configurations microscopiques différentes est donc :

$$\Omega' = \sum_{B=0}^N \frac{N!}{B!(N-B)!} \quad (4-27)$$

soit
$$\Omega' = 1 + N + \frac{N(N-1)}{2!} + \frac{N(N-1)(N-2)}{3!} + \dots = (1+1)^N$$

ou encore
$$\boxed{\Omega' = 2^N} \quad (4-28)$$

Les billes changeant continuellement d'aspect, et de façon aléatoire, la probabilité d'observer, à un instant donné une situation où la boîte contient B billes blanches et $(N-B)$ billes rouges est évidemment le rapport du nombre des configurations microscopiques $(B, N-B)$ au nombre total de configurations possibles :

$$P_B = \frac{\Omega_B}{\Omega'} = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{B!(N-B)!} \quad (4-29)$$

Une situation où l'on s'intéresse seulement au *nombre* de billes de chaque espèce est appelée *configuration macroscopique*. Une configuration macroscopique $(B, N-B)$ peut être réalisée de

$$\Omega_B = \frac{N!}{B!(N-B)!} \text{ façons, puisqu'il existe } \Omega_B \text{ configurations microscopiques différentes correspondant à la répartition } (B, N-B).$$

Remarque 1. La probabilité P_B de la configuration macroscopique $(B, N-B)$ est maximale pour $B = \frac{N}{2}$. En effet :

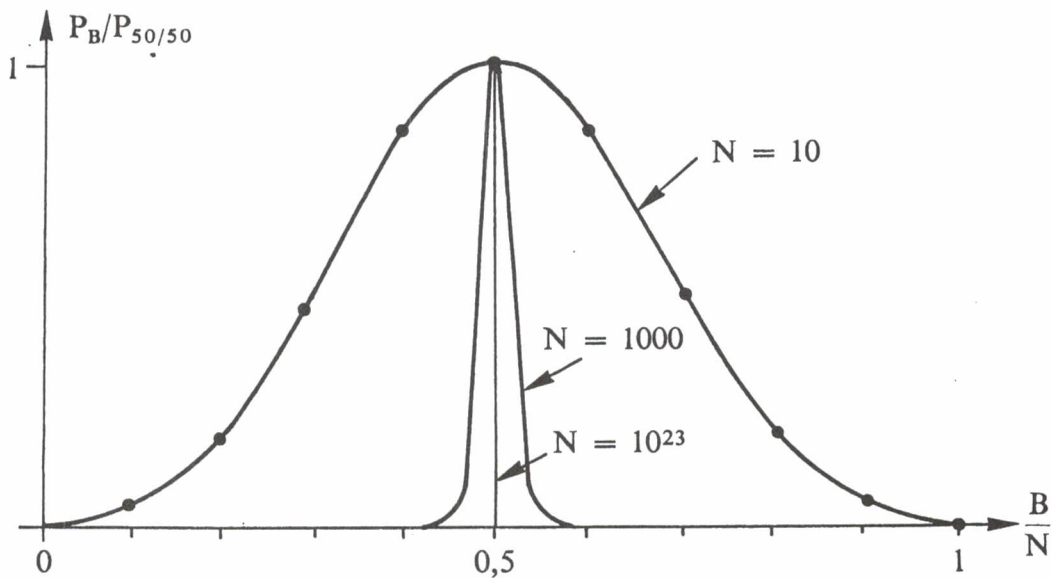
$$\frac{N}{2} ! \frac{N}{2} ! < B ! (N - B) ! \quad \text{quel que soit } B \neq \frac{N}{2}$$

(Par exemple : $5 ! 5 ! (= 1,44 \cdot 10^4) < 4 ! 6 ! (= 1,728 \cdot 10^4)$)

La configuration la plus fréquemment observée sera celle qui correspond à P_B maximum, donc celle où $B = \frac{N}{2}$. Si les billes changent rapidement d'aspect (et de manière aléatoire), l'ensemble apparaîtra presque toujours à l'observateur comme un mélange (50/50) de billes blanches et rouges.

Remarque 2. Plus le nombre total N de billes est grand, plus la configuration macroscopique (50/50) est favorisée.

Traçons à cet effet la courbe représentative de la variation du rapport $\frac{P_B}{P_{50/50}}$ en fonction de la fraction $\frac{B}{N}$ de billes blanches, pour $N = 10$ et $N = 1\,000$ (fig. 4-16).



4-16

Pour $N = 10$, on trouve ainsi :

$\frac{B}{N}$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
B	0	1	2	3	4	5
$N - B$	10	9	8	7	6	5
$\frac{P_B}{P_{50/50}}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$	0,179	0,476	0,834	1

Par contre, dans le cas $N = 1\,000$, le rapport $\frac{P_B}{P_{50/50}}$ est pratiquement nul pour toutes valeurs de B , sauf au voisinage immédiat de la distribution 50/50. Si les billes blanches et rouges étaient les $6 \cdot 10^{23}$ molécules constituant un gaz, la seule configuration macroscopique observable serait pratiquement la distribution 50/50.

4|4|2 Configuration des moments magnétiques d'un solide.

Considérons un cube d'un solide paramagnétique contenant N ions paramagnétiques de moment magnétique $\mathbf{m} = \mu_B$. En l'absence de champ magnétique appliqué au système, le moment magnétique $\mathbf{m}$ de chaque ion a une probabilité égale de pointer dans la direction $+Oz$ ($\uparrow$), ou $-Oz$ ($\downarrow$). Par suite des interactions entre ces moments, le moment $\mathbf{m}$ de chaque ion bascule sans arrêt de $\uparrow$ vers $\downarrow$ et réciproquement, de manière aléatoire, c'est-à-dire qu'on ne peut prévoir l'époque du basculement. Nous avons donc ainsi une situation tout à fait analogue au cas des billes qui pouvaient devenir blanches et rouges de manière aléatoire.

Une configuration macroscopique du système est celle qui correspond à $n_\uparrow$ moments magnétiques $\uparrow$ et $n_\downarrow = N - n_\uparrow$ moments $\downarrow$. Cette configuration est observable par l'expérimentateur car le solide possède alors le moment magnétique total :

$$M = n_\uparrow \mathbf{m} - n_\downarrow \mathbf{m} = (n_\uparrow - n_\downarrow) \mathbf{m} \quad (4-30)$$

Le nombre de configurations microscopiques différentes correspondant à cette distribution $(n_\uparrow, n_\downarrow)$, de moment résultant $\vec{M}$ est alors (4-26)

$$\Omega(M) = \frac{N!}{n_\uparrow! (N - n_\uparrow)!} \quad (4-31)$$

avec :

$$n_\uparrow = \frac{N}{2} + \frac{M}{2\mathbf{m}} \quad ; \quad n_\downarrow = \frac{N}{2} - \frac{M}{2\mathbf{m}} \quad (4-32)$$

de manière que :

$$\begin{cases} n_\uparrow + n_\downarrow = N \\ (n_\uparrow - n_\downarrow) \mathbf{m} = M \end{cases}$$

Le nombre de configurations microscopiques correspondant à un état macroscopique de moment magnétique $\vec{M}$ est donc maximal pour $\vec{M} = 0$. A l'équilibre, en l'absence de champ magnétique appliqué, le solide aura donc un moment magnétique nul.

Conclusion : perturbons initialement le système en lui appliquant un champ magnétique dans la direction Oz . Dans cet état, les moments magnétiques ont une tendance à s'aligner avec le champ et le moment

résultant $\vec{M}$ n'est pas nul ($n_{\downarrow} \neq n_{\uparrow}$). Supprimons brutalement le champ magnétique ; le système va alors évoluer de manière que $n_{\uparrow}$ et $n_{\downarrow}$ deviennent égaux et le moment macroscopique disparaît.

4|4|3 *Détente isotherme d'un gaz parfait.*

Le cas d'un gaz est plus compliqué que celui des billes ou des moments magnétiques, car l'état du gaz est défini, non seulement par la position des molécules, mais également par leur vitesse.

a) Configurations microscopiques.

Envisageons un volume V_1 de gaz parfait de température T . L'énergie interne d'un gaz parfait, ne dépendant que de sa température, est alors parfaitement déterminée. Si M est le nombre de molécules du gaz :

$$U = M \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = M \frac{3}{2} kT \quad (4-33)$$

Les vitesses des M molécules sont donc distribuées de manière que leur moyenne quadratique soit $\langle v^2 \rangle$; ceci peut être réalisé d'un grand nombre de manières, qui sont les configurations microscopiques différentes des vitesses, correspondant à l'état macroscopique défini par $\langle v^2 \rangle$ ou U . Appelons Ω_U le nombre de ces configurations microscopiques des vitesses. Nous nous intéresserons dans la suite à des détentes isothermes de gaz parfait, de sorte que Ω_U restera constant et il ne sera pas nécessaire de le calculer explicitement.

Il faut également dénombrer, pour une distribution des vitesses donnée, le nombre Ω_M de configurations microscopiques des *positions* des molécules. Pour cela, divisons le volume V_1 en petites cases de volume a^3 , ne pouvant contenir qu'une molécule à la fois. Le nombre de façons de placer les M molécules du gaz dans les $N_1 = \frac{V_1}{a^3}$ cases disponibles est :

$$\Omega_M = \frac{N_1 !}{M ! (N_1 - M) !} \quad (4-34)$$

Le nombre total de configurations microscopiques du gaz parfait est donc :

$$\Omega_1 = \Omega_M \Omega_U = \frac{N_1 !}{M ! (N_1 - M) !} \Omega_U$$

d'où, après utilisation de la formule de Stirling :

$$\text{Log } (N !) = N \text{ Log } N - N :$$

$$\text{Log } \Omega_1 = M \text{ Log } \frac{N_1}{M} + M + \text{Log } \Omega_U$$

Nous avons également utilisé le fait que M est très petit devant N_1 , puisque le gaz est très dilué.

Détendons le gaz de manière *isotherme* jusqu'au volume V_2 . Le nombre de configurations microscopiques correspondant au nouvel état est :

$$\text{Log } \Omega_2 = M \text{Log } \frac{N_2}{M} + M + \text{Log } \Omega_U$$

D'où l'on déduit aisément :

$$\begin{aligned} \text{Log } \Omega_2 - \text{Log } \Omega_1 &= M \text{Log } N_2 - M \text{Log } N_1 \\ &= \text{Log } \left(\frac{N_2}{N_1} \right)^M \end{aligned}$$

ou encore
$$\frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \left(\frac{N_2}{N_1} \right)^M = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^M$$

Nous avons donc obtenu la dépendance de Ω en fonction du volume V du gaz parfait, et nous pouvons écrire que le nombre de configurations microscopiques d'un gaz parfait de volume V et d'énergie interne U est de la forme :

$$\boxed{\Omega(U, V) = CV^M f(U)} \quad (4-35)$$

où C est une constante et $f(U)$ une fonction de l'énergie interne, à déterminer (exercice 4|12).

b) Relation avec la variation d'entropie.

Au cours de la détente, l'entropie du gaz parfait a varié, conformément à (4-20), de S_1 à S_2 :

$$S_2 - S_1 = Mk \text{Log } V_2 - Mk \text{Log } V_1 = k \text{Log } \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^M$$

d'où
$$S_2 - S_1 = k (\text{Log } \Omega_2 - \text{Log } \Omega_1)$$

Il est donc naturel d'associer à un état macroscopique (U, V) qui peut être réalisé de Ω façons, l'entropie

$$\boxed{S = k \text{Log } \Omega(U, V)} \quad (4-36)$$

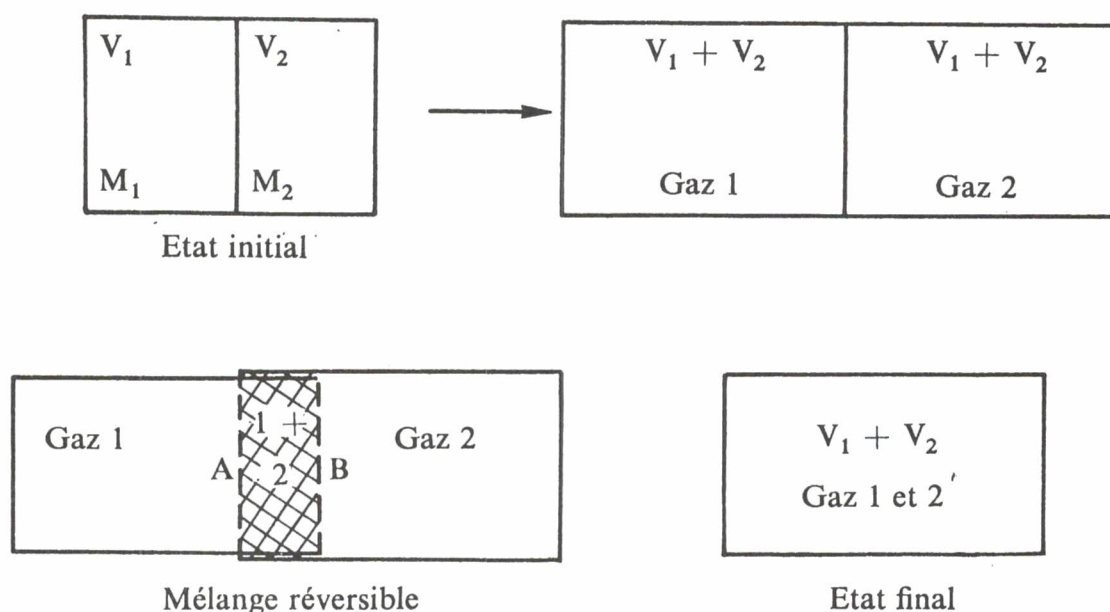
• $\Omega(U, V)$ est le nombre de configurations microscopiques différentes réalisant l'état macroscopique défini ici par le volume V et l'énergie interne U du gaz parfait.

La relation (4-36) est tout à fait générale; nous allons montrer sur un autre exemple son origine.

4|4|4 Mélange isotherme de deux gaz parfaits.

a) Configurations microscopiques.

Considérons M_1 molécules du gaz 1 occupant le volume V_1 , et M_2 molécules du gaz 2, de volume V_2 (fig. 4-17).



4-17 : Mélange isotherme de 2 gaz parfaits.

Le nombre de configurations microscopiques des gaz 1 et 2 est dans l'état initial :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Omega_1 = \frac{N_1!}{M_1!(N_1 - M_1)!} \Omega_{U_1} \quad \left(N_1 = \frac{V_1}{a^3} \right) \\ \Omega_2 = \frac{N_2!}{M_2!(N_2 - M_2)!} \Omega_{U_2} \quad \left(N_2 = \frac{V_2}{a^3} \right) \end{array} \right. \quad (4-37)$$

où U_1 et U_2 sont les énergies des deux volumes de gaz parfaits à la température T . A chacune des Ω_1 configurations du gaz 1, on peut associer les Ω_2 configurations du gaz 2, de sorte que le nombre total Ω_i de configurations microscopiques du système est :

$$\Omega_i = \Omega_1 \Omega_2$$

$$\begin{aligned} \text{soit} \quad \text{Log } \Omega_i &= M_1 \text{Log } \frac{N_1}{M_1} + M_2 \text{Log } \frac{N_2}{M_2} \\ &\quad + M_1 + M_2 + \text{Log } (\Omega_{U_1} \Omega_{U_2}) \end{aligned}$$

Dans l'état final à la même température T , chacun des gaz occupe le volume $V_1 + V_2$ et a conservé la même énergie; le nombre de configurations microscopiques dans cet état est :

$$\text{Log } \Omega_f = M_1 \text{Log } \frac{N_1 + N_2}{M_1} + M_2 \text{Log } \frac{N_1 + N_2}{M_2}$$

d'où :

$$\text{Log } \frac{\Omega_f}{\Omega_i} = M_1 \text{Log } \frac{N_1 + N_2}{N_1} + M_2 \text{Log } \frac{N_1 + N_2}{N_2}$$

Les nombres N_1 et N_2 de cases disponibles aux molécules du gaz étant proportionnels aux volumes occupés, on en déduit :

$$\text{Log } \frac{\Omega_f}{\Omega_i} = M_1 \text{Log } \frac{V_1 + V_2}{V_1} + M_2 \text{Log } \frac{V_1 + V_2}{V_2} \quad (4-38)$$

b) Relation avec la variation d'entropie du système.

Pour calculer la variation d'entropie du système évoluant de l'état initial à l'état final, imaginons une transformation *réversible* faisant passer de l'état i à l'état f .

- Procédons à une détente isotherme et réversible du gaz 1 du volume V_1 au volume $V_1 + V_2$ (fig. 4-17). D'après (4-20), la variation d'entropie du gaz au cours de cette détente isotherme est :

$$\Delta S_1 = M_1 k \text{Log } \frac{V_1 + V_2}{V_1}$$

De même, lors de la détente isotherme et réversible du gaz 2 de V_2 à $V_1 + V_2$:

$$\Delta S_2 = M_2 k \text{Log } \frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

- On peut ensuite mélanger les deux gaz de manière réversible grâce à un mécanisme imaginé par Planck (fig. 4-17).

Le fond des récipients est composé de deux parois A et B : A est imperméable aux molécules 2 et laisse passer les molécules 1 ; B est imperméable aux molécules 1 et laisse passer les molécules 2. En faisant coulisser les deux cylindres l'un sur l'autre, on mélange de manière réversible les deux gaz, sans leur fournir ni leur retirer de chaleur. La variation d'entropie des gaz est donc nulle dans cette opération et la variation totale d'entropie du système entre l'état initial et l'état final est donc :

$$\begin{aligned} S_f - S_i = \Delta S_1 + \Delta S_2 &= kM_1 \text{Log } \frac{V_1 + V_2}{V_1} \\ &+ kM_2 \text{Log } \frac{V_1 + V_2}{V_2} \end{aligned} \quad (4-39)$$

Comparée à (4-38), cette équation confirme que nous avons fait un choix correct de la définition de l'entropie en posant :

$$S = k \text{Log } \Omega \quad (4-40)$$

4|4|5 *Accroissement d'entropie d'un système isolé.*

L'entropie est donc reliée au nombre Ω de configurations microscopiques réalisant le même état macroscopique. Nous sommes maintenant en mesure d'expliquer pourquoi l'entropie d'un système *isolé* tend vers un maximum correspondant à l'équilibre.

Considérons par exemple le système des moments magnétiques du paragraphe 4|4|2. Placé dans un champ magnétique uniforme $\vec{B}$, de direction Oz, le système des moments est caractérisé par les nombres $n_{\uparrow}$ et $n_{\downarrow}$ de moments pointant vers + et — Oz. Les moments changent constamment de direction mais macroscopiquement, les nombres $n_{\uparrow}$ et $n_{\downarrow}$ restent sensiblement constants.

Supprimons brutalement le champ magnétique. L'entropie de la configuration $(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})$, qui initialement était :

$$S_{n_{\uparrow}} = k \text{ Log } \Omega_{n_{\uparrow}} = k \text{ Log } \frac{N!}{n_{\uparrow}! (N - n_{\uparrow})!},$$

a tendance à augmenter jusqu'à l'entropie de la configuration d'équilibre, pour laquelle :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_{\uparrow} = n_{\downarrow} = \frac{N}{2} \\ S = k \text{ Log } \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} \end{array} \right.$$

Après que l'on ait enlevé brutalement le champ magnétique, on observera un système comportant un nombre égal de moments $\uparrow$ et $\downarrow$, donc de moment magnétique résultant nul. Il faut bien comprendre cependant que ce système n'est pas « rigide »; en effet, les différentes configurations microscopiques du système sont équiprobables. Si l'on pouvait observer très finement le système au cours du temps, on constaterait qu'il explore toutes les configurations microscopiques possibles, depuis celle qui correspond à un moment magnétique $+Nm$ à celle qui correspond au moment magnétique $-Nm$. Cependant, le nombre de configurations microscopiques différentes correspondant à l'état macroscopique $n_{\uparrow} = n_{\downarrow}$ est immensément plus grand que le nombre de configurations correspondant aux autres états (fig. 4-16).

La corrélation que nous venons d'établir entre nombre de configurations microscopiques d'un système et entropie, essentiellement due à Boltzmann, est un premier pas vers la physique moderne des systèmes contenant un grand nombre de particules. D'autres exemples sont étudiés dans les chapitres suivants.

Exercices

4|1 Calculer, dans chaque phase d'un cycle de Carnot d'une mole de gaz parfait,

- le travail et la chaleur échangés avec le milieu extérieur;
- la variation d'entropie.

4|2 Un cycle de Carnot d'un gaz parfait diatomique comporte deux états extrêmes caractérisés par les conditions suivantes (fig. 4-5) :

$$A : p_A = 1 \text{ atmosphère} ; T_A = 20^\circ \text{C}$$

$$C : V_C = 1 \text{ l} ; p_C = 10 \text{ atm} ; T_C = 250^\circ \text{C},$$

T_A et T_C étant les températures des sources froide et chaude.

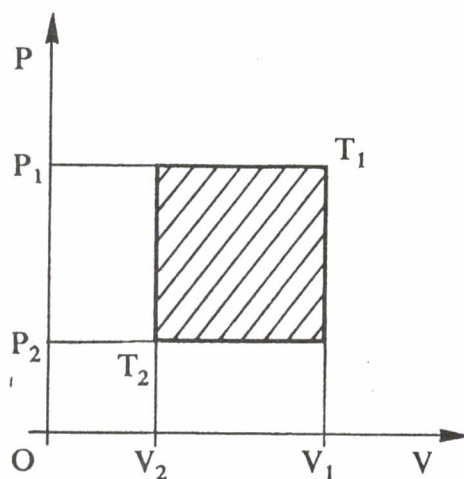
- Déterminer les coordonnées des points B et D du cycle;
- Calculer les chaleurs Q_1 et Q_2 et le travail W par cycle.

4|3 Comparer le cycle réversible suivant au cycle de Carnot fonctionnant entre les mêmes températures limites.

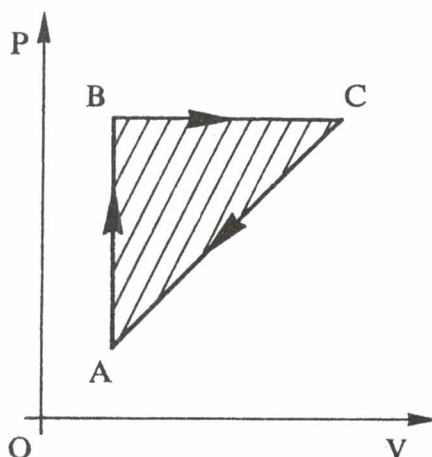
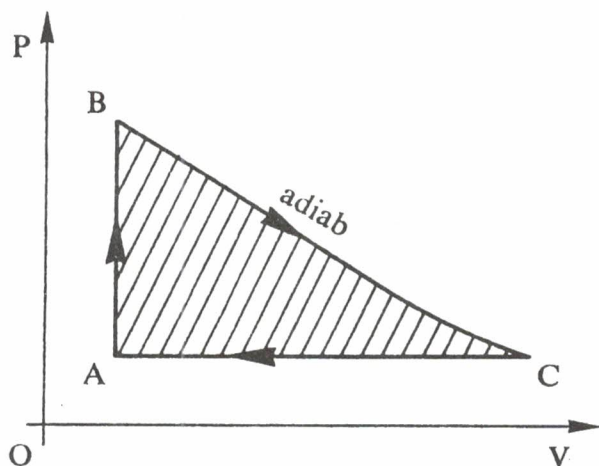
Déterminer en particulier travail et rendement.

A.N. 1 mole gaz parfait diatomique ;

$$p_1 = 2 p_2 ; V_1 = \frac{3}{2} V_2.$$



4|4 Calculer le rendement des cycles réversibles suivants, fonctionnant à l'aide d'un fluide qu'on pourra considérer comme un gaz parfait.



A.N. G.P. diatomique, $T_B = 2T_A$ dans le premier cycle,

$$T_B = 2T_A, V_C = 2V_A \text{ dans le deuxième.}$$

4|5 Une société met des actions sur le marché en vue de construire une centrale thermique absorbant $P_1 = 25 \text{ MW}$ à la source chaude ($T_1 = 800 \text{ K}$), rejetant $P_2 = 5 \text{ MW}$ à la source froide ($T_2 = 200 \text{ K}$) et délivrant ainsi la puissance $P = 20 \text{ MW}$. Achèterez-vous des actions de cette société?

4|6 Tracer le diagramme entropique d'un cycle de Carnot. Calculer le rendement.

4|7 Montrer que deux adiabatiques réversibles ne peuvent jamais se couper.

4|8 Calculer la variation d'entropie d'Univers (système + milieu extérieur) dans les cas suivants :

a) 1 kg d'eau à 273 K est mis en contact avec un grand réservoir de température 473 K.

b) 1 kg d'eau à 273 K est mis en contact avec un réservoir à 373 K, puis avec un réservoir à 473 K.

c) Conclusion ?

Chaleur spécifique de l'eau : $C = 4,18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$.

4|9 Calculer le travail maximum que l'on peut faire fournir à un fluide travaillant entre les systèmes suivants de sources chaudes et froides :

a) 10 m³ d'eau liquide à 100 °C et un lac à 0 °C.

b) 10 m³ d'eau liquide à 100 °C et 10 m³ d'eau à 0 °C.

4|10 Une résistance de 50 Ω , plongeant dans de l'huile à 20 °C, est traversée par un courant de 2 ampères pendant 2 secondes.

a) Quelle est la variation d'entropie de la résistance ?

b) Variation d'entropie d'Univers ?

c) Quelle serait la variation d'entropie d'Univers dans les mêmes conditions, mais la résistance étant isolée thermiquement de l'extérieur, sachant que la capacité calorifique de la résistance est 9 J · K⁻¹.

4|11 On considère une mole de gaz parfait monoatomique dans l'état (p_1, V_1, T_1). On détend de manière adiabatique et réversible ce gaz jusqu'au point (p_2, V_2, T_2).

a) A l'aide de la formule (4-35) montrer que la température du gaz diminue nécessairement au cours de la détente;

b) En déduire la forme de la fonction $f(U)$.

4|12 Un sel paramagnétique est soumis à un champ $\vec{B}$ uniforme à $T = 1 \text{ K}$. Exprimer l'entropie de configuration du système des moments magnétiques du sel. On admettra que :

$$n_{\uparrow} = Ae^{mB/kT} ; n_{\downarrow} = Ae^{-mB/kT}$$

où m est le moment magnétique porté par chaque ion paramagnétique.

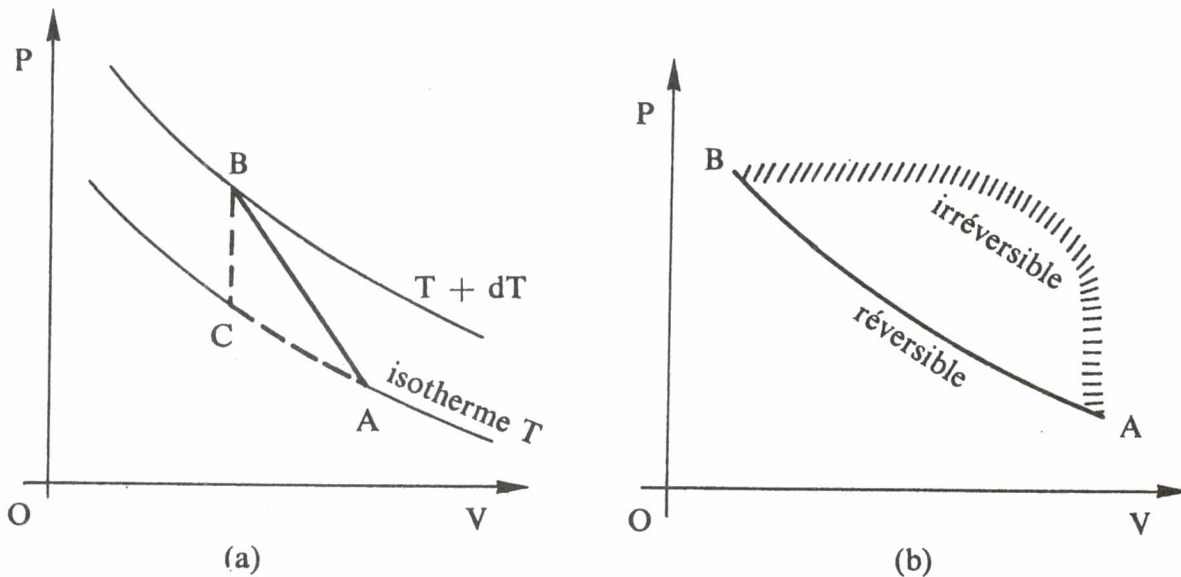
On fait décroître le champ $\vec{B}$ de manière adiabatique et réversible. Montrer que la température décroît (on négligera toute autre contribution à l'entropie du système).

5⁹⁴ CONSÉQUENCES DU SECOND PRINCIPE

Dans ce chapitre, nous étudions les conséquences immédiates du second principe de la Thermodynamique. Après avoir donné une nouvelle écriture du premier principe, nous démontrerons des critères précis d'évolution des systèmes thermodynamiques, ce qui introduira naturellement les notions d'énergie libre et d'enthalpie libre. Ces fonctions nous permettront d'écrire les relations très générales de Maxwell et d'étudier les changements de phase des corps purs.

5|1 Nouvelle expression du premier principe.

Envisageons (fig. 5-1), une transformation infinitésimale quelconque faisant passer le système de l'état d'équilibre A à l'état d'équilibre voisin B.



5- 1

L'énergie interne étant une *grandeur d'état*, la variation d'énergie interne entre les points A et B est la même qu'au cours de la transformation ACB, que nous pouvons choisir réversible :

$$dU_{AB} = dU_{AC} + dU_{CB}$$

or :

$$dU_{AC} = \delta Q_{AC} - p dV$$

puisque p reste sensiblement constante entre A et C, et :

$$\delta Q_{AC} = T dS_{AC} \quad \text{puisque AC est réversible.}$$

De la même façon, au cours de la transformation *réversible* CB :

$$\delta Q_{CB} = T dS_{CB} \quad \text{et} \quad \delta W_{CB} = 0.$$

Finalement :

$$dU_{AB} = T(dS_{AC} + dS_{CB}) - pdV$$

La variation d'énergie interne entre les points A et B est donc :

$$\boxed{dU = TdS - pdV} \quad (5-1)$$

Insistons à nouveau sur le fait que cette équation n'est valable que si la transformation infinitésimale relie des états d'équilibre. Dans le cas contraire d'une transformation d'un système hors d'équilibre, elle doit être remplacée par l'expression habituelle du premier principe :

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

Cette relation (5-1) est extrêmement importante car elle exprime la grandeur d'état U en fonction des grandeurs d'état S et V :

$$U = U(S, V) \quad (5-2)$$

Ainsi, pour déterminer la variation d'énergie interne au cours d'une transformation irréversible entre deux états d'équilibre A et B non infiniment voisins, il suffit d'imaginer une transformation réversible $A \rightarrow B$ le long de laquelle on pourra calculer les variations d'entropie :

$$\Delta U = U_B - U_A = \int_A^B dU = \int_A^B (TdS - pdV)$$

L'équation (5-1) nous permet de définir les dérivées partielles de la fonction U par rapport à S et V :

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p} \quad (5-3)$$

L'expression (5-2) est à rapprocher de (4-36), où S est exprimée en fonction du nombre $\Omega(U, V)$ de configurations microscopiques réalisant l'état macroscopique défini par l'énergie interne U et le volume V :

$$S = k \text{ Log } \Omega(U, V)$$

Bien que nous n'ayons pas déterminé explicitement la dépendance $\Omega(U)$, l'équation (5-3) nous permet alors d'écrire :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \quad (5-4)$$

En d'autres termes, si nous dénombrons les différents états microscopiques d'énergie U, nous obtenons la fonction $\Omega(U)$ et nous définissons ainsi la température absolue T de manière microscopique.

5|2 Évolution thermodynamique des systèmes.

D'après l'expression (4-17) du second principe, nous savons qu'au cours d'une transformation infinitésimale :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (5-5)$$

l'égalité se produisant pour une transformation réversible.

Envisageons alors un système complètement hors d'équilibre.

Exemple 1. Si on applique un champ $\vec{B}$ à un solide paramagnétique, on obtient rapidement un état d'équilibre du système *dans le champ* $\vec{B}$. Supprimons brutalement le champ $\vec{B}$: nous obtenons alors un système hors d'équilibre. Comment va évoluer ce système ?

Exemple 2. Un récipient contient des billes blanches et rouges empilées sur des sites numérotés de 1 à N. Les billes blanches ont la propriété de s'attirer mutuellement (elles sont par exemple aimantées).

Agitons le système suffisamment longtemps. Quelles configurations macroscopiques pouvons-nous observer ?

La réponse à ces questions est donnée immédiatement par le critère universel d'évolution des systèmes (5-5), appliqué aux circonstances de l'expérience effectuée.

5|2|1 *Système isolé.*

Si un système est isolé du reste de l'Univers, $\delta Q = 0$ et le critère (5-5) devient simplement :

$$dS \geq 0 \quad (5-6)$$

Le système évoluera donc de manière que son entropie augmente et l'état d'équilibre sera celui qui a l'entropie maximale. Ainsi (cf. 4|4|2), quand on enlève *brutalement* le champ magnétique appliqué à un solide paramagnétique, le système évolue vers l'état d'entropie maximale où le nombre de spins $\uparrow$ est le même que le nombre de spins $\downarrow$, quelle que soit la direction de quantification utilisée. D'autres exemples sont donnés au paragraphe 4|3|4.

5|2|2 *Système à (T, V) constants. Energie libre F.*

Le volume du système reste constant, donc aucun travail n'est échangé avec l'extérieur; dans ces conditions, au cours de toute transformation du système :

$$dU = \delta Q,$$

ce qui permet d'écrire le critère d'évolution (5-5) :

$$\delta Q - TdS \leq 0$$

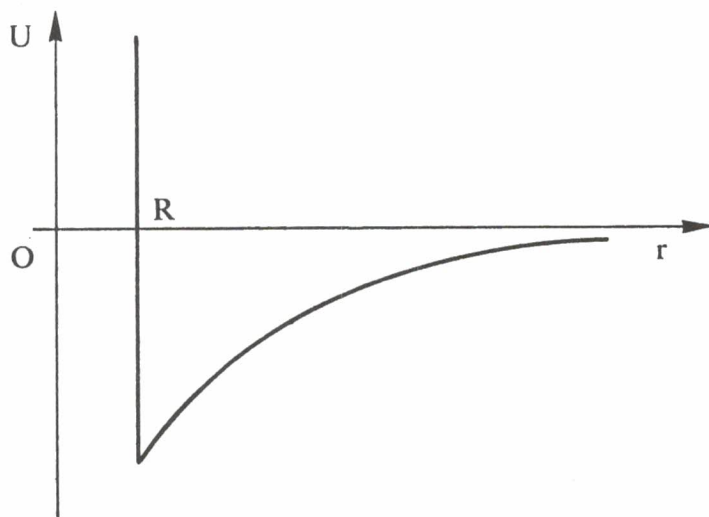
sous la forme $dU - TdS \leq 0$

Le système ayant une température et un volume imposés, évoluera donc de manière que :

$$d(U - TS) \leq 0 \quad (5-7)$$

Au cours de l'évolution, la grandeur $F = U - TS$, appelée *énergie libre du système* diminue. L'état d'équilibre du système dans les conditions (T, V) imposées est donc celui qui correspond à l'état d'*énergie libre minimale*. Remarquons que F est bien une grandeur d'état, puisqu'elle est définie en fonctions des grandeurs d'état U et S .

Exemple. Ainsi, supposons que dans l'exemple 2 proposé au début du paragraphe 5|2, la température et le volume soient maintenus constants et que les billes blanches s'attirent mutuellement. L'énergie potentielle d'interaction entre deux billes blanches variant comme l'indique la figure 5-2 en fonction de leur distance, les billes blanches ont tendance à se rapprocher les unes des autres pour minimiser l'énergie interne du système.



5- 2

L'état où les billes blanches sont complètement coalescées aurait l'énergie minimale U_m ; dans cet état, l'entropie du système serait très faible puisque le nombre de configurations microscopiques réalisant cette séparation des boules blanches et rouges est très faible par rapport au nombre de configurations correspondant à un état désordonné.

Mais le critère (5-7) nous apprend que le système peut avoir avantage à ne pas minimiser complètement l'énergie U , mais à garder une entropie de désordre suffisante pour que l'énergie libre soit minimale. Le critère (5-7) montre donc que l'évolution d'un système résulte de la compétition entre deux phénomènes :

- une tendance du système à diminuer son énergie interne en coalesçant les billes blanches;
- une tendance à augmenter l'entropie en désordonnant l'arrangement des billes blanches et rouges.

L'entropie intervenant par le produit TS dans le critère (5-7), la compétition entre ces deux tendances sera arbitrée par la valeur de la température : à haute température, la contribution de l'entropie à l'énergie libre F est très importante, et le système évolue vers un état complètement désordonné (c'est-à-dire d'entropie maximale). Par contre, à basse température, le système évolue vers la configuration d'énergie U minimale, donc complètement coalescé. On conçoit donc qu'il existe une température critique en-dessous de laquelle la configuration est ordonnée et au-dessus de laquelle le système est désordonné.

Application 1. Dans un cristal d'Aluminium par exemple, on peut dissoudre des atomes de cuivre. On obtient ainsi une solution solide à haute température, lorsque le système a tendance à disperser ses atomes de Cu dans la matrice pour augmenter son entropie et ainsi minimiser son énergie libre. Par contre, à basse température, les atomes de Cu ont tendance à se rassembler. On dit qu'il se produit une *précipitation* des atomes de cuivre.

Application 2 : ferromagnétisme. Supposons que les atomes d'un cristal pur (de fer par exemple), ont tendance à aligner leurs moments magnétiques pour minimiser l'énergie U du système. A haute température, cette tendance est masquée par l'évolution vers un état d'entropie élevée, donc désordonné. Le cristal est alors dans l'état *paramagnétique*. Par contre, à basse température, la contribution de l'entropie est de plus en plus faible et les moments s'alignent pour minimiser l'énergie libre du système. La température critique séparant ces deux comportements est appelée *température de Curie*.

5|2|3 Système à (T, p) constantes. Enthalpie libre G .

Considérons un système à température et pression constantes et traduisons plus précisément le critère d'évolution (5-5) :

$$\delta Q - TdS \leq 0$$

Au cours de l'évolution du système, la variation d'enthalpie est :

$$\begin{aligned} dH &= d(U + pV) = \delta Q - pdV + pdV + Vdp \\ &= \delta Q + Vdp \end{aligned}$$

L'évolution du système se produisant à pression constante, $dH = \delta Q$, et le critère (5-5) devient :

$$d(H - TS) \leq 0 \quad (5-8)$$

Ce critère définit donc la grandeur d'état G , appelée enthalpie libre du système :

$$G = H - TS \quad (5-9)$$

Le système, préalablement mis hors d'équilibre, évoluera de manière que son enthalpie libre G diminue; l'état d'équilibre sera atteint lorsque G sera minimale.

Des raisonnements identiques à ceux du paragraphe 5|2|2 peuvent être reproduits ici; l'état d'équilibre résulte alors d'une compétition entre une diminution de H et une augmentation de S .

Cependant, l'enthalpie libre G est plus utilisée que l'énergie libre F car les transformations que subissent les systèmes réels se produisent souvent à pression constante (la pression atmosphérique), et non à volume constant.

5|3 Propriétés des fonctions F et G . Equations de Maxwell.

Après avoir étudié quelques propriétés des grandeurs d'états F et G , nous démontrerons les relations de Maxwell qui établissent un lien entre des phénomènes différents.

5|3|1 Energie libre F .

La fonction d'état $F = U - TS$, au cours d'une transformation infinitésimale quelconque, subit la variation :

$$dF = dU - TdS - SdT = (\delta Q - TdS) + \delta W - SdT \quad (5-10)$$

Si la transformation est *réversible*,

$$\delta Q = TdS \quad ; \quad \delta W = -pdV,$$

et :

$$dF = -pdV - SdT \quad (5-11)$$

L'énergie libre F est donc la grandeur thermodynamique qu'il est bon de choisir lorsque l'état du système est défini par les variables (T, V) . L'expression (5-11) permet d'ailleurs d'identifier les dérivées partielles de F par rapport à T et V :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \quad ; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad (5-12)$$

Ces expressions seront plus systématiquement étudiées dans le § 5|3|3.

a) Transformations isothermes réversibles.

Dans une transformation isotherme et réversible, le travail échangé avec l'extérieur est précisément :

$$\delta W = -pdV,$$

de sorte que, d'après (5-11), la variation d'énergie libre du système est égale au travail échangé :

$$dF = \delta W \quad (5-13)$$

Le travail maximum que l'on pourra extraire du système à température constante est donc égal à son énergie *libre* F , et non à son énergie interne U !

b) Transformations isothermes irréversibles.

Dans une transformation isotherme et irréversible, l'expression (5-10) devient :

$$dF = (\delta Q - TdS) + \delta W$$

d'où, d'après le second principe ($\delta Q - TdS < 0$) :

$$dF < \delta W \quad (5-14)$$

- Si le fluide considéré fonctionne en moteur, δW est négatif :

$$\delta W = -|\delta W| :$$

$$dF = -|dF|,$$

et (5-14) devient :

$$|\delta W| < |dF|$$

Le travail fourni par le fluide au cours de la transformation irréversible est donc inférieur à ce qu'il serait dans le cas d'une transformation réversible. Les processus dissipatifs conduisant à l'irréversibilité entraînent une diminution de rendement du système.

- De même, si le fluide fonctionne en réfrigérateur, $\delta W = +|\delta W|$, $dF = +|dF|$ et (5-14) s'écrit :

$$|\delta W| > |dF|$$

Le travail que *doit fournir* le moteur du réfrigérateur au fluide est donc supérieur à ce qu'il serait si la transformation était réversible; le rendement est encore inférieur au rendement idéal de Carnot.

5|3|2 Enthalpie libre G .

D'après la définition :

$$G = H - TS,$$

nous obtenons, au cours d'une transformation infinitésimale :

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (5-15)$$

Si le milieu extérieur se manifeste par l'existence d'une pression p à l'intérieur du système, l'enthalpie est simplement :

$$H = U + pV,$$

de sorte que (5-15) devient, lors d'une transformation *réversible* :

$$dG = (\delta Q - TdS) - pdV + pdV + Vdp - SdT$$

soit

$$dG = Vdp - SdT \quad (5-16)$$

De cette expression, on peut déduire immédiatement :

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

L'enthalpie libre est donc la fonction à choisir lorsque l'on caractérise l'état du système par les variables (T, p) .

En particulier, nous utiliserons la fonction G quand nous étudierons les changements de phase des corps purs, tels que la fusion et la sublimation d'un solide, ou la vaporisation d'un liquide. En effet, ces transformations se produisant à température et pression constantes, et pouvant être considérées comme réversibles si la température et la pression du milieu ambiant sont infiniment voisines de celles du corps considéré, l'enthalpie libre du système reste constante pendant toute la transformation.

Dans le cas de la fusion, les proportions de solide et de liquide variant au cours de l'évolution du système, il en résulte qu'à la température T et à la pression p de la fusion, les enthalpies libres par mole $g_L(T, p)$ et $g_S(T, p)$ du liquide et du solide doivent être égales :

$$g_L(T, p) = g_S(T, p) \quad (5-17)$$

Généralisation. Jusqu'à présent, nous avons considéré que les échanges de travail avec l'extérieur se produisaient par l'intermédiaire de la pression p . Plus généralement, les échanges avec l'extérieur peuvent être de nature magnétique, élastique, etc. Ainsi, si le système étudié est un fil magnétique plongé dans un milieu ambiant de pression p , où l'induction magnétique est $\vec{B}$, et que la force de traction sur le fil est $\mathcal{F}$, l'enthalpie du système est définie par (3|2|5) :

$$H = U + pV - \mathcal{F}\ell - \vec{B} \cdot \vec{M} \quad (5-18)$$

si V , ℓ , $\vec{M}$ sont le volume, la longueur et le moment magnétique total du fil. Lors d'une petite variation de ces variables extensives $(V, \ell, \vec{M})$, le travail échangé avec le milieu extérieur est :

$$\delta W = -pdV + \mathcal{F}d\ell + \vec{B} \cdot d\vec{M}$$

Le critère d'évolution (5-5) :

$$\delta Q - TdS \leq 0 \quad \text{devient alors :}$$

$$dU - \delta W - TdS \leq 0$$

ou encore :

$$dU - TdS + pdV - \mathcal{F}d\ell - \vec{B} \cdot d\vec{M} \leq 0 \quad (5-19)$$

Si les variables intensives ($T, p, \mathcal{F}, \vec{B}$) sont maintenues constantes au cours de la transformation, nous obtenons :

$$d(U + pV - TS - \mathcal{F}\ell - \vec{B} \cdot \vec{M}) \leq 0$$

ce qui définit l'enthalpie libre généralisée :

$$\boxed{G = U + pV - TS - \mathcal{F}\ell - \vec{B} \cdot \vec{M}} \quad (5-20)$$

Le système préalablement mis hors d'équilibre évoluera donc de manière que G diminue; l'état d'équilibre compatible avec les contraintes ($T, p, \mathcal{F}, \vec{B}$) imposées au système par le milieu extérieur sera atteint lorsque G sera minimale.

5|3|3 *Equations de Maxwell.*

Dans les paragraphes précédents, nous avons donc défini cinq grandeurs d'état :

- l'énergie interne U et l'entropie S ;
- l'enthalpie $H = U + pV$;
- l'énergie libre $F = U - TS$;
- l'enthalpie libre $G = H - TS = F + pV$.

(5-21)

Lors de transformations infinitésimales entre deux états d'équilibre, les variations de ces grandeurs sont :

$$\left. \begin{array}{l} dU = -pdV + TdS \end{array} \right\} \quad (5-22)$$

$$\left. \begin{array}{l} dH = Vdp + TdS \end{array} \right\} \quad (5-23)$$

$$\left. \begin{array}{l} dF = -pdV - SdT \end{array} \right\} \quad (5-24)$$

$$\left. \begin{array}{l} dG = Vdp - SdT \end{array} \right\} \quad (5-25)$$

Les deux premières équations sont commodes à utiliser lorsque les transformations réversibles envisagées sont adiabatiques; dans ce cas, $S = \text{cte}$ et $dS = 0$. Les deux dernières sont utilisées dans le cas de transformations isothermes.

Nous allons maintenant exprimer que, puisque U, H, F, G sont des grandeurs d'état, les formes différentielles ci-dessus sont des différentielles totales exactes. Par exemple nous déduisons de (5-22) :

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

Or :

$$\left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right)_V = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right)_S$$

(La dérivée seconde croisée ne dépend pas de l'ordre des dérivations).
Nous pouvons donc déduire de l'équation (5-22) l'égalité :

$$\left(-\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad (5-26)$$

que nous pouvons écrire sous forme de petites variations :

$$-\left(\frac{\Delta p}{\Delta S}\right)_V = \left(\frac{\Delta T}{\Delta V}\right)_S \quad (5-27)$$

Or, au cours d'une transformation réversible :

$$T \Delta S = \Delta Q, \quad \text{d'où :}$$

$$-T \left(\frac{\Delta p}{\Delta Q}\right)_V = \left(\frac{\Delta T}{\Delta V}\right)_S \quad (5-28)$$

Le membre de droite exprime que, lors d'une transformation adiabatique et réversible du système ($S = \text{cte}$), une variation ΔV du volume entraîne une variation ΔT de la température. Le membre de gauche exprime que si l'on fournit, à volume constant, la quantité de chaleur ΔQ au système, il en résulte l'accroissement de pression Δp . Cet accroissement de pression Δp est relié au ΔT obtenu dans la transformation adiabatique précédente. Une mesure de $\left(\frac{\Delta T}{\Delta V}\right)_S$ entraîne donc la connaissance de $\left(\frac{\Delta p}{\Delta Q}\right)_V$.

Des équations analogues à (5-26) peuvent être déduites des expressions de dU , dH , dF , dG :

$$dU \Rightarrow -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S ; \quad -T \left(\frac{\Delta p}{\Delta Q}\right)_V = \left(\frac{\Delta T}{\Delta V}\right)_S \quad (5-29)$$

$$dH \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S ; \quad T \left(\frac{\Delta V}{\Delta Q}\right)_P = \left(\frac{\Delta T}{\Delta p}\right)_S \quad (5-30)$$

$$dF \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T ; \quad \left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta V}\right)_T \quad (5-31)$$

$$dG \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T ; \quad \left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_P = -\frac{1}{T} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta p}\right)_T \quad (5-32)$$

Ces équations s'interprètent exactement de la même façon que celle que nous avons déduite de (5-29). Par exemple, d'après (5-31), si un accroissement de température ΔT d'un corps de volume constant s'accompagne de l'accroissement de pression Δp , il est possible de calculer la quantité de chaleur ΔQ à fournir à ce corps pour augmenter de ΔV son volume à température constante.

Les relations (5-29) à (5-32) couplent donc entre eux des phénomènes différents. Leur validité est tout à fait générale et c'est ce qui en fait leur intérêt.

On peut ainsi exprimer de manière très simple les coefficients calorimétriques d'un corps, ce que nous allons étudier dans le paragraphe suivant.

5|3|4 Coefficients calorimétriques.

Dans une transformation réversible infinitésimale, et si nous choisissons les variables indépendantes (T, V) :

$$\delta Q = TdS = C_v dT + \ell dV$$

où :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

Or, d'après l'équation de Maxwell (5-31) :

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

d'où :

$$\delta Q = TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV \quad (5-33)$$

Le coefficient calorimétrique ℓ est donc obtenu immédiatement, si l'on connaît l'équation d'état $f(p, V, T) = 0$ du corps considéré.

Si nous avons choisi les variables indépendantes (T, p), nous aurions obtenu de la même façon, pour une transformation réversible :

$$\delta Q = TdS = C_p dT + h dp$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

d'où, d'après (5-32) :

$$\delta Q = TdS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (5-34)$$

Or $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ exprime la variation de volume sous l'influence d'une variation de température, à pression constante; on définit alors le coefficient de dilatation thermique β :

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

L'équation (5-34) devient donc :

$$\delta Q = TdS = C_p dT - \beta TV dp \quad (5-35)$$

Si le coefficient β est connu en fonction de p , on peut calculer la quantité de chaleur à fournir à un corps, de manière isotherme, pour accroître sa pression.

D'autre part, les équations (5-33) et (5-34) permettent le calcul direct de l'entropie si l'on connaît l'équation d'état et les chaleurs spécifiques C_p et C_v . Par exemple, pour une mole de gaz parfait diatomique :

$$C_v = \frac{5R}{2} \quad ; \quad pV = RT \quad \text{d'où} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{V}$$

et
$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

soit
$$S = S_0 + C_v \text{Log} \frac{T}{T_0} + R \text{Log} \frac{V}{V_0}$$

(T_0, V_0) étant un état standard d'entropie S_0 .

Connaissant l'équation d'état, ainsi que C_p et C_v , on peut également déduire de (5-33) et (5-34) les équations des adiabatiques réversibles.

Dans ce cas en effet, $dS = 0$ et :

$$\begin{cases} C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV = 0 \\ C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = 0 \end{cases}$$

d'où :
$$\frac{dp}{dV} = \frac{-(\partial p / \partial T)_v C_p}{(\partial V / \partial T)_p C_v}$$

Exemple : pour un gaz parfait :

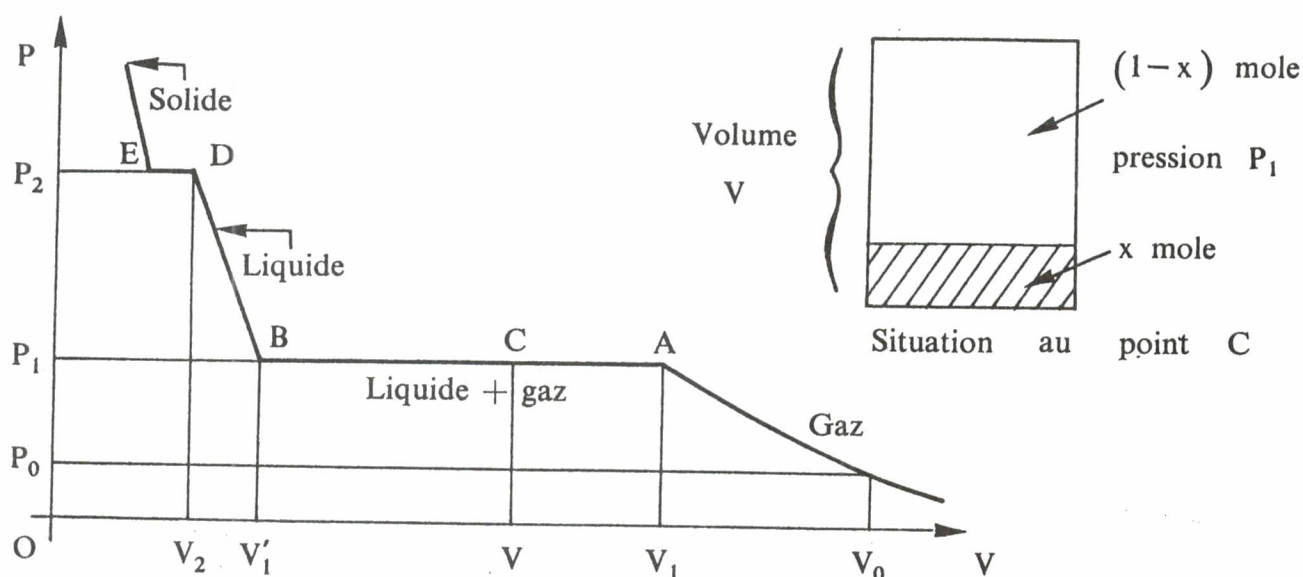
$$\frac{dp}{dV} = -\gamma \frac{R/V}{R/p} = -\gamma \frac{p}{V}$$

et
$$\frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V} \quad \text{soit} \quad pV^\gamma = \text{cte.}$$

5/4 Changements de phase d'un corps pur.

Nous avons vu (5/2/3) qu'un système à (p, T) constantes évolue toujours de manière que son enthalpie libre devienne minimale; il a alors atteint son état d'équilibre. Il se peut alors que, dans les conditions (p, T) choisies, il existe plusieurs manières de réaliser l'état d'équilibre. Ce phénomène se rencontre précisément dans le cas des changements de phase d'un corps pur.

5/4/1 Mécanisme des changements de phase.



5- 3 : Changements de phase d'un corps pur.

Considérons (figure 5-3), une mole de gaz de volume V_0 et de pression p_0 . Comprimons ce gaz de manière isotherme et réversible, c'est-à-dire suffisamment lentement pour qu'on puisse considérer la transformation comme une succession d'états d'équilibre. Pendant la compression de V_0 à V_1 , le système diminue de volume mais reste à l'état gazeux; si l'on continue à diminuer le volume, on constate que du liquide apparaît : à la température T de la compression, le gaz n'est plus stable sous une pression supérieure à p_1 (*pression de vapeur saturante*). Le gaz se transforme alors progressivement en liquide pendant toute la durée du palier de liquéfaction AB, au cours duquel température et pression restent constantes. Or la variation d'énergie libre du système pendant une petite évolution le long du palier :

$$dG = Vdp - SdT = 0$$

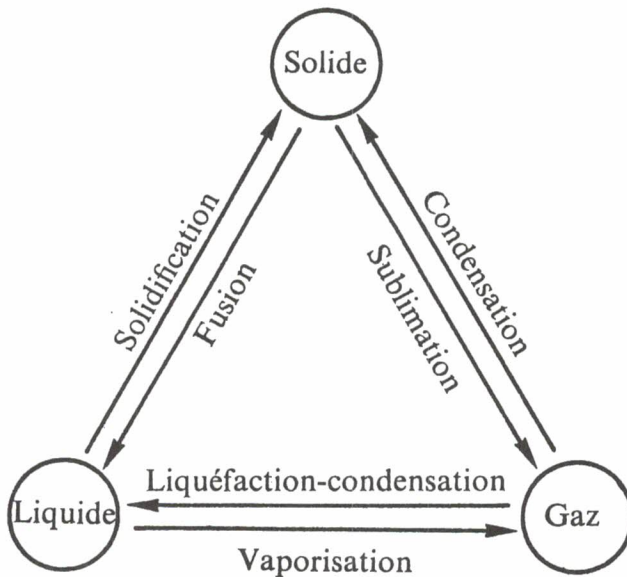
puisque $p = \text{cte}$ et $T = \text{cte}$. Si nous appelons $G_L(T, p_1)$ l'enthalpie libre d'une mole de liquide et $G_V(T, p_1)$ l'enthalpie libre d'une mole de vapeur, l'enthalpie libre du système est, dans l'état C (fig. 5-3) :

$$G = xG_L + (1 - x)G_V \quad (5-36)$$

G restant constante tout le long du palier, nous obtenons donc un équilibre indifférent à la proportion x de liquide; il est donc nécessaire que dans les conditions (p_1, T) de la liquéfaction :

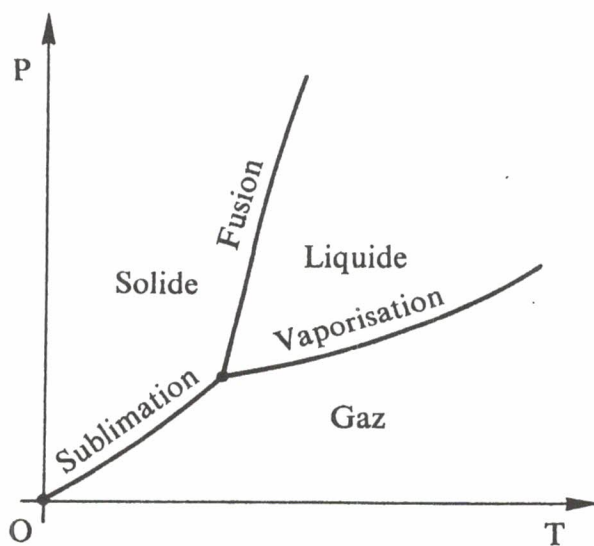
$$G_L(p_1, T) = G_V(p_1, T) \quad (5-37)$$

Au cours de la liquéfaction (ou condensation) de la vapeur, enthalpies libres molaires de la vapeur et du liquide sont donc identiques. Le même genre de raisonnement pourrait être appliqué aux autres types de changements de phase, dont nous rappelons la terminologie dans la figure (5-4).



5- 4 : Terminologie des changements de phase.

L'équation (5-37) définit alors dans le plan (p, T) une courbe le long de laquelle liquide et vapeur sont en équilibre. Les autres équations du même type définiraient les courbes de fusion et de sublimation (fig. 5-5)



Par exemple, la courbe de fusion, dans le diagramme (p, T) , est le lieu géométrique des points (T, p) tels que les enthalpies libres molaires du solide et du liquide sont identiques.

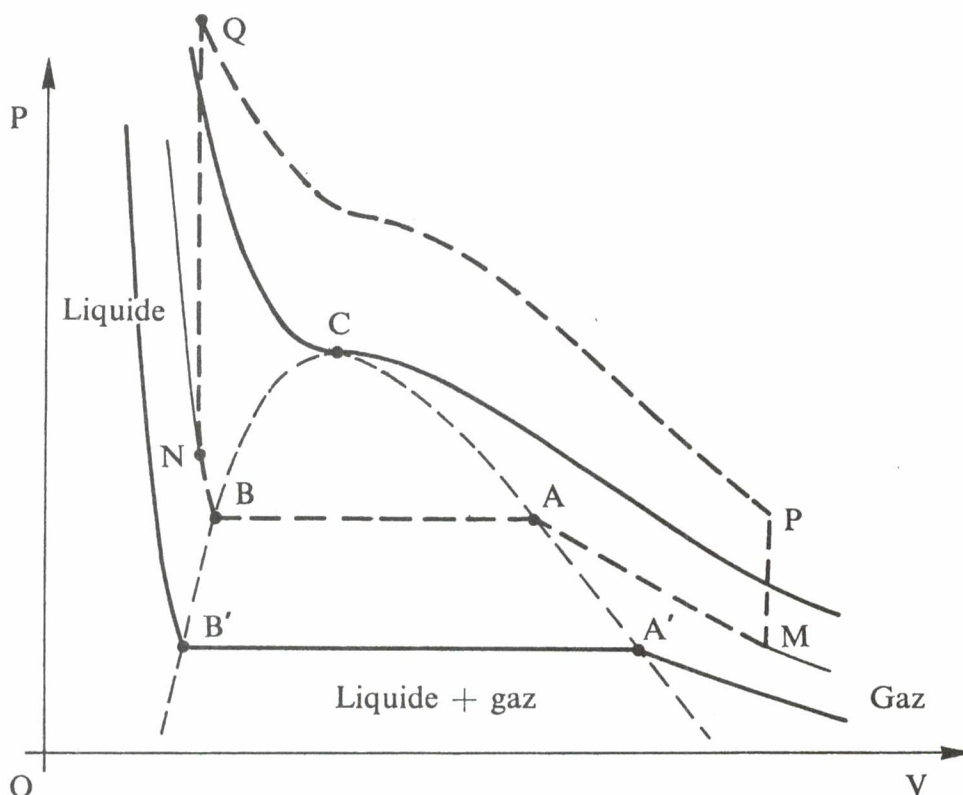
Au point T, appelé *point triple*, les enthalpies libres des trois phases sont égales et ces trois phases (solide, liquide, vapeur) peuvent donc coexister dans ces conditions, en équilibre indifférent. Les coordonnées p_T , T_T du point triple sont parfaitement définies par les équations :

$$G_S(p_T, T_T) = G_L(p_T, T_T) = G_V(p_T, T_T) \quad (5-38)$$

On met à profit cette parfaite définition pour utiliser le point triple de l'eau ($p_T = 4,58$ mm Hg; $T_T = 273,16$ K) comme origine des températures dans l'échelle de Celsius.

5|4|2 Point critique. Surface (p , V , T).

Si nous changeons la température à laquelle nous effectuons la transformation gaz $\rightarrow$ liquide, nous obtenons une autre courbe représentant l'évolution du système (fig. 5-6).



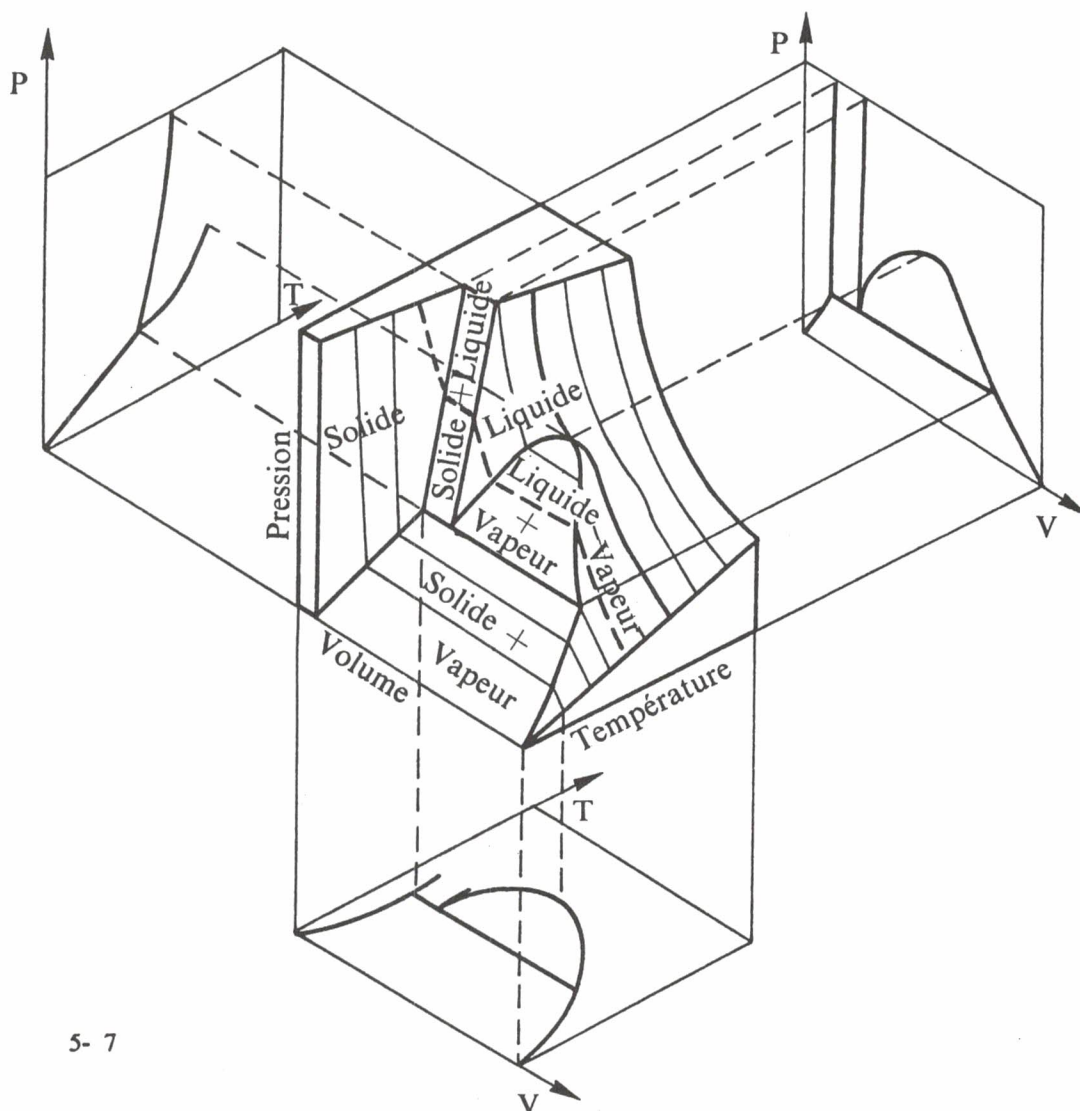
5- 6 : Définition du point critique C.

Le lieu géométrique des points tels que A et B constitue la *courbe de saturation*. On constate qu'en élevant progressivement la température de travail, il arrive un moment où la liquéfaction ne se produit plus : la pression du système augmente de manière continue, sans palier de condensation. Cette température est appelée *température critique* et C (p_C , V_C , T_C) est appelé *point critique*. Une conséquence intéressante est la suivante : on peut faire passer le système de l'état gazeux M à l'état liquide N de deux manières essentiellement différentes :

- en suivant l'isotherme T , le long de laquelle se produit le phénomène de liquéfaction de la vapeur;
- en effectuant la transformation $MPQN$, au cours de laquelle la liquéfaction ne se produit pas.

On peut donc passer de manière continue de la phase gazeuse à la phase liquide! Ceci s'explique aisément par le fait que liquide et gaz ne sont pas fondamentalement différents : tous deux sont des structures *désordonnées*. Le même phénomène ne se produit pas au cours d'une transformation liquide-solide cristallin car liquide et solide sont alors fondamentalement différents; le solide cristallin est une structure ordonnée alors que le liquide est désordonné. Pour que le solide se transforme en liquide, il faut que l'agitation thermique soit suffisante pour que l'élongation des vibrations des atomes du solide devienne de l'ordre de 10 % de la distance interatomique. L'arrangement périodique du cristal se détruit alors et on obtient un liquide.

Si l'on regroupe toutes les courbes du type de celles qui sont représentées à la figure 5-6, on obtient une *surface d'état* dans la représentation (p, V, T) . Pour tracer cette surface, nous avons admis que le système se contracte au cours de la solidification, ce qui est assez général (mais pas absolu : par exemple, l'eau se dilate en se solidifiant).



5|4|3 *Chaleur latente.*

En un point quelconque du palier de liquéfaction, l'équilibre du système est indifférent à la proportion x de liquide. Pour augmenter la proportion de liquide par rapport à celle du gaz, il suffit d'extraire de la chaleur au système. Inversement, on peut diminuer la proportion de liquide en fournissant de la chaleur au système. La quantité totale de chaleur à fournir ou à extraire pour transformer complètement une mole du corps considéré est appelée *chaleur latente* L :

- chaleur de latente de fusion L_F (ou de solidification);
- chaleur latente de liquéfaction L_L (ou de vaporisation);
- chaleur latente de sublimation L_S .

Dans un état intermédiaire d'une liquéfaction, si x est la fraction molaire de liquide et $(1 - x)$ la fraction molaire de vapeur, l'entropie et le volume d'une mole du corps considéré sont alors :

$$\begin{cases} S = (1 - x) S_V + x S_L \\ V = (1 - x) V_V + x V_L \end{cases} \quad (5-39)$$

où $S_V, V_V; S_L, V_L$ sont respectivement les entropies et volumes molaires de la vapeur et du liquide. Pour augmenter x de dx , il faut que le système reçoive du milieu extérieur la quantité de chaleur :

$$\delta Q = T dS = T (S_L - S_V) dx < 0$$

si la liquéfaction x produit suffisamment lentement pour qu'on puisse la considérer comme réversible; T, S_L, S_V restant constantes pendant toute la liquéfaction, la quantité de chaleur que le système doit libérer pour se liquéfier complètement est :

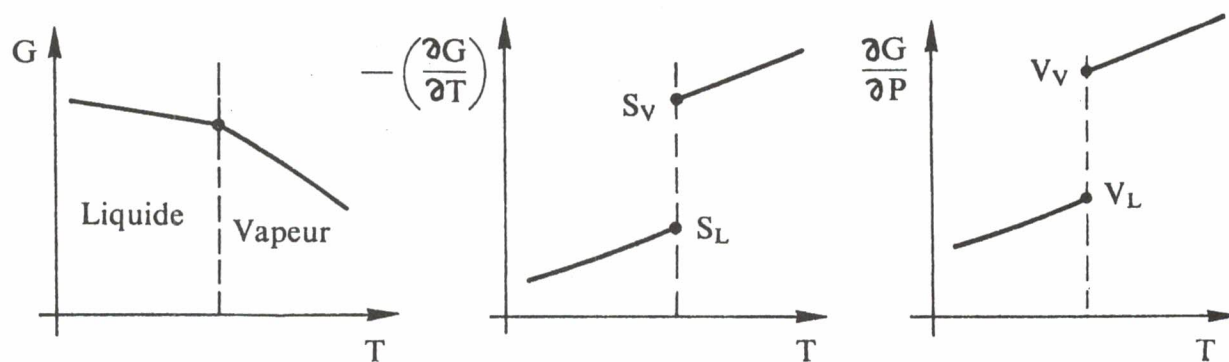
$$|\Delta Q| = L = T (S_V - S_L) \quad (5-40)$$

L'existence de cette chaleur latente L est donc due au fait que l'entropie du système varie au cours du changement de phase. Or, d'après l'expression différentielle générale de l'enthalpie libre (5-25) :

$$dG = - SdT + Vdp, \text{ il s'ensuit que :}$$

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

L'entropie molaire S du liquide et de la vapeur étant différentes lorsqu'il existe une chaleur latente de liquéfaction, il s'ensuit que la dérivée $\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$ est discontinue à la température du changement de phase (fig. 5-8).



5- 8

De même, le volume molaire des phases liquide et vapeur sont différents. La dérivée

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T$$

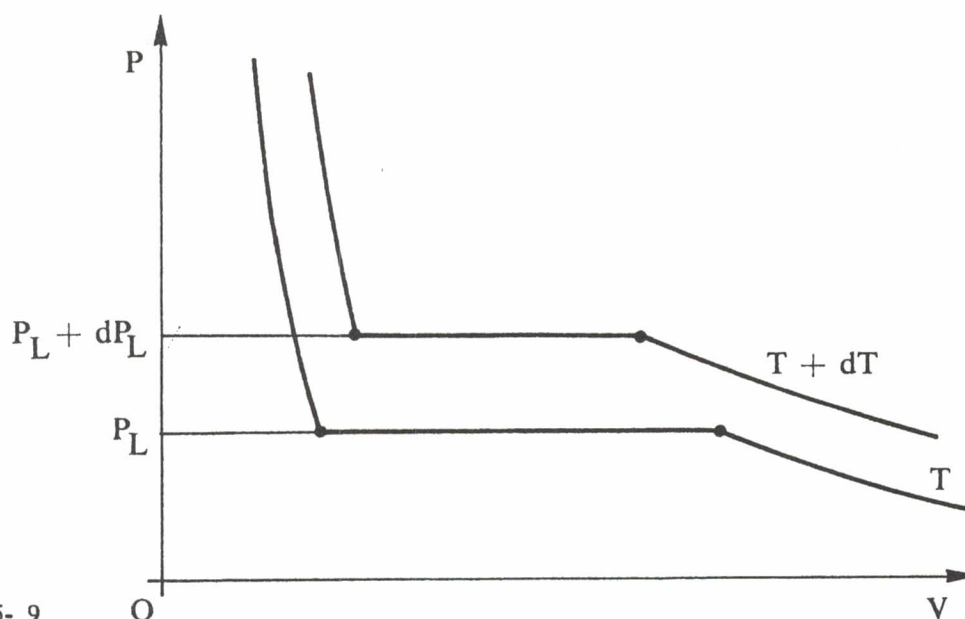
est donc également discontinue à la pression de liquéfaction.

Les transformations présentant ces discontinuités, donc une chaleur latente, sont appelées *transitions du premier ordre*, par opposition aux transitions du second ordre pour lesquelles ces dérivées restent continues.

5|4|4 Formule de Clapeyron.

Comment la pression à laquelle se produit le changement de phase varie-t-elle lorsque l'on fait varier la température?

En d'autres termes, quel est l'accroissement dp_L résultant d'un accroissement de température dT ? (fig. 5-9).



5- 9

Nous savons que pour faire évoluer le système le long du palier, il faut que se produise l'échange de chaleur :

$$\delta Q = T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

Tenant compte de l'équation de Maxwell (5-31) et du fait que la température reste constante le long du palier, nous obtenons :

$$\delta Q = T \left(\frac{\partial p_L}{\partial T} \right)_V dV \quad (5-41)$$

La pression de liquéfaction p_L dépend de la température T , mais pas du volume, donc $\left(\frac{\partial p_L}{\partial T} \right)_V$ est indépendante du volume et, en intégrant (5-41), on obtient :

$$-L = T \frac{dp_L}{dT} (V_L - V_V)$$

ou encore :

$$\boxed{\frac{dp_L}{dT} = \frac{L}{T(V_V - V_L)}} \quad (5-42)$$

Une autre démonstration plus directe de cette formule de Clapeyron consiste à dire que dans les conditions (T, p_L) et $(T + dT, p_L + dp_L)$, les enthalpies libres molaires des deux phases sont les mêmes :

$$G_L = G_V \text{ à } (T, p_L)$$

$$G_L + dG_L = G_V + dG_V \text{ à } (T + dT, p_L + dp_L)$$

Il s'ensuit évidemment que :

$$dG_L = dG_V, \text{ ou, en explicitant ces différentielles :}$$

$$V_L dp_L - S_L dT = V_V dp_L - S_V dT$$

donc
$$\frac{dp_L}{dT} = \frac{S_L - S_V}{V_L - V_V} = \frac{L}{T(V_V - V_L)}$$

Le même raisonnement serait évidemment valable dans le cas d'une transformation liquide-solide. Dans ce cas, les volumes molaires du liquide et du solide sont en général très voisins, de sorte que $\frac{dp}{dT}$ est très important : une petite modification de la température de travail entraîne une grande variation de la pression du palier. En général, le volume molaire du liquide est supérieur au volume molaire du solide (sauf pour la glace et quelques autres substances) ;

$$\frac{dp_L}{dT} = \frac{L}{T(V_L - V_S)} \text{ est donc positif.}$$

Une augmentation de pression entraîne donc une augmentation de la température de solidification. Par contre, si V_L est plus petit que V_S , un accroissement de pression diminue la température de solidification. A température inférieure à 0 °C, il suffit par exemple de comprimer la glace pour obtenir la fusion, alors que le phénomène inverse se produit pour la plupart des autres corps.

Appliquée à la liquéfaction ou à la sublimation, la formule de Clapeyron peut donner une valeur approximative de la pression de vapeur saturante. En effet, dans ces deux cas, le volume de la phase condensée (liquide ou solide) est très faible devant le volume de la vapeur. De plus, on peut supposer en première approximation que L est indépendante de p et T .

La formule de Clapeyron s'écrit alors :

$$\frac{dp}{dT} \sim \frac{L}{TV_v}$$

Si on applique la loi des gaz parfaits à la vapeur :

$$pV_v = RT \quad \text{et nous obtenons :}$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{L}{RT^2} dT = d\left(-\frac{L}{RT}\right)$$

d'où

$$\boxed{p = p_0 e^{-\frac{L}{RT}}} \quad (5-43)$$

La constante d'intégration p_0 peut se déduire d'une mesure de p à une température donnée. L'expression (5-43) montre que la pression de vapeur saturante décroît très vite quand la température diminue.

Exercices

5|1 Une masse de 1 kg d'eau se trouve à l'état liquide dans un thermostat à -10°C , à la pression atmosphérique. On fait cesser cet état d'équilibre métastable en ajoutant un germe de glace au système.

- Calculer la variation d'entropie de l'eau;
- Calculer la variation d'entropie du système (thermostat + eau).

Chaleur latente de fusion de la glace : $L = 336 \text{ J/g}$.

Chaleur spécifique de l'eau : $C = 4,2 \text{ J/g} \cdot \text{K}$

Chaleur spécifique de la glace : $C' = 2,1 \text{ J/g} \cdot \text{K}$

5|2 Dans un récipient vide de volume $V = 10 \text{ l}$, on introduit 18 g d'eau :

- Déterminer la proportion de liquide et de vapeur :
— à 10°C — à 100°C — à 200°C .
- A quelle température la phase liquide disparaît-elle complètement ?

On suppose que la vapeur d'eau obéit à l'équation d'état :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = nRT$$

avec
$$\begin{cases} a = 5,4 \cdot 10^{-1} \text{ N} \cdot \text{m}^4 \\ b = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \end{cases} \quad \text{par mole}$$

On admettra qu'entre 100 et 200°C , la pression de vapeur saturante de l'eau vérifie l'équation :

$$p = p_{100} \left(\frac{T - 273}{100} \right)^4$$

Pression de vapeur saturante de l'eau à 10°C : $12,27 \cdot 10^2 \text{ N/m}^2$.

5|3 De l'équation (5-33), déduire l'expression de dU en fonction des variables dT et dV . En déduire :

- Que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température;
- Que pour un gaz d'équation d'état :

$$p(V - b) = RT,$$

- l'énergie interne ne dépend que de T ;
- les équations des adiabatiques réversibles ont la forme :

$$p(V - b)^\gamma = \text{cte}.$$

- Que l'énergie interne d'un gaz de Van der Waals augmente quand le volume augmente.

5|4 En utilisant les équations (5-33) et (5-34), trouver la relation générale donnant la différence ($C_p - C_v$) en fonction de β , κ , V , T .

- Retrouver la relation $C_p - C_v = R$ pour un gaz parfait;

b) Calculer C_p pour une mole de cuivre à 300 °K.

$$\beta = 49,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\kappa = 0,776 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$$

$$V = 7,06 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

$$C_V = 5,71 \text{ calories/mole} \cdot \text{K}$$

$$C_p = 5,87 \text{ calories/mole} \cdot \text{K}$$

c) Calculer C_p pour une mole de mercure à 0 °C :

$$\beta = 181 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\kappa = 3,88 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$$

$$V = 14,72 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

$$C_V = 5,88 \text{ calories/mole} \cdot \text{K}$$

5|5 Une mole de gaz de Van der Waals se détend de manière isotherme et réversible du volume V_1 au volume V_2 .

a) Calculer la quantité de chaleur fournie au gaz dans cette détente en fonction de T , V_1 , V_2 .

b) Application : 1 mole de CO_2 ; $T = 350 \text{ K}$; $V_1 = 0,1 \text{ l}$; $V_2 = 10 \text{ l}$;
 $a = 36 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^4$; $b = 43 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$.

5|6 Calculer la quantité de chaleur dégagée à 300 K par la compression isotherme et réversible d'une mole de cuivre de 0 à 10 000 atmosphères.

Calculer le travail reçu par le cuivre et la variation d'énergie interne.

$$T = 300 \text{ K} ; V = 7 \text{ cm}^3/\text{mole} ; \beta = 49 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1} ; \kappa = 0,78 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{N}$$

5|7 Calculer l'augmentation de température d'une mole de cuivre comprimée de manière adiabatique et réversible de 0 à 10 000 atmosphères; température initiale $T = 300 \text{ K}$; $\beta = 49 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $V = 7 \text{ cm}^3/\text{mole}$; $C_p = 24,5 \text{ J/mole} \cdot \text{K}$.

5|8 A 300 K, un gaz de volume 1 l est comprimé de manière adiabatique et réversible jusqu'à 999 cm³. Sa température augmente ainsi de 0,2 K.

Quelle serait la variation de pression de ce gaz si, à volume constant ($V = 1 \text{ l}$), on lui fournissait de manière réversible une quantité de chaleur égale à 3 joules ?

5|9 Montrer que :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{C_p - C_V}{\beta V T}$$

Application : Calculer la quantité de chaleur à fournir à une mole de cuivre pour accroître réversiblement, à volume constant, sa pression de 0 à 1 000 atmosphères.
 $\beta = 49 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $C_p = 23,5 \text{ J/mole} \cdot \text{K}$; $T_0 = 300 \text{ K}$; $V = 7 \text{ cm}^3/\text{mole}$;
 $C_V = 23,9 \text{ J/mole} \cdot \text{K}$.

5|10 A 300 K, quand on augmente réversiblement à volume constant ($V = 1 \text{ l}$) la température d'un fluide de $\Delta T = 1 \text{ K}$, il s'ensuit une augmentation de pression de $8,32 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$.

Quelle est la quantité de chaleur à fournir réversiblement à ce fluide pour augmenter, à 300 K, son volume de $\Delta V = 1 \text{ cm}^3$?

QUELQUES CONSTANTES UTILES

Vitesse de la lumière :	c	$= 2,997993 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
Constante de Planck :	h	$= 6,6253 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
	$\hbar$	$= 1,0544 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
Charge élémentaire :	$ e $	$= 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Masse au repos de l'électron :	m_e	$= 9,1083 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Masse au repos du proton :	m_p	$= 1,67243 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Masse au repos du neutron :	m_n	$= 1,67474 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Constante de Boltzmann :	k_B	$= 1,3804 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
Constante de Rydberg :	R	$= 1,096777 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$
Rayon de l'atome d'hydrogène :	a_0	$= 5,29172 \cdot 10^{-11} \text{ m}$
Energie associée à un électron volt :	1 eV	$= 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Longueur d'onde associée à 1 eV :	λ_{ev}	$= 1,2398 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
Permittivité du vide :	ϵ_0	$= 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ MKSA}$
Perméabilité du vide :	μ_0	$= 1,257 \cdot 10^{-6} \text{ MKSA}$
Constante de gravitation universelle :	γ	$= 6,670 \cdot 10^{-11} \text{ N.m}^2/\text{kg}^2$
Unité de masse atomique :	1 u.m.a.	$= 1,6598 \cdot 10^{-24} \text{ kg}$
Equivalent masse énergie :	1 kg	$= 5,6100 \cdot 10^{29} \text{ MeV}$
	1 u.m.a.	$= 931,141 \text{ MeV}$
Longueur d'onde Compton :		
pour l'électron :		$2,42626 \cdot 10^{-12} \text{ m}$
pour le proton :		$1,32141 \cdot 10^{-15} \text{ m}$
pour le neutron :		$1,31959 \cdot 10^{-15} \text{ m}$
Magnéton de Bohr :	μ_B	$= 0,92731 \cdot 10^{-23} \text{ Am}^2$
Moment magnétique de l'électron :	μ_e	$= 1,001145358 \mu_B$
Magnéton nucléaire :	μ_N	$= 0,505038 \cdot 10^{-26} \text{ Am}^2$
Moment magnétique du proton :	μ_p	$= 2,79275 \mu_N$
Moment magnétique du neutron :	μ_n	$= 1,91342 \mu_N$

Introduction**1 Les systèmes thermodynamiques.** 1 A 17

1|1 Etude du gaz parfait

1|1|1 Pression d'un gaz et quantité de mouvement des molécules.

1|1|2 Température d'un gaz et énergie cinétique des molécules.

1|1|3 Deux gaz parfaits en équilibre thermique l'un avec l'autre.

1|1|4 Lois des gaz parfaits et étude macroscopique.

1|2 Généralisation à un système thermodynamique quelconque

1|2|1 Définition et étude thermodynamique d'un système physique.

1|2|2 Equilibre thermique et équilibre thermodynamique.

1|2|3 Equation d'état d'un système thermodynamique.

1|2|4 Les transformations infinitésimales.

1|3 Quelques exemples d'études thermodynamiques

1|3|1 Comportement des fluides réels.

1|3|2 Etude thermodynamique d'un condensateur plan.

1|3|3 Etude thermodynamique de l'allongement d'un fil.

Exercices

18 A 20

2 Les échanges d'énergie 21 A 38

2|1 Echanges de travail entre le système et l'extérieur

2|1|1 Définitions et conventions.

2|1|2 Expression du travail de détente d'un gaz.

2|1|3 Transformations réelles et transformations réversibles.

2|1|4 Généralisation de l'expression du travail

2|2 Echanges de chaleur entre le système et l'extérieur

2|2|1 Existence d'une autre forme d'échange que le travail.

2|2|2 Introduction des coefficients calorimétriques.

2|2|3 Chaleur échangée au cours de la détente d'un gaz.

Exercices

39 A 41

3 Le premier principe de la thermodynamique 42 A 55

3|1 L'énergie interne fonction d'état d'un système thermodynamique

3|1|1 Formulation du premier principe à l'échelle moléculaire.

3|1|2 Les expériences de Joule et le premier principe.

- 3|1|3 Expressions du premier principe pour les transformations infinitésimales.
- 3|1|4 Une autre expression du premier principe : la fonction enthalpie.

3|2 Quelques conséquences du premier principe

- 3|2|1 Les propriétés comparées de l'énergie interne et de l'enthalpie.
- 3|2|2 Application du premier principe à la détente des gaz.
- 3|2|3 Détermination des chaleurs de réaction.
- 3|2|4 Rendement d'une machine thermique.
- 3|2|5 Généralisation du premier principe.

Conclusion

Exercices

56 A 58

4 Le second principe

59 A 91

4|1 Énoncés du second principe

- 4|1|1 Observations expérimentales.
- 4|1|2 Énoncés non mathématiques du second principe.
- 4|1|3 Énoncé mathématique du second principe.

4|2 Processus réversible et irréversible

- 4|2|1 Définition.
- 4|2|2 Cycle de Carnot (réversible).
- 4|2|3 Rendement.
- 4|2|4 Température absolue.
- 4|2|5 Cycles réversibles quelconques

4|3 Entropie

- 4|3|1 Définition.
- 4|3|2 Calcul des variations d'entropie d'un système.
- 4|3|3 Diagramme entropique.
- 4|3|4 Accroissement d'entropie d'un système isolé

4|4 Interprétation statistique du second principe

- 4|4|1 Configurations microscopiques.
- 4|4|2 Configuration des moments magnétiques d'un solide.
- 4|4|3 Détente isotherme d'un gaz parfait.
- 4|4|4 Mélange isotherme de deux gaz parfaits.
- 4|4|5 Accroissement d'entropie d'un système isolé.

Exercices

92 A 93

5 Conséquences du second principe

94 A 113

5|1 Nouvelle expression du premier principe

5|2 Evolution thermodynamique des systèmes

5|2|1 Système isolé.

5|2|2 Système à (T, V) constants — Energie libre F .5|2|3 Système à (T, p) constants — Enthalpie libre G .5|3 Propriétés des fonctions F et G . Equations de Maxwell5|3|1 Energie libre F .5|3|2 Enthalpie libre G .

5|3|3 Equations de Maxwell.

5|3|4 Coefficients calorimétriques.

5|4 Changements de phase d'un corps pur

5|4|1 Mécanisme des changements de phase.

5|4|2 Point critique. Surface (p, V, T) .

5|4|3 Chaleur latente.

5|4|4 Formule de Clapeyron.

Exercices

114 A 115

Solutions des exercices

1|1 a) En désignant par P_x et C_x les composantes de la quantité de mouvement et de la vitesse du photon sur la normale à la paroi, la relation 1.1 peut s'écrire (même raisonnement que pour un gaz) :

$$p = 2n P_x C_x$$

b) En tenant compte des seuls photons incidents et en effectuant une moyenne isotrope, on peut définir une « pression de radiation » :

$$p = \frac{1}{3} n \langle \vec{P} \cdot \vec{C} \rangle$$

$$c) \quad P = \frac{h\nu}{C} \rightarrow \langle \vec{P} \cdot \vec{C} \rangle = h\nu = E$$

$$n = \frac{N}{V} \rightarrow p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} E$$

$$\text{ou} \quad pV = \frac{1}{3} U$$

$$\text{comme :} \quad pV = (\gamma - 1) U \quad (\text{relation 1-4})$$

pour une transformation adiabatique :

$$\rightarrow \gamma = \frac{4}{3}$$

$$pV^{\frac{4}{3}} = \text{cte} \quad (\text{voir chapitre 2})$$

$$d) \quad U = aVT^4 \rightarrow pV = \frac{1}{3} aVT^4$$

$$\text{donc} \quad p = \frac{1}{3} aT^4$$

La pression de radiation ne dépend que de la température, pas du volume du récipient. Une isotherme est aussi une transformation à pression constante dans ce cas particulier :

$$\Delta T = 0 \rightarrow \Delta p = 0$$

$$\text{comme} \quad p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} h\nu$$

Une transformation isotherme (donc isobare) ne peut se faire qu'avec une variation du nombre de photons

$$\Delta V = \frac{1}{3} \frac{h\nu}{p} \Delta N = \frac{h\nu}{aT^4} \Delta N = \frac{\Delta U}{aT^4}$$

Dans la représentation de Clapeyron, les isothermes sont ici des droites horizontales puisque $p = \text{cte}$.

SYSTÈMES THERMODYNAMIQUES

1|2 On a :

$$pV = \frac{1}{3} Nm \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} U = NkT$$

$$\rightarrow \langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{M}$$

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = 486 \text{ m/s}$$

1|3 *Vitesse la plus probable* : celle qu'on a le plus de chance de trouver, donc celle pour laquelle la probabilité $f(v)dv$ est maximale :

$$d[f(v)] = 0 \rightarrow \text{vitesse la plus probable}$$

$$\rightarrow 2v \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) - \frac{2mv}{2kT} \cdot v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) = 0$$

$$\rightarrow v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad \text{on vérifie : } \frac{1}{2} mv_p^2 = kT$$

énergie la plus probable

Vitesse moyenne :

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \int_0^\infty v f(v) dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv \\ \langle v \rangle &= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \end{aligned}$$

Vitesse quadratique moyenne :

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \int_0^\infty v^2 f(v) dv \\ &= 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty v^4 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right) dv \\ \langle v^2 \rangle &= \frac{3kT}{m} \rightarrow \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \end{aligned}$$

$$\text{Applications numériques : } \frac{3k}{m} = \frac{3R}{M}$$

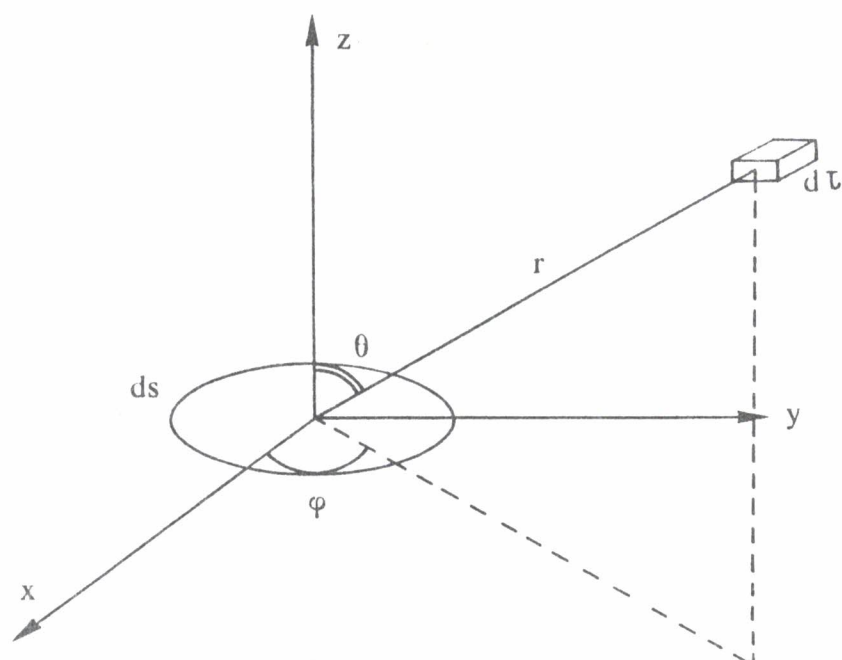
$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$$

$$M = 2.10^{-3} \text{ kg}$$

$$T = 473 \text{ K} \quad \left\{ \begin{array}{l} v_p = 1980 \text{ m/s} \\ \langle v \rangle = 2240 \text{ m/s} \\ \sqrt{\langle v^2 \rangle} = 2420 \text{ m/s} \end{array} \right.$$

$$T = 773 \text{ K} \quad \left\{ \begin{array}{l} v_p = 2560 \text{ m/s} \\ \langle v \rangle = 2890 \text{ m/s} \\ \sqrt{\langle v^2 \rangle} = 3130 \text{ m/s} \end{array} \right.$$

1|4



$$\begin{aligned} \text{a)} \quad N' &= n f(v) dv d\tau \\ &= n f(v) dv r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b)} \quad dn' &= N' \frac{d\Omega}{4\pi} \quad \text{avec } d\Omega = \frac{dS \cos \theta}{r^2} \\ &= \frac{nf(v)}{4\pi} dv \sin \theta \cos \theta dr d\theta d\varphi dS \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{c)} \quad n' &= \int_{r=0}^{v dt} \int_{\theta=0}^{\frac{\pi}{2}} \int_{\varphi=0}^{2\pi} dn' \\ &= \frac{n}{4} dS dt v f(v) dv \\ \rightarrow v &= \int_{v=0}^{\infty} \frac{n'}{dS \cdot dt} = \frac{n}{4} \int_0^{\infty} v f(v) dv = \frac{n \langle v \rangle}{4} \end{aligned}$$

$$\text{si} \quad \langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (\text{d'après 1-3})$$

$$\text{et} \quad p = nkT$$

$$\text{on a :} \quad \langle v \rangle = kT \sqrt{\frac{8}{\pi mkT}} = \frac{p}{n} \sqrt{\frac{8}{\pi mkT}}$$

$$\text{d'où :} \quad v = \frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}$$

SYSTÈMES THERMODYNAMIQUES

1|5 Le nombre de molécules qui s'échappent est égal au nombre de molécules qui frapperaient la surface du trou, soit :

$$q = \nu \cdot t \cdot S = \frac{n}{4} \langle v \rangle \cdot t \cdot S$$

$$\rightarrow n = \frac{4q}{\langle v \rangle \cdot t \cdot S}$$

et comme : $p = nkT \rightarrow p = \frac{4qkT}{\langle v \rangle \cdot t \cdot S}$

q correspond à 24 mg de mercure donc :

$$q = \frac{24 \cdot 10^{-3}}{201} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} ; \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 169 \text{ m/s}$$

et :
$$p = \frac{4 \times 24 \cdot 10^{-3} \times 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,38 \cdot 10^{-23} \times 273}{201 \times 169 \times 30 \times 24 \times 3.600 \times 10^{-7}}$$

Le résultat précédent est obtenu en pascals; il faut multiplier par $760 \cdot 10^{-5}$ pour l'obtenir en mm de Hg :

$$p = 1,865 \cdot 10^{-4} \text{ mm de Hg}$$

1|6 De l'intérieur, les molécules frappent le petit orifice et sortent. Pendant le temps dt , il en sort ainsi :

$$dN_1 = \frac{n}{4} \langle v \rangle dt S$$

De l'extérieur, les molécules frappent également le petit orifice et entrent. Pendant le même temps dt , il en entre ainsi :

$$dN_2 = \frac{n_0}{4} \langle v \rangle dt S$$

S surface du trou

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 424 \text{ m/s, la même à l'extérieur et à l'intérieur}$$

n : densité numérique instantanée à l'intérieur

n_0 : densité numérique constante à l'extérieur.

Le bilan est donc une variation dN du nombre des molécules dans le récipient, tel que :

$$dN = Vdn = dN_2 - dN_1 = \frac{1}{4} \langle v \rangle S dt (n_0 - n)$$

où V est le volume du récipient : $11,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$

soit :
$$\frac{dn}{n_0 - n} = \frac{1}{4} \frac{\langle v \rangle S}{V} dt$$

comme $p = nkT$, $dp = dnkT$

$$p_0 = n_0 kT$$

$$\rightarrow \frac{dp}{p_0 - p} = \frac{1}{4} \frac{\langle v \rangle S}{V} dt$$

SYSTÈMES THERMODYNAMIQUES

Puissance à compenser :

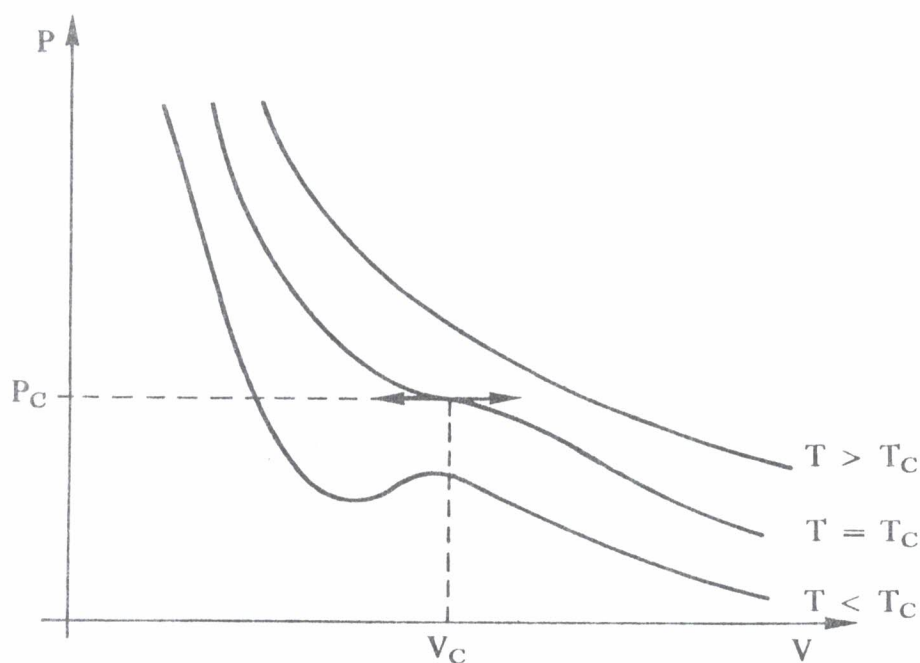
$$\begin{aligned}\Delta \mathcal{F} &= \frac{p \langle v \rangle}{4kT_A} \times \pi \times d \times \ell \times \left(\frac{3}{2} kT_F - \frac{3}{2} kT_A \right) \\ &= \frac{3\pi}{8} p \ell d \langle v \rangle \frac{\Delta T}{T}\end{aligned}$$

Application numérique :

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT_A}{\pi M}} = 1\,270 \text{ m/s}$$

$$\Delta \mathcal{F} = 0,064 \text{ watt par mètre}$$

1|8 a)



b) Si l'isotherme $T = T_c$ présente un point d'inflexion à tangente horizontale, la dérivée première et la dérivée seconde de la fonction $p = f(V)$ sont nulles pour ce point

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(V_c - B)^2} + \frac{2A}{V_c^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c - B)^3} - \frac{6A}{V_c^4} = 0$$

$$\begin{aligned}\rightarrow T_c &= \frac{8A}{27BR} ; & V_c &= 3B \\ & & p_c &= \frac{A}{27B^2}\end{aligned}$$

On remarque : $\frac{RT_c}{p_c V_c} = \frac{8}{3} = 2,67$

ou
$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p_0 - p} = \frac{1}{4} \frac{\langle v \rangle S}{V} \tau$$

en désignant par τ le temps cherché pour que la pression passe de

$$p_1 = 2p_0 \text{ à } p_2 = \frac{11}{10} p_0$$

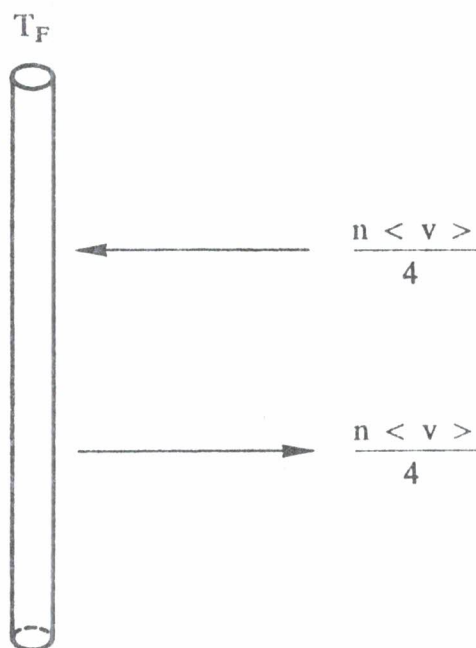
soit :

$$\tau = \frac{4V}{S \langle v \rangle} \text{Log } 10$$

$$= \frac{4 \times 11,2 \cdot 10^{-3} \times 2,3}{10^{-7} \times 424}$$

ou
$$\tau = 2\,430 \text{ secondes} = 40 \text{ minutes } 30 \text{ secondes}$$

1|7



Il y a autant de molécules incidentes sur le fil que de molécules « réfléchies », soit :

$$\nu = \frac{n \langle v \rangle}{4} = \frac{p \langle v \rangle}{4kT_A}$$

par unité de temps et de surface où T_A est la température ambiante.
énergie moyenne des molécules incidentes :

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT_A$$

énergie moyenne des molécules en retour :

$$\frac{3}{2} kT_F$$

1|9

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p ; \quad \kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$\rightarrow \frac{\beta}{\kappa} = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

En effet :

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

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

 En substituant dV dans dp :

$$\rightarrow dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp$$

ce qui implique :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 1 / \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

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

 ainsi que les relations qui s'en déduisent par permutation circulaire sur les variables p, V, T .

Par ailleurs :

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial p} \right)_T = - \frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{V} \frac{\partial^2 V}{\partial p_T \partial T_p}$$

et

$$\left(\frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T - \frac{1}{V} \frac{\partial^2 V}{\partial p_T \partial T_p}$$

donc :

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_p$$

 1|10 *Energie cinétique* :

$$\frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2} P v$$

au cours d'un choc par exemple, le corps le plus rapide cède de la quantité de mouvement au plus lent

 $\rightarrow v$ variable intensive

 P variable extensive

Energie de pesanteur : $mg(z)z$

 c'est z qui règle le sens du mouvement : une chute d'eau se fait vers le bas

c'est la masse qui indique l'énergie transférée

 $\rightarrow g(z)$ z variable intensive

 m variable extensive

SYSTÈMES THERMODYNAMIQUES

1|11 Si $pV + G(V) = \Gamma U$, une transformation infinitésimale à volume constant donne :

$$V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \Gamma \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

ou
$$\frac{\beta}{\kappa} = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (\text{ex 1-9})$$

$$\rightarrow \Gamma = \frac{\beta}{\kappa} \frac{V}{\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}$$

Nous verrons au chapitre III que $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ est la chaleur spécifique à volume constant

$$\rightarrow \Gamma = \frac{\beta}{\kappa} \frac{V}{C_V} \text{ ne contient que des coefficients expérimentaux.}$$

1|12 Si on peut écrire :

$$V = V_0 - Ap + BT$$

on a pour une transformation infinitésimale :

$$dV = -Adp + BdT$$

comme, en général, on peut écrire :

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \\ &= -\kappa V dp + \beta V dT \end{aligned}$$

cela implique : V_0 : volume pour $p = 0$ et $T = 0$

$$\left. \begin{aligned} A &= \kappa V \\ B &= \beta V \end{aligned} \right\} \text{deux constantes}$$

Ces conditions sont approximativement réalisées pour un solide dans le domaine des très hautes pressions.

1|13 Pour le gaz proposé, on peut donc écrire :

$$\frac{dV}{V} = \frac{A}{AT + Bp} dT - \left(\frac{1}{p} - \frac{B}{AT + Bp} \right) dp$$

ou

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{AV}{AT + Bp} \quad ; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{V}{p} + \frac{BV}{AT + Bp}$$

ou encore :

$$\left\{ \begin{aligned} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &= \frac{\beta}{\kappa} = \frac{p}{T} \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T &= -\frac{1}{\kappa V} = -\frac{p}{V} - \frac{Bp^2}{ATV} \end{aligned} \right.$$

La première équation différentielle aux dérivées partielles s'intègre immédiatement :

$$p = f(V) T$$

où $f(V)$ est uniquement fonction du volume

$$\rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = T \frac{df}{dV}$$

et par identification avec la seconde équation :

$$\begin{aligned} \frac{df}{dV} &= -\frac{p}{VT} - \frac{Bp^2}{AT^2V} \\ &= -\frac{f(V)}{V} - \frac{B}{A} \frac{[f(V)]^2}{V} \end{aligned}$$

ou

$$\frac{df}{\frac{B}{A} f^2 + f} = -\frac{dV}{V}$$

soit

$$\text{Log} \frac{f}{f + \frac{A}{B}} = -\text{Log } V$$

et

$$f(V) = \frac{A}{B} \frac{1}{V-1}$$

En reportant dans l'expression de p ci-dessus on obtient l'équation d'état :

$$p = \frac{AT}{B(V-1)}$$

certainement moins bonne que celle de Van der Waals car il n'y a pas de terme en $-\frac{1}{V^2}$ pour tenir compte de la partie attractive des interactions moléculaires.

1|14 Non, car indice de réfraction et température sont deux variables d'intensité. Il faut en plus, au moins une variable extensive qui dépende de la quantité de matière.

1|15 Pour un fil sous traction :

$$dL = \alpha L dT + \frac{L}{SE} d\mathcal{F} \quad (1-11 \text{ du cours})$$

avec

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}} ; \quad E = \frac{L}{S} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L} \right)_T$$

d'où l'on tire :

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}} = \alpha L$$

et $L = f(\mathcal{F}) \exp(\alpha T)$ si α est constant $f(\mathcal{F})$ n'étant fonction que de la traction $\mathcal{F}$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial L}{\partial \mathcal{F}} \right) = \frac{df}{d\mathcal{F}} \exp(\alpha T) = \frac{L}{SE} = \frac{f}{SE} \exp(\alpha T)$$

ou

$$\frac{df}{f} = \frac{d\mathcal{F}}{SE} \rightarrow f = f_0 \exp \frac{d\mathcal{F}}{SE}$$

si E est constant

d'où l'équation d'état : $L = L_0 \exp \left(\alpha T + \frac{\mathcal{F}}{SE} \right)$

SYSTÈMES THERMODYNAMIQUES

1|16 L'état électrique du système est défini par :

- la d.d.p. aux bornes de la pile soit u ;
- le courant qui traverse la pile soit i ;
- la température T (qui influe au moins sur la résistance interne r);
- éventuellement le volume V qui peut aussi intervenir dans r ;
- on peut négliger l'influence de la pression.

L'équation d'état du système nous est fournie directement par la loi d'Ohm :

$$e = r(T, V) i + u$$

Le système sera en équilibre thermodynamique lorsque u , i et $r(T, V)$ seront parfaitement déterminés.

1|17

$$p(V - b) \exp\left(\frac{a}{VRT}\right) = RT$$

$$\rightarrow p = \frac{RT}{V - b} \exp\left(-\frac{a}{VRT}\right)$$

Pour les coordonnées thermodynamiques du point critique, les dérivées premières et seconde de $p = f(V)$ s'annulent avec $T = T_c$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \frac{RT}{V - b} \exp\left(-\frac{a}{VRT}\right) \left\{ \frac{a}{RTV^2} - \frac{1}{V - b} \right\}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = \frac{RT}{V - b} \exp\left(-\frac{a}{VRT}\right) \left\{ \frac{2}{(V - b)^2} - \frac{2a}{RTV^2(V - b)} - \frac{2a}{RTV^3} + \frac{a^2}{R^2 T^2 V^4} \right\}$$

ce qui conduit à

$$V_c = 2b \quad \rightarrow p_c = \frac{a}{4b^2} \exp(-2)$$

$$T_c = \frac{a}{4Rb}$$

et

$$\frac{RT_c}{p_c V_c} = \frac{1}{2} \exp(2) = 3,71$$

au lieu de 2,67 pour le gaz de Van der Waals (valeurs expérimentales : 1,10 pour la vapeur de mercure; 4,35 pour l'eau).

Conseils de lecture du chapitre II :

Les Echanges d'Energie

Dans ce chapitre, nous étudions les deux formes principales d'échange d'énergie entre un système et le milieu extérieur :

- échange de travail
- échange de chaleur

Il est indispensable de bien noter que lors d'une transformation faisant passer le système d'un état 1 à un état 2, la quantité de chaleur échangée - comme le travail échangé - dépend du type de transformation effectuée. On notera donc les variations infinitésimales de ces grandeurs δQ ou δW ; on se réserve la notation $d()$ pour les variations de grandeurs telles que leur variation lors du passage de l'état initial à l'état final ne dépend pas du type de transformation effectuée.

Parmi les exercices proposés, nous recommandons particulièrement les exercices 2/1, 2/2, 2/5, 2/6, 2/10 et 2/12.



Solution des exercices

2|1 On a démontré en exercice au premier chapitre :

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_p$$

ici κ ne dépend pas de la pression

$$\rightarrow \Delta \beta_T = -\left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_p \Delta p_T$$

soit :

$$\beta(500 \text{ K} - 10^4 \text{ atm}) - \beta(500 \text{ K} - 1 \text{ atm}) = -\left(\frac{\partial \kappa}{\partial T}\right)_p (10^4 - 1) 10^5$$

$$\beta(500 \text{ K} - 1 \text{ atm}) = 4,24 \cdot 10^{-6} + 2,28 \cdot 10^{-8} \times 500$$

$$\Delta \beta \simeq -2,86 \cdot 10^{-15} \times 10^9 = -2,86 \cdot 10^{-6}$$

$$\rightarrow \beta(500 \text{ K} - 10^4 \text{ atm}) \simeq 51 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

Travail isotherme réversible :

$$T = \text{cte} \quad ; \quad \delta W = -p dV > 0 \quad \text{car} \quad dV < 0$$

$$dV = -\kappa V dp + \beta V dT$$

$$\text{ici} \quad dV = -\kappa V dp \quad \text{puisque} \quad dT = 0$$

$$\delta W = \kappa V p dp$$

La variation relative du volume est ici :

$$\frac{dV}{V} = -\kappa dp \rightarrow -0,76 \cdot 10^{-3} \text{ négligeable}$$

$$\rightarrow W = \kappa V \frac{p^2}{2} = \kappa \frac{p^2}{2} \cdot \frac{M}{\rho} = 44,05 \cdot 10^{-3} \text{ joules}$$

2|2 a) Détente réversible :

$$\delta W = -p dV \quad p \text{ pression du gaz puisque la détente est réversible}$$

$$p = \frac{RT}{V} \rightarrow \delta W = -RT \frac{dV}{V} = +RT \frac{dp}{p}$$

car la détente est isotherme

$$W = RT \text{Log} \frac{p_2}{p_1} = -1,2 RT$$

b) Détente brutale de p_1 à p_2 :

La transformation est irréversible : $\delta W = -p_{ez} dV$
le mouvement de détente s'effectue à pression constante

$$p_{ez} = p_2$$

$$\rightarrow W = -p_2 (V_2 - V_1)$$

$$\text{équilibre en 1} \quad p_1 V_1 = RT \rightarrow V_1 = RT/p_1$$

$$\text{équilibre en 2} \quad p_2 V_2 = RT \quad V_2 = RT/p_2$$

$$\text{d'où :} \quad W = -RT \left(1 - \frac{p_2}{p_1}\right) = -0,7 RT$$

c) *Détente brutale en deux étapes :*

On fait le même calcul qu'en b).

$$\begin{aligned} W &= -RT \left(1 - \frac{2p_2}{p_1} \right) - RT \left(1 - \frac{p_2}{2p_2} \right) \\ &= -RT \left(\frac{3}{2} - \frac{2p_2}{p_1} \right) = -0,9 RT \end{aligned}$$

Le travail fourni à l'extérieur par le système dépend de la transformation; il est maximum pour une transformation réversible et minimum lorsque seuls l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre.

2|3 a) *Modèle de Bohr :*

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r^2} \quad \text{avec } v = \omega r$$

$$\rightarrow \omega = \frac{|e|}{2r} \frac{1}{\sqrt{m\pi\epsilon_0}}$$

$$r = 0,53 \cdot 10^{-10} \text{ m} ; \quad e = 1,6021 \cdot 10^{-19} \text{ Coulomb}$$

$$m = 9,1085 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$$

$$\rightarrow \omega \simeq 4,24 \cdot 10^{16} \text{ rad/s}$$

Période du mouvement :

$$T = \frac{1}{\nu} = \frac{2\pi}{\omega} = 1,52 \cdot 10^{-16} \text{ seconde}$$

La constante de temps d'un circuit avec une résistance et un condensateur est $\tau = RC$

ordre de grandeur : $R = 100 \quad \Omega$

$$C = 10^{-6} \text{ F}$$

$$\rightarrow \tau \simeq 10^{-4} \text{ secondes}$$

Pour l'établissement d'un champ magnétique, il faut envisager un circuit résistance-self :

$$\tau = \frac{L}{R} \quad \begin{array}{l} L = 10^{-2} \text{ H} \\ R = 100 \quad \Omega \end{array}$$

$$\rightarrow \tau \simeq 10^{-4} \text{ secondes}$$

$$\text{donc} \quad T \simeq 10^{-12} \tau \quad \text{ou} \quad \tau = 10^{12} T$$

Les champs s'établissent vraiment très lentement devant le temps caractéristique du mouvement électronique; la modification corrélative de ce mouvement se fait donc de manière quasi-statique.

b) *Etude du condensateur :*

$$\delta W = U dq$$

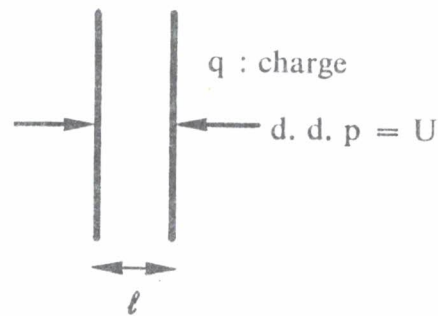
$$U = E \cdot \ell$$

↓
champ électrique

$$q = S \cdot \sigma \rightarrow \text{densité de charge}$$

↓
surface des armatures

ÉCHANGES D'ÉNERGIE



On en déduit : $\delta W = E \cdot \ell \cdot S \cdot d\sigma$ (si le processus est isotherme.)

Ici le champ est normal aux armatures et l'induction également, donc :

$$\sigma = D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_r \epsilon_0 E$$

où P est la polarisation du matériau diélectrique

$$\rightarrow \delta W = \ell S (\epsilon_0 E \cdot dE + E \cdot dP)$$

Le premier terme correspond à l'énergie nécessitée par l'établissement du champ électrique dans le vide, le second est l'énergie nécessitée par la polarisation du matériau.

$$P = \chi \epsilon_0 E \quad \text{avec} \quad \chi = \epsilon_r - 1$$

$$\delta W = \ell S (\epsilon_0 E dE + \chi \epsilon_0 E dE) = \ell S \epsilon_0 \epsilon_r E dE$$

$$\text{d'où} \quad W = \ell S \epsilon_r \epsilon_0 \frac{E^2}{2} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ joules} \quad ?$$

(ℓS est le volume de diélectrique).

c) *Magnétisation de la matière* (chapitre 7 Electromagnétisme).

La densité d'énergie magnétique est :

$$u_m = \frac{1}{2} \vec{B} \cdot \vec{H} = \frac{1}{2} B \cdot H$$

$$\rightarrow du_m = \frac{1}{2} (BdH + HdB)$$

où

$$B = \mu_0 (H + M) \quad \text{si } M \text{ est l'intensité d'aimantation.}$$

Si $M = \chi_m(T) \cdot H \rightarrow dM = \chi_m(T) \cdot dH$ dans une transformation isotherme

$$\rightarrow du_m = \mu_0 (HdH + HdM)$$

$\nwarrow$ $\nearrow$
 énergie à fournir énergie de magnétisation
 dans le système de la matière
 vide

Si le volume occupé par le système est $V = S\ell$

$$\rightarrow dU = \mu_0 V (HdH + HdM) \\ = dU_1 + dU_2$$

$$dU_1 = \mu_0 V H dH = d \left(\mu_0 V \frac{H^2}{2} \right)$$

$$dU_2 = \mu_0 V H dM$$

variable
d'intensité

variable extensive

Compte tenu de l'équation d'état :

$$dM \text{ (isotherme)} = \frac{CdH}{T}$$

$$\rightarrow dU_2 = \mu_0 V \frac{C}{T} H dH = d \left(\mu_0 V \frac{C}{T} \frac{H^2}{2} \right)$$

L'expression du travail total est donc :

$$W = W_1 + W_2 = \mu_0 V \left(1 + \frac{C}{T} \right) \frac{H_f^2 - H_i^2}{2}$$

Application numérique :

$$\begin{aligned} W_1 &= 181 \text{ joules} & W_2 \text{ (300 K)} &= 0,48 \text{ J} \\ & & W_2 \text{ (1 K)} &= 144 \text{ J} \\ W \text{ (300 K)} &= 181,5 \text{ J} ; & W \text{ (1 K)} &= 325 \text{ J} \end{aligned}$$

2|4 Pour que le travail fourni par le système soit le plus grand possible, il faut que la transformation envisagée soit réversible. De plus, on ne veut utiliser aucune autre source d'énergie. Le processus le plus facilement réalisable est une détente adiabatique (en isolant le cylindre contenant le gaz) depuis p_1 jusqu'à p_0 ; les coordonnées de l'état final sont alors p_0 , V_2 , T_2 telles que :

$$\frac{T_1^\gamma}{p_1^{\gamma-1}} = \frac{T_2^\gamma}{p_0^{\gamma-1}} \quad (\text{voir cours, gaz parfait})$$

$$\rightarrow T_2 = T_1 \left(\frac{p_0}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Pour un gaz diatomique

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{7R}{2}}{\frac{5R}{2}} = \frac{7}{5} = 1,4$$

$$\rightarrow T_2 = 600 \left(\frac{1}{10} \right)^{0,286} = 310,6 \text{ K}$$

Le travail fourni par le système à l'extérieur, pour n moles de gaz est alors :

$$W = n \frac{R}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \quad (\text{voir cours})$$

soit
$$W = \frac{10^3}{32} \times \frac{8,32}{0,4} \times 600 \times (0,517 - 1) = -1,88 \cdot 10^5 \text{ joules}$$

La température T_2 étant supérieure à la température ambiante, il reste la possibilité d'un refroidissement spontané à pression constante, en enlevant les parois isolantes du cylindre; mais ce processus correspond à un travail reçu par le système

$$W' = np_0 (V_2 - V_0) = nR (T_2 - T_0)$$

soit
$$W' = \frac{10^3}{32} \times 8,32 \times 10,6 = 2,73 \cdot 10^3 \text{ joules}$$

W' ne représente que quelques % de W .

ÉCHANGES D'ÉNERGIE

2|5 Avant le chauffage, il y a n_0 moles dans le récipient, telles que :

$$p_0 V_0 = n_0 R T_0$$

Après le chauffage, il reste n moles à la température T sous la même pression p_0 et occupant le même volume V_0

$$p_0 V_0 = n R T$$

On en déduit : $n = n_0 \frac{T_0}{T}$

La chaleur est fournie sous pression constante, de façon réversible, si bien que :

$$\delta Q = n C_p dT = n_0 T_0 C_p \frac{dT}{T}$$

d'où $Q = n_0 T_0 C_p \text{Log} \frac{T_f}{T_0} = 5\,621,5 \text{ joules}$

2|6 a) Transformation réversible :

$$\delta W = \mathcal{F} dL = \mathcal{F} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}} dT + \mathcal{F} \left(\frac{\partial L}{\partial \mathcal{F}} \right)_{\mathcal{T}} d\mathcal{F}$$

comme la transformation est isotherme $dT = 0$

$$\delta W = \mathcal{F} \cdot \left(\frac{\partial L}{\partial \mathcal{F}} \right)_{\mathcal{T}} d\mathcal{F} = \frac{\mathcal{F} L}{SE} \cdot d\mathcal{F}$$

où S est la section du fil :

$$E = \frac{L}{S} \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial L} \right)_{\mathcal{T}}$$

à partir de : $dL = \alpha L dT + \frac{L}{SE} \cdot d\mathcal{F}$

on trouve que la longueur à température constante s'exprime par :

$$L = L_0 \exp \left(\frac{\mathcal{F}}{SE} \right)$$

si on peut considérer le module d'élasticité comme constant. D'où :

$$\delta W = \frac{L_0}{SE} \mathcal{F} \exp \left(\frac{\mathcal{F}}{SE} \right) d\mathcal{F}$$

soit
$$W = \frac{L_0}{SE} \left[\frac{\exp \left(\frac{\mathcal{F}}{SE} \right)}{\left(\frac{1}{SE} \right)^2} \left(\frac{\mathcal{F}}{SE} - 1 \right) \right]_{\mathcal{F}_1}^{\mathcal{F}_2}$$

$$W = L_0 SE \left\{ \exp \left(\frac{\mathcal{F}_1}{SE} \right) \cdot \left(\frac{\mathcal{F}_2}{SE} - 1 \right) - \exp \left(\frac{\mathcal{F}_1}{SE} \right) \cdot \left(\frac{\mathcal{F}_1}{SE} - 1 \right) \right\}$$

Application numérique :

$$\mathcal{F}_1 = 0 \quad W = L_0 SE \left\{ \left(\frac{\mathcal{F}_2}{SE} - 1 \right) \exp \left(\frac{\mathcal{F}_2}{SE} \right) + 1 \right\}$$

$$L_0 = 1 \text{ m}$$

$$S = \frac{\pi d^2}{4} = \frac{\pi \cdot 10^{-6}}{4} \rightarrow SE = \frac{\pi}{2} \cdot 10^5 \text{ N}$$

$$E = 2 \cdot 10^{11} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \quad L_0 SE = \frac{\pi}{2} \cdot 10^5 \text{ N} \cdot \text{m}$$

$$F_2 = 1000 \text{ N} \rightarrow \frac{F_2}{SE} = \frac{2}{\pi} \cdot 10^{-2}$$

on peut donc prendre approximativement :

$$\exp\left(\frac{F_2}{SE}\right) \simeq 1 + \frac{F_2}{SE} + \frac{1}{2} \left(\frac{F_2}{SE}\right)^2 + \dots$$

$$\begin{aligned} \rightarrow W &\simeq L_0 SE \left\{ \left(\frac{F_2}{SE} - 1\right) \left(1 + \frac{F_2}{SE}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{F_2}{SE}\right)^2 + 1 \right\} \\ &= \frac{1}{2} \frac{L_0}{SE} F_2^2 = 3,18 \text{ joules} \end{aligned}$$

b) *Traction brutale* :

$$W = + F_{\text{exp}} \cdot dL \quad \text{avec} \quad F_{\text{ext}} = F_2$$

$$W = + F_2 (L - L_0) = F_2 L_0 \left\{ \exp\left(\frac{F_2}{SE}\right) - 1 \right\}$$

$$= \frac{F_2^2 L_0}{SE} = 2 \text{ fois le travail réversible}$$

C'est de façon réversible que l'extérieur a le moins à fournir de travail.

2|7 a) *Transformation isotherme réversible* :

$$\text{si} \quad T = \text{cte}, \quad p = \frac{1}{3} a T^4 \text{ est aussi constante}$$

$$\rightarrow \delta W = -p dV \rightarrow W = -p (V_2 - V_1) = -p \Delta V$$

avec V_1 volume initial et V_2 volume final

Pendant cette transformation, l'énergie propre du gaz de photons varie de :

$$U = a T^4 (V_2 - V_1) = 3p (V_2 - V_1)$$

$$\text{puisque} \quad p = \frac{1}{3} a T^4$$

L'échange sous forme de chaleur doit donc être :

$$Q = 4p (V_2 - V_1) = 4p \cdot \Delta V$$

b) *Transformation adiabatique réversible* :

$$U = a V T^4 = 3pV$$

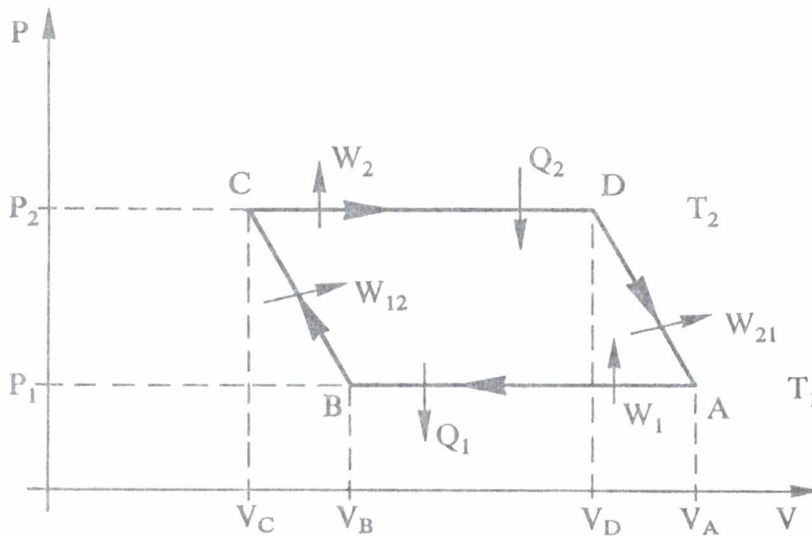
Si on passe d'un état $p_1 V_1$ à un état $p_2 V_2$, l'énergie propre du gaz de photons varie de :

$$U = 3 (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

Si le gaz subit une transformation adiabatique, la variation de son énergie propre ne vient que du travail échangé, d'où :

$$W_{\text{ad}} = 3 (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

c) Rendement du « moteur à photons ».



Dans la représentation de Clapeyron, les isothermes, qui sont aussi des isobares, sont des droites parallèles à l'axe des volumes.

Les flèches indiquent le sens des échanges d'énergie au cours des quatre transformations qui constituent le cycle.

D'après les calculs de a) et b), le gaz de photons reçoit de l'énergie sous forme de chaleur au cours de la transformation isotherme à température élevée T_2 :

$$Q_2 = 4p_2 (V_D - V_C) > 0$$

De cette énergie, il tire le travail W tel que :

$$W = W_2 + W_{21} + W_1 + W_{12} < 0$$

avec $W_2 < 0$ $W_{21} < 0$ $W_1 > 0$ $W_{12} > 0$

et rejette une quantité de chaleur non transformée en travail, au cours de l'évolution isotherme à basse température :

$$Q_1 = 4p_1 (V_B - V_A) < 0$$

Par définition, le rendement de la machine sera :

$$\varrho = -\frac{W}{Q_2} = \frac{\text{travail fourni par le moteur}}{\text{énergie fournie au moteur}}$$

$$W_2 = -p_2 (V_D - V_C)$$

$$W_{21} = 3(p_1 V_A - p_2 V_D)$$

$$W_1 = -p_1 (V_B - V_A)$$

$$W_{12} = 3(p_2 V_C - p_1 V_B)$$

$$W = -4p_1 (V_B - V_A) - 4p_2 (V_D - V_C)$$

on remarque : $W = -(Q_1 + Q_2)$

d'où :

$$\varrho = 1 + \frac{p_1 (V_B - V_A)}{p_2 (V_D - V_C)}$$

avec
$$p_1 V_B^{4/3} = p_2 V_C^{4/3} \rightarrow V_B = V_C \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{3/4}$$

$$p_1 V_A^{4/3} = p_2 V_D^{4/3} \rightarrow V_A = V_D \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{3/4}$$

donc
$$\varrho = 1 - \frac{p_1}{p_2} \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{3/4} \frac{V_C - V_D}{V_C - V_D} = 1 - \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{1/4}$$

$$p = \frac{aT^4}{3} \rightarrow \varrho = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

2|8 Non, car pour une transformation adiabatique réversible, le travail échangé est (par mole de gaz parfait)

$$W = \frac{R}{\gamma - 1} (T_f - T_i)$$

si $T_f = T_i \rightarrow W = 0 \quad V_f = V_i \quad \text{d'où} \quad p_f = p_i$

cela signifie qu'il n'y a pas eu de transformation.

Cette conclusion n'est pas obligatoirement vraie pour une transformation irréversible : voir exemple du chapitre suivant avec la détente de Joule.

2|9 Le travail est nul puisque le volume reste constant; la variation d'énergie d'agitation des molécules correspond donc uniquement à un échange désordonné avec l'extérieur, sous forme de chaleur; c'est le système qui reçoit de l'énergie, puisque l'agitation moyenne augmente

avant la transformation :

$$\langle v \rangle = \langle v_1 \rangle = \left(\frac{8kT_1}{\pi m} \right)^{1/2}$$

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_1^2 \rangle = \frac{3kT_1}{m}$$

$$\rightarrow \frac{1}{2} m \langle v_1^2 \rangle = \frac{3}{2} kT_1 = \frac{3}{2} \frac{\pi m}{8} (\langle v_1 \rangle)^2$$

après la transformation :

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle$$

$$\frac{1}{2} m \langle v_2^2 \rangle = \frac{3}{2} \frac{\pi m}{8} (\langle 2v_1 \rangle)^2$$

soit un gain moyen de chaleur par molécule :

$$\begin{aligned} \Delta q &= \frac{3}{2} \frac{\pi m}{8} (\langle 2v_1 \rangle)^2 - \frac{3}{2} \frac{\pi m}{8} (\langle v_1 \rangle)^2 \\ &= \frac{3}{2} kT_1 (4 - 1) = \frac{9}{2} kT_1 \end{aligned}$$

et pour une mole :

$$Q = \frac{9}{2} RT_1$$

si $T_1 = 300 \text{ K} \rightarrow Q = 11,22 \cdot 10^3 \text{ joules}$

2|10 Pour une variation infinitésimale du volume et de la température, la quantité de chaleur mise en jeu s'écrit :

$$\delta Q = C_v dT + \ell dV \quad (\text{par mole})$$

Si la transformation est adiabatique :

$$\delta Q = 0 \quad C_v dT = -\ell dV$$

On a démontré dans le cours :

$$\ell = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$$

Par ailleurs, pour un gaz parfait :

$$C_p - C_v = R \text{ soit } C_p - C_v = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

On passe du gaz parfait au gaz de Van der Waals en remplaçant p par $p + \frac{a}{V^2}$, donc ici :

$$C_p - C_v = \left(p + \frac{a}{V^2} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{d'où} \quad \ell = \left(p + \frac{a}{V^2} \right) = \frac{RT}{V-b}$$

L'équation différentielle de l'adiabatique s'écrit donc :

$$\frac{C_v}{R} \frac{dT}{T} = - \frac{dV}{V-b}$$

Compte tenu de la constance de C_v en fonction de la température, l'intégration est immédiate :

$$T^{\frac{C_v}{R}} (V-b) = \text{cte}$$

$$\text{ou encore} \quad \left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V-b)^{\frac{C_v+R}{C_v}} = \text{cte}$$

2|11 Soit T_0, p_0 la température et la pression au niveau du sol; T et p à une altitude h . S'il y a équilibre adiabatique :

$$\frac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}} = \frac{T_0^\gamma}{p_0^{\gamma-1}} \rightarrow T = \frac{T_0}{p_0^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \cdot p^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$$\text{et} \quad \frac{dT}{dp} = \frac{T_0}{p_0^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \frac{\gamma-1}{\gamma} p^{-\frac{1}{\gamma}}$$

De même, si $V(h)$ est le volume molaire à l'altitude h , on peut écrire :

$$pV(h)^\gamma = p_0 V_0^\gamma \rightarrow \frac{V(h)}{V_0} = \left(\frac{p}{p_0} \right)^{-\frac{1}{\gamma}}$$

$$\begin{aligned} \text{d'où} \quad \frac{dT}{dp} &= \frac{T_0}{p_0 V_0} \frac{\gamma-1}{\gamma} V(h) \\ &= \frac{1}{R} \frac{\gamma-1}{\gamma} V(h) \end{aligned}$$

Quand h varie de dh , la pression varie de dp telle que :

$$dp = -g\rho(h) dh \quad \text{où } \rho(h) \text{ est la masse spécifique à l'altitude } h$$

donc :
$$\rho(h) = \frac{M}{V(h)} \quad dp = -gM \frac{dh}{V(h)}$$

et par conséquent :

$$dT = -\frac{1}{R} \frac{\gamma-1}{\gamma} gM dh$$

La température se trouve donc être fonction linéaire de l'altitude, dans cette hypothèse.

Application numérique :

$$\gamma = 1,4$$

$$M = 2 \left(\frac{4}{5} \cdot 14 + \frac{1}{5} \cdot 16 \right) 10^{-3} \simeq 29 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mole}$$

$$\begin{aligned} dT &= \frac{1}{8,32} \times \frac{0,4}{1,4} \times 9,81 \times 29 \cdot 10^{-3} dh \\ &= 0,98 \cdot 10^{-2} dh \text{ K} \end{aligned}$$

On trouve une variation de 0,98 K pour une dénivellation de 100 m, très proche de la valeur expérimentale : le modèle est donc acceptable.

2|12 Première phase : la détente adiabatique (pour une mole) :

la pression passe de $p_0 + \Delta p_0$ à p_0

la température diminue de T_0 à $T_0 - \Delta T$ de telle sorte que la relation propre aux transformations adiabatiques réversibles soit satisfaite :

$$\begin{aligned} \frac{(T_0 - \Delta T)^\gamma}{p_0^{\gamma-1}} &= \frac{T_0^\gamma}{(p_0 + \Delta p_0)^{\gamma-1}} \quad (\text{voir cours}) \\ \rightarrow T_0 - \Delta T &= T_0 \left(\frac{p_0}{p_0 + \Delta p_0} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \end{aligned}$$

Deuxième phase : on laisse le gaz du récipient se réchauffer jusqu'à la température ambiante, le volume restant évidemment constant, la pression augmente de Δp_1 :

$$V_0 \rightarrow V_0$$

$$T_0 - \Delta T \rightarrow T_0$$

$$p_0 \rightarrow p_0 + \Delta p_1$$

d'où

$$\begin{aligned} p_0 V_0 &= nR (T_0 - \Delta T) \\ (p_0 + \Delta p_1) V_0 &= nR T_0 \end{aligned} \quad \rightarrow 1 + \frac{\Delta p_1}{p_0} = \frac{T_0}{T_0 - \Delta T}$$

En tenant compte de la valeur de $T_0 - \Delta T$ obtenue par la première phase :

$$\begin{aligned} 1 + \frac{\Delta p_1}{p_0} &= \left(1 + \frac{\Delta p_0}{p_0} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \simeq 1 + \frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{\Delta p_0}{p_0} \\ \rightarrow \Delta p_1 &= \frac{\gamma-1}{\gamma} \Delta p_0 \end{aligned}$$

Des mesures des deux surpressions avant et après la manipulation, on peut donc déduire la valeur de γ :

$$\gamma = \frac{\Delta p_0}{\Delta p_0 - \Delta p_1} \rightarrow \gamma = \frac{10}{7,2} = 1,388$$

C'est l'expérience dite de Clément et Desormes.

Conseils de lecture du chapitre III :

Le premier principe de la Thermodynamique

Nous définissons dans ce chapitre deux fonctions particulièrement importantes :

- 1) L'énergie interne, U , d'un système : plus que sa valeur elle-même, il est important de pouvoir calculer sa variation lorsque le système considéré passe d'un état à un autre.

Comme l'énergie interne est une fonction d'état, cette variation ne dépend que des états initial et final et non du chemin suivi durant la transformation. Cela permet de calculer des variations d'énergie interne dans le cas de processus irréversibles pour lesquels quantité de chaleur ou travail échangés avec l'extérieur ne sont pas calculables ; on imagine alors une transformation réversible pour laquelle l'état initial du système et son état final sont les mêmes que dans le cas d'une transformation irréversible.

- 2) L'enthalpie, H , d'un système : comme l'énergie interne, il s'agit d'une fonction d'état ; comme elle permet d'exprimer facilement les quantités de chaleur échangées lors d'une transformation réversible effectuée à pression constante, ce qui est le cas dans de nombreuses expériences de laboratoire, on comprend que cette fonction d'état soit largement utilisée pour les calculs de chaleur de réaction,...

Après l'énoncé du premier principe (§ 3/1/2) nous étudions quelques conséquences de ce principe, en particulier dans le cas des détente de Joule (appelée également détente de Joule-Gay-Lussac) et de Joule-Kelvin (appelée également détente de Joule-Thomson) (§ 3/2/2). Le dernier paragraphe (§ 3/2/4) concernant le rendement d'une machine thermique sert d'introduction au chapitre suivant.

Parmi les exercices proposés les exercices 3/11 et 3/12 seront considérés comme hors-programme. Pour le prochain regroupement une attention particulière sera portée à l'exercice 3/5.



Solutions des exercices

3|1 Les parois étant isolantes, la transformation est adiabatique : $Q = 0$

Il n'y a pas d'échange de travail avec l'extérieur : $W = 0$

Premier principe : $\Delta U = Q + W = 0$

soit : $U_1^{(a)} + U_1^{(b)} = U_2$

où $U_1^{(a)}$ et $U_1^{(b)}$ sont respectivement les énergies internes du gaz contenu dans le 1^{er} et le 2^e compartiments dans l'état initial; U_2 est l'énergie interne du système dans l'état final.

$$U_1^{(a)} = 2 C_v T_1^{(a)} + 2 U_0 \quad (2 \text{ moles})$$

$$U_1^{(b)} = C_v T_1^{(b)} + U_0 \quad (1 \text{ mole})$$

$$U_2 = 3 C_v T_2 + 3 U_0$$

U_0 énergie interne molaire au zéro absolu.

$$\rightarrow 2 T_1^{(a)} + T_1^{(b)} = 3 T_2$$

$$T_2 = \frac{1}{3} (2 T_1^{(a)} + T_1^{(b)}) = 366,66 \text{ K}$$

Le volume final est égal au volume total initial, soit :

$$V_2 = V_1^{(a)} + V_1^{(b)} = \frac{2 R T_1^{(a)}}{p_1^{(a)}} + \frac{R T_1^{(b)}}{p_1^{(b)}} = 4,66 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 = 46,6 \text{ litres}$$

$$\rightarrow p_2 = \frac{3 R T_2}{V_2} = \frac{2 T_1^{(a)} + T_1^{(b)}}{\frac{2 T_1^{(a)}}{p_1^{(a)}} + \frac{T_1^{(b)}}{p_1^{(b)}}} = 1,96 \text{ atmosphères} = 1,96 \cdot 10^5 \text{ pascals}$$

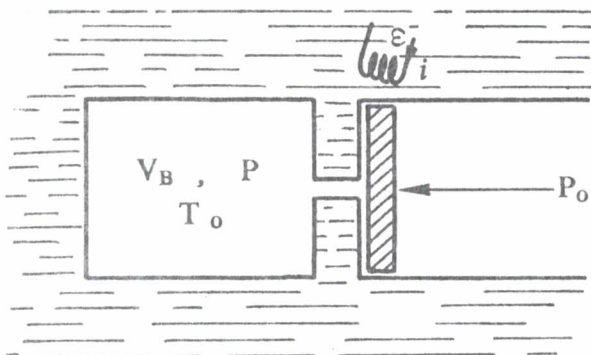
3|2 Si le gaz obéit à la loi de Joule :

$$\Delta U = m C_v \cdot \Delta T \quad (\text{avec } C_v \text{ constante})$$

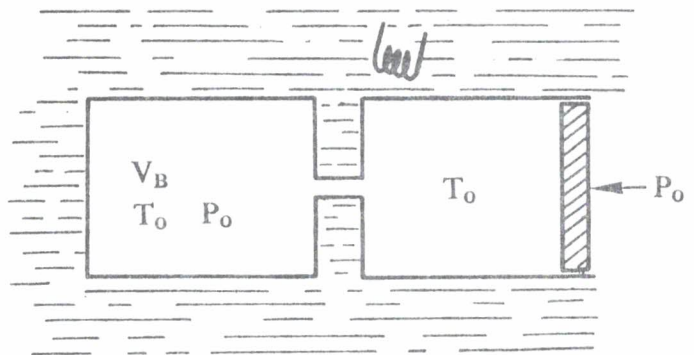
Par ailleurs : $\Delta U = W + Q = W$ puisque $Q = 0$

$$\rightarrow W = m C_v \cdot \Delta T = 18\,900 \text{ joules}$$

3|3



Etat initial



Etat final

PREMIER PRINCIPE DE THERMODYNAMIQUE

Volume initial total : V_B

Volume final total : nV_0

La détente s'effectue contre la pression extérieure p_0 , donc du travail W est fourni à l'extérieur tel que :

$$W = -p_0(nV_0 - V_B)$$

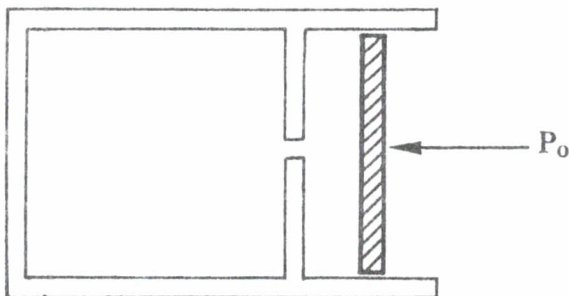
La chaleur fournie au système correspond à l'énergie électrique consommée dans le circuit pour maintenir la température constante :

$$Q = \varepsilon it$$

d'où la variation d'énergie interne :

$$\Delta U = \varepsilon it - p_0(nV_0 - V_B)$$

3/4



A la température ambiante T_0 , une mole de gaz occupe un volume V_0 sous la pression p_0 . Pour faire pénétrer cette mole dans le récipient, il faut déplacer le piston sous la pression p_0 de façon à faire varier le volume de V_0 , donc l'opération met en jeu le travail :

$$W = p_0 V_0 = RT_0$$

L'opération étant adiabatique, ce travail correspond à la variation d'énergie interne :

$$\Delta U = U_f - U_i = RT_0$$

Comme le gaz est parfait : $U_f - U_i = C_v(T_f - T_0)$

$$\rightarrow RT_0 = C_v(T_f - T_0)$$

$$\text{ou} \quad T_f = \frac{RT_0 + C_v T_0}{C_v} = \frac{C_p}{C_v} T_0 = \gamma T_0$$

Application numérique : $T_f = 1,4 \times 298 = 403 \text{ K}$

3/5 a) La transformation, étant lente, peut être supposée réversible; elle est de plus adiabatique :

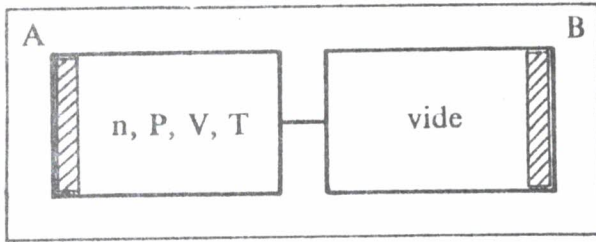
$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 (2 V_1)^{\gamma-1}$$

$$\rightarrow T_2 = T_1 \frac{1}{2^{\gamma-1}} = T_1 \cdot 2^{-0,67} = 0,63 T_1$$

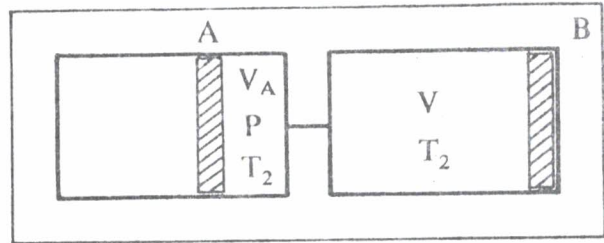
$$(\gamma = \frac{5}{3} = 1,67 \text{ pour un gaz parfait monoatomique})$$

PREMIER PRINCIPE DE THERMODYNAMIQUE

b) Le laminage de l'air dans la valve rend la transformation irréversible. Elle est adiabatique.



Etat initial



Etat final

Dans le cylindre A, il y a du travail fourni au système :

$$W = p(V - V_A)$$

cependant que le gaz passe d'une température T_1 à une température T_2 (les deux cylindres sont en contact thermique); d'où :

$$\Delta U = nC_v(T_2 - T_1) = W = p(V - V_A)$$

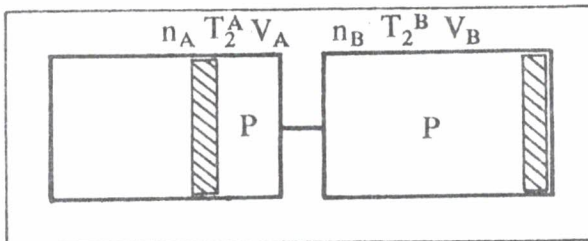
et $p(V + V_A) = nRT_2$ état final

On en tire :

$$2pV = n \{T_2(R + C_v) - C_v T_1\} = nC_p T_2 - nC_v T_1$$

ou $2nRT_1 = n(C_p T_2 - C_v T_1) \rightarrow T_2 = \frac{C_v + 2R}{C_p} T_1 = \frac{7}{5} T_1$

c) Même processus qu'en b) mais les cylindres étant isolés thermiquement l'un de l'autre, l'état final est différent.



On a encore : $\Delta U = W = p(V - V_A)$

mais $\Delta U = n_A C_v (T_2^A - T_1) + n_B C_v (T_2^B - T_1)$

avec $pV_A = n_A R T_2^A$

$$pV_B = n_B R T_2^B = pV = nRT_1$$

La partie du gaz qui reste dans le cylindre A, subit une transformation adiabatique à pression constante; donc l'enthalpie H reste constante.

$$\Delta H_A = 0 \rightarrow \Delta T_A = 0 \rightarrow T_2^A = T_1$$

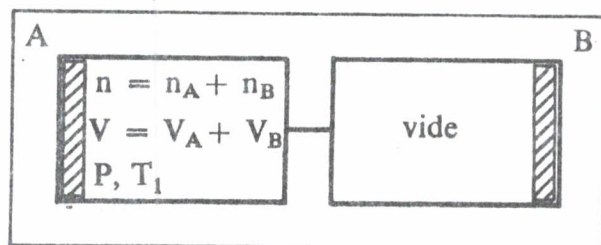
Par conséquent : $\Delta U = n_B C_v (T_2^B - T_1) = nRT - n_A R T_2^A$
 $= RT(n - n_A) = n_B R T_1$

$$\rightarrow T_2^B = \frac{R + C_v}{C_v} T_1 = \gamma T_1 = \frac{5}{3} T_1$$

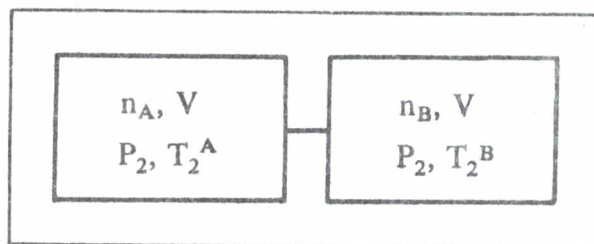
PREMIER PRINCIPE DE THERMODYNAMIQUE

d) C'est une détente de Joule : $T_2 = T_1$

e)



Etat initial



Etat final

On peut imaginer que dans l'état initial, le volume total est la somme d'un volume V_A occupé par les n_A moles qui resteront en A après la transformation et d'un volume V_B occupé par les n_B moles qui passeront dans le cylindre B.

Au total, il n'y a ni échange de chaleur, ni échange de travail avec l'extérieur :

$$\begin{aligned} Q &= 0 \\ W &= 0 \end{aligned} \rightarrow \Delta U = 0$$

$$\begin{aligned} \text{d'où} \quad nC_v T_1 &= n_A C_v T_2^A + n_B C_v T_2^B \\ nT_1 &= n_A T_2^A + n_B T_2^B \end{aligned} \quad (1)$$

$$\text{par ailleurs} \quad n_A T_A = n_B T_B = \frac{p_2 V}{R} \quad \text{état final} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \text{et} \quad pV &= nRT_1 \\ \left\{ \begin{array}{l} pV_A = n_A RT_1 \rightarrow \frac{V_A}{n_A} = \frac{V_B}{n_B} = \frac{V}{n} \\ pV_B = n_B RT_1 \quad \text{état initial} \end{array} \right. \end{aligned} \quad (3)$$

Les n_A moles qui restent dans le cylindre A ne sont pas laminées dans la valve et leur détente lente peut être considérée comme réversible; elle est de plus adiabatique :

$$T_1 V_A^{\gamma-1} = T_2^A V^{\gamma-1} \quad (4)$$

La résolution du système (1), (2), (3), (4) conduit aux valeurs de T_2^A et T_2^B , soit :

$$T_2^A = \frac{T_1}{\frac{\gamma-1}{2\gamma}} ; \quad T_2^B = \frac{T_1}{2 - \frac{\gamma-1}{2\gamma}}$$

$$\begin{aligned} 3|6 \quad dH &= \delta Q + Vdp \quad \text{si } p = \text{cte} \rightarrow dH = \delta Q \\ \Delta H &= Q \end{aligned}$$

On peut donc écrire :

$$\text{Enthalpie (H}_2\text{)} + \text{Enthalpie} \left(\frac{1}{2} \text{O}_2 \right) = \text{Enthalpie (H}_2\text{O)} + Q$$

$$\text{à } 25^\circ \text{C} \quad H_1(\text{H}_2) + H_1 \left(\frac{1}{2} \text{O}_2 \right) = H_1(\text{H}_2\text{O}) + Q_1$$

$$\text{à } 90^\circ \text{C} \quad H_2(\text{H}_2) + H_2 \left(\frac{1}{2} \text{O}_2 \right) = H_2(\text{H}_2\text{O}) + Q_2$$

$$\rightarrow Q_2 - Q_1 = \Delta H(\text{H}_2) + \Delta H \left(\frac{1}{2} \text{O}_2 \right) - \Delta H(\text{H}_2\text{O})$$

PREMIER PRINCIPE DE THERMODYNAMIQUE

En considérant l'oxygène et l'hydrogène comme des gaz parfaits diatomiques :

$$\Delta H(H_2) = C_p \cdot \Delta T = \frac{7}{2} R \cdot \Delta T$$

$$\Delta H\left(\frac{1}{2} O_2\right) = \frac{1}{2} C_p \cdot \Delta T = \frac{1}{2} \frac{7}{2} R \cdot \Delta T$$

$\Delta H(H_2O)$ correspond à la chaleur fournie à 18 grammes d'eau pour passer de 25 à 90 °C (chaleur spécifique de l'eau : $1 \text{ cal} \cdot g^{-1} = 4,18 \text{ J} \cdot g^{-1}$)

$$\rightarrow \Delta H(H_2O) = 4,18 \text{ m} \cdot \Delta T$$

soit
$$Q_2 = Q_1 + \left(\frac{3}{2} C_p - 4,18 \text{ m}\right) \cdot \Delta T$$

ou
$$Q_2 = 283\,000 + \left(\frac{3 \times 7 \times 8,32}{2 \times 2} - 4,18 \times 18\right) 65 \text{ joules}$$

$$Q_2 = 280\,949 \text{ joules}$$

3|7 L'opération de détente à travers la tuyère équivaut au passage d'un gaz d'un récipient dans un autre de telle sorte que :

$$p_1, V_1 \rightarrow p_2, V_2$$

Dans le premier récipient, le travail s'effectue sous pression constante p_1 et le volume varie de V_1 à 0; le système y reçoit le travail W_1 :

$$W_1 = p_1 V_1$$

Dans le second récipient, le déplacement s'effectue contre la pression constante p_2 et le volume varie de 0 à V_2 ; le système y cède le travail W_2 :

$$W_2 = -p_2 V_2$$

En même temps, le gaz acquiert une énergie cinétique :

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2 \quad (m : \text{masse} \\ v : \text{vitesse})$$

L'énergie interne du gaz varie donc de :

$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2 - \frac{1}{2} m v^2$$

ou
$$\frac{1}{2} m v^2 = (U_1 + p_1 V_1) - (U_2 + p_2 V_2)$$

$$= H_1 - H_2$$

$$\rightarrow v = \sqrt{2 m (H_1 - H_2)}$$

Application numérique : $v = 1.240 \text{ m} \cdot s^{-1}$

3|8 L'énergie interne par unité de masse de l'atmosphère de la pièce peut s'écrire :

$$U = C_v T \quad (\text{par mole})$$

en assimilant l'air à un gaz parfait.

PREMIER PRINCIPE DE THERMODYNAMIQUE

L'énergie interne par unité de volume est alors :

$$u = \rho \frac{C_v T}{M}$$

ρ masse spécifique, ou masse par unité de volume

$$PV = RT \rightarrow \frac{pM}{\rho} = RT$$

ou $\rho = \frac{pM}{RT}$ M masse molaire

d'où : $u = \frac{pC_v}{R}$

L'énergie interne par unité de volume, donc l'énergie interne de la pièce qui a un volume constant, ne dépend que de la pression; celle-ci est constante puisqu'en équilibre avec la pression extérieure. L'énergie interne ne varie pas : l'augmentation de l'agitation moyenne est compensée par une diminution de la densité numérique.

3/9 Pour une mole, l'énergie propre se compose de la partie cinétique d'agitation qui doit s'exprimer comme pour un gaz parfait soit, dans le cas d'un gaz monoatomique :

$$U_{cl} = \frac{3}{2} RT$$

et de la partie potentielle qui découle des interactions; si l'attraction des molécules est en A/V^2 , on a :

$$U_{pot} = -\frac{A}{V}$$

On peut donc écrire l'énergie interne par mole :

$$U = \frac{3}{2} RT - \frac{A}{V} + U_0$$

où U_0 est une constante qui dépend de l'énergie du système au zéro absolu.

On en déduit :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R$$

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right]$$

$$= R \frac{p + \frac{A}{V^2}}{p + \frac{A}{V^2} - \frac{2A}{V^3} (V-b)}$$

$$\rightarrow C_p = \frac{3R}{2} + R \frac{p + \frac{A}{V^2}}{p + \frac{A}{V^2} - \frac{2A}{V^3} (V-b)}$$

et
$$h = -(C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = \frac{-RT}{p + \frac{A}{V^2} - \frac{2A}{V^3} (V-b)}$$

$$\ell = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right) = p + \frac{A}{V^2}$$

$$\lambda = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = \frac{3}{2} (V - b)$$

$$\begin{aligned} \mu = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p &= \frac{3}{2} \left\{ \left(p + \frac{A}{V^2} \right) - \frac{2A}{V^3} (V - b) \right\} + p + \frac{A}{V^2} \\ &= \frac{5}{2} \left(p + \frac{A}{V^2} \right) - \frac{3A}{V^3} (V - b) \end{aligned}$$

La détente de Joule se fait ici encore de façon adiabatique ($Q = 0$) et sans échange de travail avec l'extérieur ($W = 0$); l'énergie interne reste donc constante au cours de la transformation :

$$\Delta U = 0$$

$$\rightarrow \frac{3}{2} R \cdot \Delta T + \frac{A}{V_1 V_2} \cdot \Delta V = 0$$

avec :

$$\Delta T = T_2 - T_1$$

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

$$\rightarrow \Delta T = - \frac{2A}{3R V_1 V_2} (V_2 - V_1)$$

Il y a un abaissement de température. La pression finale découle alors de l'équation d'état.

3|10

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{T^2} \rightarrow \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial p} = - \frac{R}{p^2}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - T f(p) \rightarrow \frac{\partial^2 V}{\partial p \partial T} = - f(p)$$

$$\Rightarrow f(p) = \frac{R}{p^2}$$

et

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \\ &= \left(\frac{R}{p} + \frac{a}{T^2} \right) dT - T \cdot \frac{R}{p^2} dp \end{aligned}$$

$$\Rightarrow V = \frac{RT}{p} - \frac{a}{T} + \text{cte}$$

La constante est nulle, car pour les faibles pressions, on doit retrouver l'équation des gaz parfaits ; donc :

$$pV = RT - \frac{ap}{T}$$

Energie interne :

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right\}$$

PREMIER PRINCIPE DE THERMODYNAMIQUE

$$\rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{C_p - C_v}{\frac{R}{p} + \frac{a}{T^2}} - p$$

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

d'où :

$$dU = \left(\frac{C_p - C_v}{\frac{R}{p} + \frac{a}{T^2}} - p \right) dV + C_v dT$$

3|11 L'énergie d'un oscillateur harmonique est quantifiée et vaut :

$$E = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu$$

où n est un entier, ν la fréquence de l'oscillateur.

Ici : $E_1 = \left(n_1 + \frac{1}{2} \right) h\nu_1$

$$E_2 = \left(n_2 + \frac{1}{2} \right) h\nu_2$$

$$E_3 = \left(n_3 + \frac{1}{2} \right) h\nu_3$$

Pour $T = 0$: $n_1 = n_2 = n_3 = 0$

$$\rightarrow U_0 = \frac{1}{2} h\nu_1 + \frac{1}{2} h\nu_2 + \frac{1}{2} h\nu_3$$

La population des différents niveaux dépend de la température, si bien que l'on peut écrire l'énergie interne du système à la température T .

$$U_T = n_1(T) h\nu_1 + n_2(T) h\nu_2 + n_3(T) h\nu_3 + U_0$$

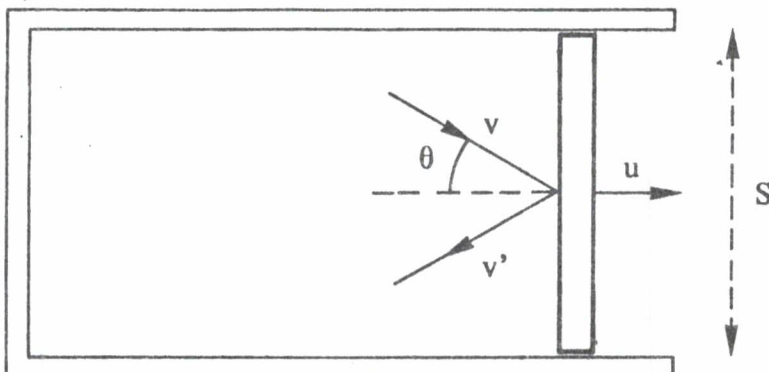
L'énergie d'agitation thermique vaut donc :

$$U_T - U_0 = n_1(T) h\nu_1 + n_2(T) h\nu_2 + n_3(T) h\nu_3$$

et l'énergie à fournir pour élever la température de 1° :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = h \left\{ \frac{\partial n_1}{\partial T} \nu_1 + \frac{\partial n_2}{\partial T} \nu_2 + \frac{\partial n_3}{\partial T} \nu_3 \right\}$$

3|12



PREMIER PRINCIPE DE THERMODYNAMIQUE

Soient $\vec{v}$ et $\vec{v}'$, u et u' respectivement les vitesses avant et après le choc d'une molécule et du piston.

L'énergie cinétique totale et la quantité de mouvement totale se conservent, soit :

$$\frac{1}{2} m v'^2 + \frac{1}{2} M u'^2 = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{1}{2} M u^2$$

$$Mu - mv'_x = Mu + mv_x$$

en désignant par v'_x et v_x les projections de $\vec{v}$ et $\vec{v}'$ sur $\vec{u}$. On en déduit :

$$\begin{cases} m(v'_x - v_x)(v'_x + v_x) = -M(u' - u)(u' + u) \\ m(v'_x + v_x) = M(u' - u) \end{cases}$$

$$\rightarrow v'_x - v_x = -(u' + u) \sim -2u$$

$$v'_x = v_x - 2u$$

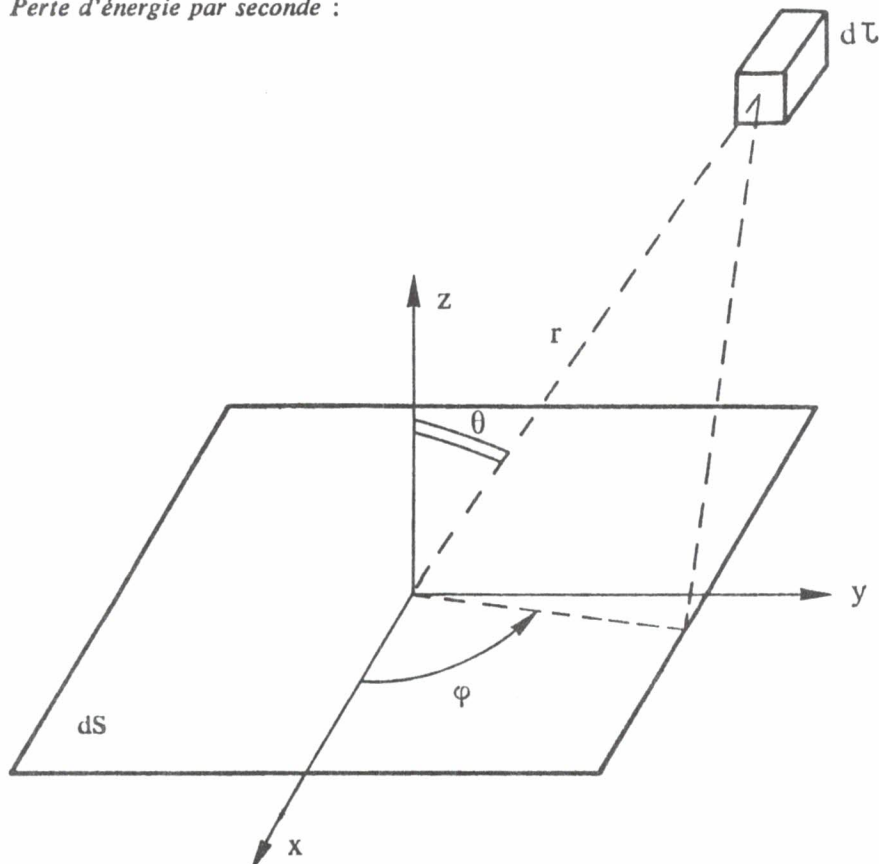
Chaque molécule perd l'énergie cinétique δe_c telle que :

$$\delta e_c = \frac{1}{2} m (v'^2 - v^2) = \frac{1}{2} m (v'_x - v_x)(v_x + v'_x)$$

$$= \frac{1}{2} m (v_x - v_x - 2u)(2v_x - 2u)$$

$$\rightarrow \delta e_c \simeq 2mu v \cos \theta \quad \text{car } u \ll v$$

Perte d'énergie par seconde :



PREMIER PRINCIPE DE THERMODYNAMIQUE

Si n est la densité numérique du gaz, un volume $d\tau$ contient :

$$nd\tau \text{ molécules}$$

Si $f(v) dv$ représente la probabilité pour qu'une molécule ait une vitesse de module comprise entre v et $v + dv$, dans ce volume $d\tau$, il y en a :

$$nf(v) \cdot dv \cdot d\tau$$

qui ont cette propriété. Parmi celles-ci, un certain nombre ont leur vitesse orientée dans la direction θ , soit :

$$nf(v) \cdot dv \cdot d\tau \cdot \frac{d\Omega}{4\pi} = nf(v) \cdot dv \cdot d\tau \cdot \frac{dS \cos \theta}{4\pi r^2}$$

en admettant une isotropie de distribution des vitesses et où $d\Omega$ désigne l'angle solide sous lequel on voit l'élément de surface dS du piston depuis $d\tau$. Si ces molécules frappent le piston, cela correspond à une variation d'énergie cinétique telle que :

$$-2m \cdot u \cdot v \cdot \cos \theta \times n \cdot f(v) \cdot dv \cdot d\tau \cdot \frac{dS \cos \theta}{4\pi r^2}$$

Le nombre de chocs pendant le temps dt , correspondant à des molécules de vitesse v fait intervenir des distances r au plus égales à vdt dans des directions telles que $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ et $0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{2}$; soit une variation d'énergie cinétique

$$\begin{aligned} & -2m \cdot u \cdot n \cdot v \cdot f(v) \cdot dv \cdot dS \times \frac{1}{4\pi} \int_0^{vdt} dr \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \\ & = -\frac{1}{3} m \cdot u \cdot n \cdot v^3 \cdot f(v) \cdot dv \cdot dS \cdot dt \end{aligned}$$

On obtient enfin la variation globale d'énergie en intégrant sur la surface du piston et dans le domaine des vitesses

$$\begin{aligned} dU &= -\frac{1}{3} m \cdot u \cdot n \cdot S \cdot dt \cdot \int_0^\infty v^3 \cdot f(v) \cdot dv \\ &= -\frac{1}{3} m \cdot u \cdot dt \cdot S \cdot n \langle v^2 \rangle \end{aligned}$$

$Sudt = dV$ représente la variation de volume

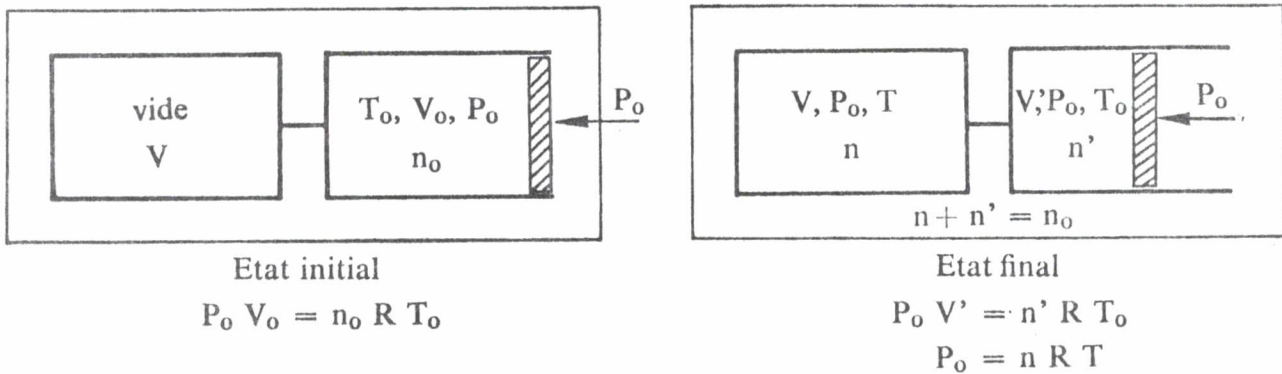
$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m} \quad \text{et} \quad nkT = p \text{ la pression}$$

$$\rightarrow dU = -pdV$$

On retrouve bien une variation d'énergie interne égale au travail dans le cas d'une transformation adiabatique.

3|13

Thermodynamiquement, la transformation est équivalente à la suivante : n_0 moles d'air sont dans un cylindre fermé par un piston mobile, dans l'état défini par T_0 , V_0 , p_0 ; le déplacement du piston, sous la pression constante p_0 , force le passage de n moles dans le capillaire vers le cylindre de gauche qui se remplit peu à peu jusqu'à la pression p_0 .



Dans cette opération :

$$Q' = 0 \quad (\text{par hypothèse})$$

$$W = p_0 (V' - V_0)$$

$$\rightarrow \Delta U = -p_0 (V' - V_0) = n C_v (T - T_0)$$

d'où, compte tenu des équations d'état :

$$-n' R T_0 + n_0 R T_0 = n C_v (T - T_0)$$

$$\rightarrow T - T_0 = \frac{2}{5} T_0$$

ou
$$T = \frac{7}{5} T_0 = \gamma T_0 = 420 \text{ K}$$

Le travail échangé, égal à la variation d'énergie interne, vaut donc :

$$W = n C_v (T - T_0)$$

$$= \frac{p_0 V}{R T} C_v \frac{2}{5} T_0$$

$$W = \frac{5}{7} p_0 V = \frac{p_0 V}{\gamma} = 715 \text{ joules}$$

Si le contact thermique est rétabli avec l'extérieur, la température redevient égale à T_0 et l'énergie interne reprend la même valeur; le gaz cède donc à l'extérieur la quantité de chaleur Q telle que :

$$Q = -W = -\frac{p_0 V}{\gamma} = -715 \text{ joules}$$

3|14 Equilibre à l'état initial : $p_0 V_0 = R T_0$

Equilibre à l'état final : $p_A V_A = R T_A$

$$p_B V_B = R T_B$$

$$p_C V_C = R T_C$$

avec $V_A + V_B + V_C = 3 V_0$

A l'état final, les pistons 1 et 2 sont immobilisés; donc la force appliquée de part et d'autre est la même :

$$p_A = p_B = p_C = p$$

PREMIER PRINCIPE DE THERMODYNAMIQUE

Par ailleurs, les compressions en B et C sont adiabatiques :

$$\rightarrow \frac{T_0^\gamma}{p_0^{\gamma-1}} = \frac{T_B^\gamma}{p_B^{\gamma-1}} = \frac{T_C^\gamma}{p_C^{\gamma-1}}$$

comme $p_B = p_C = p \rightarrow T_B = T_C = T$

et $T = T_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$

Compte tenu de ces premiers résultats, les équations d'équilibre des états initial et final s'écrivent :

$$\begin{aligned} p_0 V_0 &= RT_0 \\ p V_A &= RT_A \\ p V &= RT \text{ avec } V_A + 2 V = 3 V_0 \\ p V_A &= RT_A \rightarrow p (3 V_0 - 2 V) = RT_A \\ p \left(\frac{3 RT_0}{p_0} - 2 \frac{RT}{p} \right) &= RT_A \\ 3 T_0 \frac{p}{p_0} - 2 T_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} &= T_A \end{aligned} \quad (1)$$

De plus, la variation totale d'énergie interne est égale à la quantité de chaleur fournie en A (seul apport extérieur d'énergie)

$$\begin{aligned} \rightarrow \Delta U &= C_v (T_A + 2T - 3T_0) = Q \\ \frac{3R}{2} \left\{ T_A + 2 T_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 3 T_0 \right\} &= Q \end{aligned} \quad (2)$$

en éliminant $T_A + 2 T_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$ entre (1) et (2), on obtient :

$$\frac{p}{p_0} = \frac{2 Q}{9 R T_0} + 1 = 1 + \frac{Q}{3 C_v T_0}$$

$$\rightarrow p_A = p_B = p_C = p_0 \left(\frac{2 Q}{9 R T_0} + 1 \right)$$

d'où $T = T_B = T_C = T_0 \left(\frac{2 Q}{9 R T_0} + 1 \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$

$$T_A = 3 T_0 \left(\frac{2 Q}{9 R T_0} + 1 \right) - 2 T_0 \left(\frac{2 Q}{9 R T_0} + 1 \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Application numérique :

$$p_A = p_B = p_C = 1,15 \text{ atmosphères}$$

$$T_B = T_C = 318 \text{ K}$$

$$T_A = 399 \text{ K}$$

3|15 Pour un gaz parfait monoatomique :

$$U = \frac{3}{2} pV + U_0$$

Pendant la détente où $p = p_0 \cdot \left(\frac{V_0}{V}\right)^{1,2}$

$$\rightarrow U = \frac{3}{2} p_0 \frac{V_0^{1,2}}{V^{0,2}} + U_0$$

Lorsque le volume initial est doublé l'énergie interne varie donc de :

$$\Delta U = \frac{3}{2} p_0 V_0^{1,2} \left\{ \frac{1}{(2 V_0)^{0,2}} - \frac{1}{(V_0)^{0,2}} \right\}$$

$$\rightarrow \Delta U = \frac{3}{2} p_0 V_0 \left(\frac{1}{2^{0,2}} - 1 \right)$$

Comme pression et volume sont définis à chaque instant de la détente, c'est que la détente est réversible; on peut donc calculer le travail à partir des coordonnées thermodynamiques du système :

$$W = - \int_{V_0}^{2V_0} p dV = - p_0 \int_{V_0}^{2V_0} V_0^{1,2} \frac{dV}{V^{1,2}}$$

$$\rightarrow W = \frac{-p_0 V_0^{1,2}}{-0,2} \times \left(\frac{1}{(2 V_0)^{0,2}} - \frac{1}{V_0^{0,2}} \right)$$

$$W = \frac{p_0 V_0}{0,2} \left(\frac{1}{2^{0,2}} - 1 \right) = 5 p_0 V_0 \left(\frac{1}{2^{0,2}} - 1 \right)$$

On en déduit la chaleur échangée grâce au premier principe

$$Q = \Delta U - W = p_0 V_0 \left(\frac{3}{2} - 5 \right) \left(\frac{1}{2^{0,2}} - 1 \right)$$

$$Q = -\frac{7}{2} p_0 V_0 \left(\frac{1}{2^{0,2}} - 1 \right)$$

Application numérique :

$$\Delta U = \frac{3}{2} \times 10^5 \times 1 \times -0,13 = -1,95 \cdot 10^5 \text{ joules}$$

$$W = 5 \times 10^5 \times 1 \times -0,13 = -6,50 \cdot 10^5 \text{ joules}$$

$$Q = -\frac{7}{2} \times 10^5 \times 1 \times -0,13 = +4,55 \cdot 10^5 \text{ joules}$$

Conseils de lecture du chapitre IV :

Le second principe de la Thermodynamique

Comme l'indiquait la remarque finale du chapitre précédent, le premier principe ne peut expliquer le sens des échanges de travail et de chaleur entre un système et l'extérieur. C'est pourquoi, à partir d'observations expérimentales nous introduirons le second principe de la thermodynamique (§ 4/1).

Déjà entrevue dans les chapitres précédents, la différence entre processus réversibles et irréversibles sera essentielle.

De ce principe découlera la définition d'une nouvelle fonction d'état, l'entropie S d'un système (§ 4/3) ; nous calculerons la variation de cette fonction d'état dans quelques transformations particulières.

Certaines applications étudiées sont d'un intérêt technologique évident : moteurs, réfrigérateurs, pompes à chaleur,...

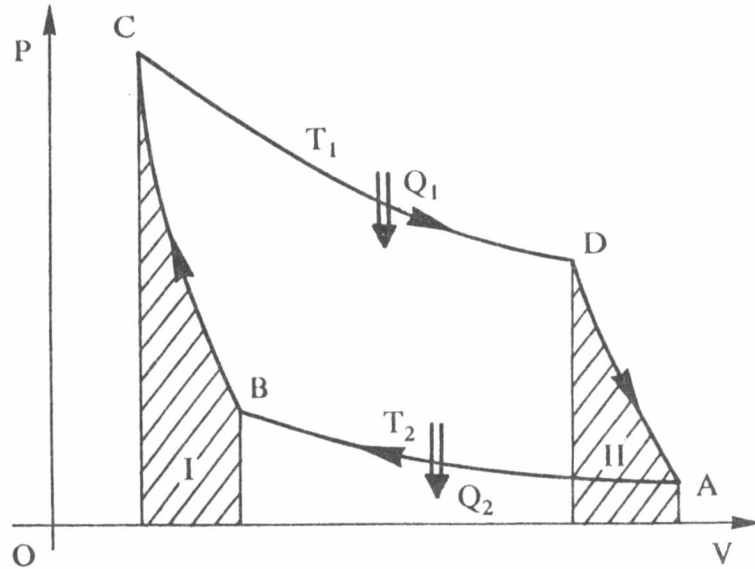
L'interprétation microscopique du second principe et la définition statistique de l'entropie (§ 4/4) sont introduites en fin de chapitre ; elles seront considérées comme des suppléments au cours lui-même. La lecture de ce paragraphe permet cependant d'aborder les notions de thermodynamique statistique, essentielles en physique moderne.

Pour les exercices proposés, les exercices 4/11 et 4/12 seront considérés comme hors-programme. Pour le prochain regroupement une attention particulière sera portée aux exercices 4/2 et 4/8.



Solutions des exercices

4/1



a) • AB, CD isothermes réversibles du gaz parfait, donc :

$$\delta W + \delta Q = 0$$

et $\delta W = -pdV$

d'où $Q_1 = -W_1 = RT_1 \text{ Log } \frac{V_D}{V_C} > 0$

$$Q_2 = -W_2 = RT_2 \text{ Log } \frac{V_B}{V_A} < 0$$

• DA adiabatique réversible

$$Q = 0$$

$$\delta W = -pdV = -p_A V_A^\gamma \frac{dV}{V^\gamma}$$

d'où
$$\begin{cases} W_{DA} = \frac{RT_2}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_A}{V_D} \right)^{\gamma-1} \right] < 0 \\ W_{BC} = -\frac{RT_2}{\gamma - 1} \left[1 - \left(\frac{V_B}{V_C} \right)^{\gamma-1} \right] > 0 \end{cases}$$

Or, AD et BC étant adiabatiques :

$$\begin{cases} T_1 V_D^{\gamma-1} = T_2 V_A^{\gamma-1} \\ T_1 V_C^{\gamma-1} = T_2 V_B^{\gamma-1} \end{cases} \Rightarrow \frac{V_A}{V_D} = \frac{V_B}{V_C} \Rightarrow W_{DA} + W_{BC} = 0$$

Les travaux le long des adiabatiques s'annulent (les aires hachurées sur la figure sont égales).

b) *Entropie*. Le long de l'isotherme CD , le système reçoit la quantité de chaleur Q_1 , à la température T_1 ; l'entropie du fluide augmente donc de :

$$\Delta S_1 = \frac{Q_1}{T_1} = R \text{ Log } \frac{V_D}{V_C} > 0$$

SECOND PRINCIPE

De même, le long de AB :

$$\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2} = R \log \frac{V_B}{V_A} < 0$$

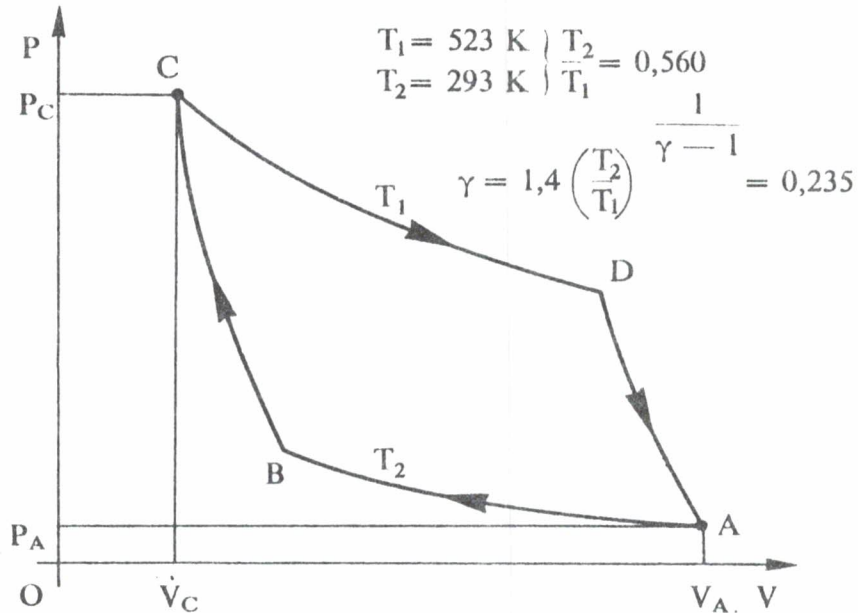
Comme

$$\frac{V_A}{V_D} = \frac{V_B}{V_C}, \text{ il s'ensuit qu'au cours d'un cycle :}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$$

ce qui est normal puisque le fluide est revenu à son état initial.

4/2



a) Calcul de V_A :

$$\left. \begin{array}{l} p_A V_A = nRT_2 \\ p_C V_C = nRT_1 \end{array} \right\} \Rightarrow V_A = 5,6 \text{ l}$$

Coordonnées du point D :

$$\begin{aligned} T_1 V_D^{\gamma-1} &= T_2 V_A^{\gamma-1} \\ \left\{ \begin{array}{l} V_D = V_A \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = 1,315 \text{ l} \\ p_D = 7,6 \text{ at} \end{array} \right. \end{aligned}$$

Coordonnées du point B :

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{V_D}{V_C} \text{ d'où } \left\{ \begin{array}{l} V_B = 4,26 \text{ l} \\ p_B = 1,315 \text{ at} \end{array} \right.$$

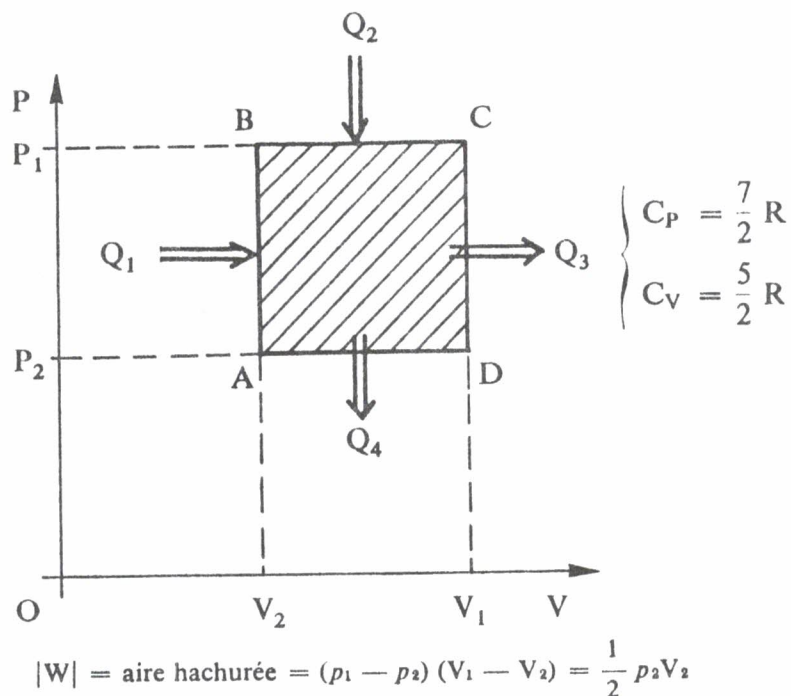
b)

$$Q_1 = nRT_1 \log \frac{V_D}{V_C} = p_C V_C \log \frac{V_D}{V_C}$$

$$|Q_2| = nRT_2 \log \frac{V_A}{V_B} = p_A V_A \log \frac{V_A}{V_B} = p_A V_A \log \frac{V_D}{V_C}$$

$$Q_1 = 2,74 \cdot 10^2 \text{ J} ; |Q_2| = 1,53 \cdot 10^2 \text{ J} ; |W| = 1,21 \cdot 10^2 \text{ J} ; \rho = 0,44$$

4|3



Chaleur fournie au système :

$$Q = Q_1 + Q_2$$

avec

$$Q_1 = C_v (T_B - T_A) = \frac{C_v}{R} (p_B V_B - p_A V_A) = \frac{5}{2} p_2 V_2$$

$$Q_2 = C_p (T_C - T_B) = \frac{C_p}{R} (p_C V_C - p_B V_B) = \frac{7}{2} p_2 V_2$$

d'où

$$Q = 6 p_2 V_2$$

Rendement :

$$\rho = \frac{|W|}{Q} = \frac{1}{12} !$$

b) Rendement du cycle de Carnot fonctionnant entre les températures T_1 et T_2 :

$$\rho_C = 1 - \frac{T_2}{T_1} = 1 - \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = \frac{2}{3}$$

$$\frac{\rho}{\rho_C} = \frac{1/12}{2/3} = \frac{1}{8} !$$

Le cycle de Carnot aurait un rendement 8 fois plus grand.

4|4

a)

$$Q_1 = n C_v (T_B - T_A)$$

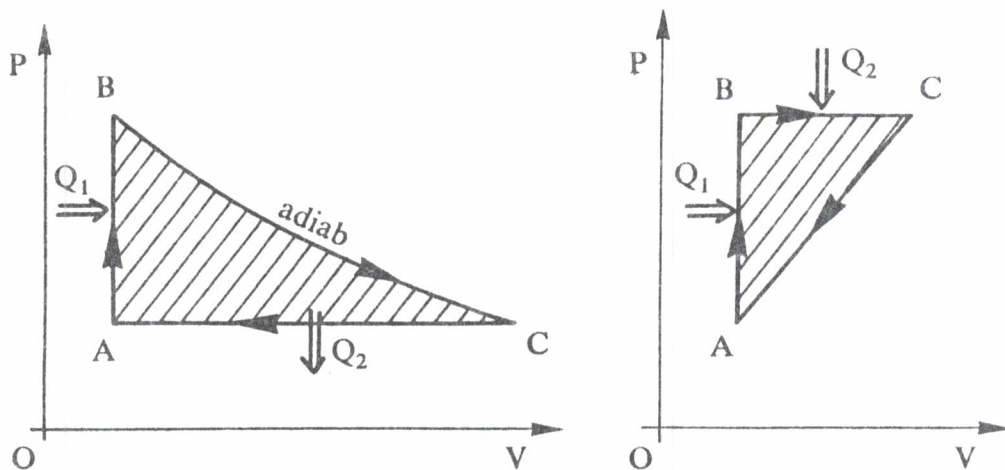
$$|Q_2| = n C_p (T_C - T_A)$$

$$|W| = Q_1 - |Q_2|$$

d'où

$$\rho = \frac{|W|}{Q_1} = 1 - \gamma \frac{T_C/T_A - 1}{T_B/T_A - 1}$$

$\frac{T_B}{T_A}$ étant connu, il faut déterminer T_C en fonction de T_A .



Or
$$\frac{T_C}{T_A} = \frac{V_C}{V_A} ; \quad \frac{p_B}{p_A} = \frac{T_B}{T_A} ; \quad p_C V_C^\gamma = p_B V_B^\gamma$$

d'où :
$$V_C^\gamma = \frac{p_B}{p_A} V_A^\gamma = \frac{T_B}{T_A} V_A^\gamma$$

et
$$\frac{T_C}{T_A} = \frac{V_C}{V_A} = \left(\frac{T_B}{T_A} \right)^{1/\gamma}$$

Le rendement du cycle est donc :

$$\rho = 1 - \gamma \frac{(T_B/T_A)^{1/\gamma} - 1}{(T_B/T_A) - 1}$$

AN :
$$\gamma = 1,4 ; \quad \frac{T_B}{T_A} = 2 ; \quad \rho = 0,103$$

b) Ici on peut calculer directement le travail (aire du cycle) :

$$|W| = \frac{1}{2} (p_B - p_A) (V_C - V_A)$$

Le système reçoit les quantités de chaleur Q_1 et Q_2 :

$$Q_1 = nC_V (T_B - T_A)$$

$$Q_2 = nC_P (T_C - T_B)$$

d'où :

$$\rho = \frac{|W|}{Q_1 + Q_2} = \frac{1}{2} \frac{(p_B - p_A) (V_C - V_A)}{nC_V T_B \left[\left(1 - \frac{T_B}{T_A} \right) + \gamma \left(\frac{T_C}{T_B} - 1 \right) \right]}$$

or
$$\frac{T_C}{T_B} = \frac{V_C}{V_A} \quad \text{puisque } V_B = V_A$$

Le numérateur s'écrit donc :

$$N = p_B V_A \left(1 - \frac{p_A}{p_B} \right) \left(\frac{V_C}{V_A} - 1 \right) = nRT_B \left(1 - \frac{T_A}{T_B} \right) \left(\frac{V_C}{V_A} - 1 \right)$$

d'où
$$\rho = \frac{R}{2 C_V} \frac{(1 - T_A/T_B) (V_C/V_A - 1)}{(1 - T_A/T_B) + \gamma (V_C/V_A - 1)}$$

A.N. $C_V = \frac{5}{2} R$; $\frac{T_A}{T_B} = 0,5$; $\frac{V_C}{V_A} = 2$; $\rho = 0,053$

4|5 Le rendement de Carnot d'une machine idéale fonctionnant entre 800 K et 200 K est :

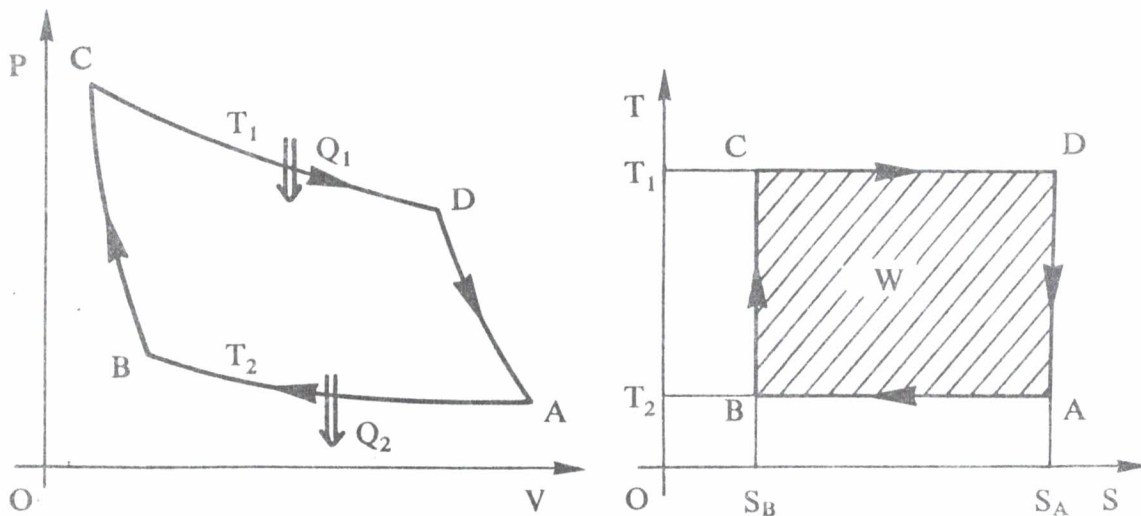
$$\rho = 1 - \frac{200}{800} = 0,75$$

Or le rendement de la machine proposée par la Société serait :

$$\rho = \frac{P}{P_1} = \frac{20}{25} = 0,8 !!$$

Les ingénieurs de cette société ont dû se tromper dans leurs calculs !

4|6



De A à B, le fluide perd $|Q_2|$ à température constante. Son entropie diminue de $\frac{|Q_2|}{T_2}$; de B à C, l'entropie reste constante.

De C à D, le fluide reçoit Q_1 à température T_1 ; son entropie augmente de $\frac{Q_1}{T_1}$; de D à A, l'entropie reste constante.

$$|W| = \text{aire hachurée}$$

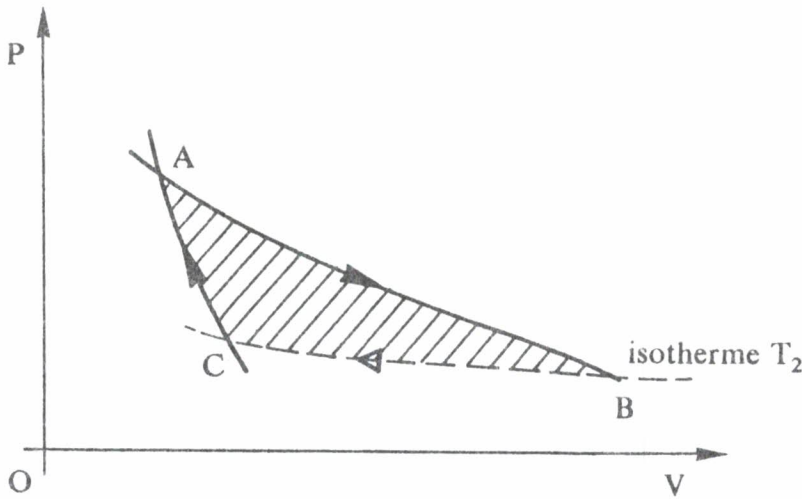
$$Q_1 = \text{aire } (S_B C D S_A)$$

$$|Q_2| = \text{aire } (S_B A S_A)$$

$$\text{Rendement} \quad \rho = \frac{|W|}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

4|7

Supposons que deux adiabatiques réversibles se coupent en A. Coupons ces deux adiabatiques par l'isotherme T_2 . Nous pouvons faire un cycle tel que ABC, au cours duquel le fluide fournirait du travail au milieu extérieur, en échangeant de la chaleur



avec la seule source à température T_2 , ce qui est interdit par le second principe. Remarquons que le cycle que nous avons tracé contredit même le premier principe, puisque, pour faire évoluer le fluide de B à C, il faut en extraire de la chaleur. Cette machine délivrerait donc du travail et de la chaleur !

4|8 a) Quand on met en contact le corps A (1 kg d'eau) avec le grand réservoir, la température T_2 de celui-ci ne varie pas. Sa variation d'entropie est donc :

$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_2} < 0, \text{ si } Q \text{ est la chaleur cédée par A :}$$

$$Q = C (T_2 - T_0) = C \Delta T$$

Quand la température de A augmente de dT , son entropie augmente de :

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

La variation totale d'entropie du corps A est donc :

$$\Delta S_0 = C \operatorname{Log} \frac{T_2}{T_0} = -C \operatorname{Log} \frac{T_0}{T_2} = -C \operatorname{Log} \left(1 - \frac{\Delta T}{T_2} \right) > 0$$

La variation d'entropie d'Univers dans la transformation est donc :

$$\Delta S = \Delta S_0 + \Delta S_1 = -C \left[\frac{\Delta T}{T_2} + \operatorname{Log} \left(1 - \frac{\Delta T}{T_2} \right) \right]$$

On remarque que si ΔT est très faible :

$$\operatorname{Log} \left(1 - \frac{\Delta T}{T_2} \right) \sim -\frac{\Delta T}{T_2} \text{ et } \Delta S = 0$$

ce qui est normal car le processus peut alors être considéré comme réversible.

Par contre si $\frac{\Delta T}{T_2}$ est fini (< 1), on peut développer le Log :

$$\frac{\Delta T}{T_2} + \operatorname{Log} \left(1 - \frac{\Delta T}{T_2} \right) = -\frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T}{T_2} \right)^2 - \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta T}{T_2} \right)^3 \dots$$

ce qui montre clairement que ΔS est positive, comme dans tout processus irréversible.

SECOND PRINCIPE

b) Dans le cas où on met A successivement en contact avec les deux réservoirs T_1 et T_2 , la variation d'entropie d'Univers est :

$$\Delta S' = -C \left[\frac{\Delta T_1}{T_1} + \text{Log} \left(1 - \frac{\Delta T_1}{T_1} \right) + \frac{\Delta T_2}{T_2} + \text{Log} \left(1 - \frac{\Delta T_2}{T_2} \right) \right]$$

A.N. a) $\frac{\Delta T}{T_2} = 0,423$; $\text{Log} \left(1 - \frac{\Delta T}{T_2} \right) = -0,54$

$$\Delta S'_{\text{univers}} = 5 \cdot 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

b) $\Delta S'_{\text{univers}} = 2,9 \cdot 10^2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

c) L'augmentation d'entropie du système (réservoir + A) est d'autant plus faible que les écarts entre température de A et température des réservoirs sont faibles. Si l'on mettait A en contact successivement avec un grand nombre de réservoirs de température croissante, l'entropie d'Univers ne varierait pas car la transformation serait alors *réversible*.

4|9 Pour obtenir le travail maximum possible, faisons fonctionner des cycles de Carnot entre les sources données.

a) Quand la source chaude (température initiale T_i) fournit δQ au fluide de Carnot :
— sa température s'abaisse de

$$dT = \frac{\delta Q}{C}, \text{ si } C \text{ est la capacité calorifique de la source chaude.}$$

— le travail qu'on peut extraire est :

$$\delta W = \rho \delta Q = \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) \delta Q = \left(1 - \frac{T_0}{T} \right) C dT$$

En faisant varier T de T_i à T_0 , le travail maximum fourni sera donc :

$$W = C \left[T - T_0 \text{Log } T \right]_{T_0}^{T_i}$$

soit
$$W = C \left[(T_i - T_0) - T_0 \text{Log } \frac{T_i}{T_0} \right]$$

$$W = 6,06 \cdot 10^8 \text{ J}$$

b) Quand δQ_1 est fournie au fluide de Carnot :

— la température de la source chaude s'abaisse de :

$$dT_1 = - \frac{\delta Q_1}{C}$$

— le travail extrait est :

$$|\delta W| = \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) \delta Q_1$$

— la quantité de chaleur fournie à la source froide est :

$$\delta Q_2 = - \frac{T_2}{T_1} \delta Q_1$$

SECOND PRINCIPE

— la température de la source froide varie donc de :

$$dT_2 = \frac{1}{C} \frac{T_2}{T_1} \delta Q_1 = - \frac{T_2}{T_1} dT_1$$

D'où
$$\frac{dT_2}{T_2} = - \frac{dT_1}{T_1} \Rightarrow \text{Log} \frac{T_2}{T_0} = - \text{Log} \frac{T_1}{T_i}$$

et
$$T_1 T_2 = T_0 T_i$$

Les cycles se poursuivent jusqu'à ce que sources froide et chaude aient la même température T_f :

$$T_f = T_1 = T_2 = (T_0 T_i)^{1/2}$$

La quantité de chaleur totale fournie par la source chaude est donc :

$$Q_1 = C [T_i - (T_0 T_i)^{1/2}]$$

Une partie $|Q_2|$ de cette chaleur sert à augmenter la température de la source froide :

$$|Q_2| = C [(T_0 T_i)^{1/2} - T_0]$$

Le reste est transformé en travail :

$$|W| = Q_1 - |Q_2| = C [T_i + T_0 - 2 (T_0 T_i)^{1/2}]$$

Une autre méthode consisterait à intégrer l'expression de δW entre état initial et état final.

A.N. $C = 4,18 \cdot 10^7 \text{ J/degé} ; T_i = 373 \text{ K} ; T_0 = 273 \text{ K}$

$$(T_0 T_i)^{1/2} = 319 \text{ K} ; |W| = 3,34 \cdot 10^8 \text{ J}$$

4|10 La température de la résistance reste constante. La quantité de chaleur qu'elle reçoit

$$Q = RI^2 t = 400 \text{ J},$$

est transférée au réservoir à la température $T_0 = 293 \text{ K}$. Donc :

a) Variation d'entropie de la résistance :

$$\Delta S = 0 \text{ (états initial et final identiques).}$$

b) Variation d'entropie du réservoir :

$$\Delta S_R = \frac{Q}{T_0} = 1,365 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

c) Dans le deuxième cas, la température de la résistance augmente de T_0 à T_1 , telles que :

$$Q = C (T_1 - T_0)$$

d'où
$$T_1 - T_0 = \frac{400}{9} = 44,4 \text{ K}$$

Quand la quantité de chaleur δQ est fournie à la résistance, sa variation d'entropie est :

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

d'où
$$\Delta S = C \text{Log} \frac{T_1}{T_0} = 9 \text{Log} \frac{337,4}{293} = 1,27 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

SECOND PRINCIPE

4|11 D'après (4-35), l'entropie du gaz parfait contenant M molécules est :

$$S = k \text{ Log } \Omega$$

avec $\Omega = C_0 V^M f(U)$

a) Au cours d'une détente adiabatique réversible, l'entropie du gaz reste constante donc :

$$S_2 - S_1 = k \underbrace{\text{Log} \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^M}_{\Delta S_1 > 0} + k \underbrace{\text{Log} \frac{f(U_2)}{f(U_1)}}_{\Delta S_2 < 0} = 0$$

ΔS_1 , modification d'entropie positive due à l'augmentation de volume, doit donc être compensée par une diminution d'entropie due à la variation d'énergie interne; celle-ci doit donc diminuer. Pour un gaz parfait, l'énergie interne étant proportionnelle à la température, il s'ensuit que $T_2 < T_1$.

b) Au cours de la détente adiabatique et réversible :

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$$

$$\frac{f(U_2)}{f(U_1)} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^M = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{\frac{M}{\gamma-1}} = \left(\frac{U_2}{U_1} \right)^{\frac{M}{\gamma-1}}$$

et $f(U) = C_1 U^{\frac{M}{\gamma-1}} = C_1 U^{\frac{3M}{2}}$ pour un gaz monoatomique.

Finalement, le nombre de configurations microscopiques du gaz parfait, correspondant aux conditions (U, V) est :

$$\Omega = C V^M U^{\frac{3M}{2}}$$

4|12 L'entropie du système de moments magnétiques est :

$$S = k \text{ Log } \Omega = k \text{ Log } \frac{N!}{n_{\downarrow}! n_{\uparrow}!}$$

avec $n_{\uparrow} + n_{\downarrow} = N$

soit :

$$A \left(e^{\frac{mB}{kT}} + e^{-\frac{mB}{kT}} \right) = N \Rightarrow A = \frac{N}{e^{mB/kT} + e^{-mB/kT}}$$

$$\begin{cases} n_{\uparrow} = A e^{mB/kT} \\ n_{\downarrow} = A e^{-mB/kT} \end{cases}$$

L'entropie S du système n'est donc fonction que du rapport $\frac{B}{T}$.

Quand on fait décroître B de manière *adiabatique et réversible*, l'entropie du système reste constante. Le rapport $\frac{B}{T}$ reste donc constant et la température diminue. On peut ainsi obtenir des températures de l'ordre de 10^{-3} K.

Conseils de lecture du chapitre V :

Conséquences du second principe

Dans ce dernier chapitre nous appliquons l'ensemble des principes étudiés jusqu'à présent pour l'étude de quelques transformations, particulièrement les changements d'état d'un corps pur.

Nous commencerons par discuter l'évolution thermodynamique d'un système (§ 5/2). Ceci nous conduira à définir deux nouvelles fonctions d'état l'énergie libre, F , et l'enthalpie libre, G d'un système, dont nous étudierons les propriétés (§ 5/3).

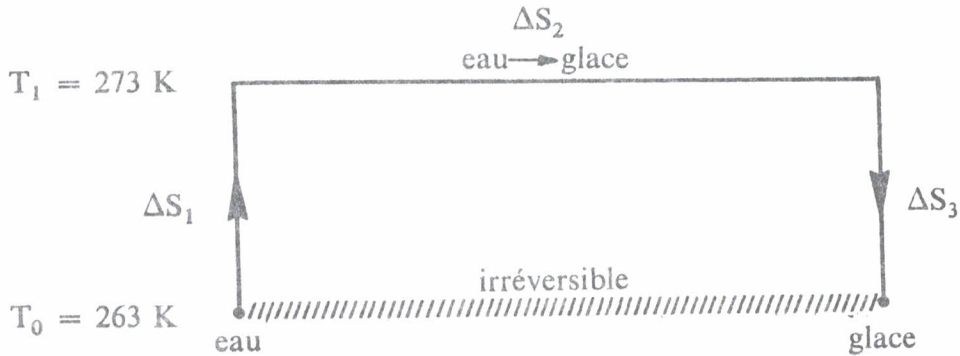
L'illustration de ces notions se fait à travers l'exemple du changement de phase d'un corps pur (§ 5/4).

Parmi les exercices proposés, les exercices 5/2 et 5/3 seront vus avec une attention particulière pour le prochain regroupement.



Solutions des exercices

5|1 a) Pour calculer la variation d'entropie de l'eau, imaginons une transformation réversible conduisant de l'état initial à l'état final :



$$dS_1 = \frac{\delta Q_1}{T} \Rightarrow \Delta S_1 = MC \log \frac{T_1}{T_0} > 0$$

$$\Delta S_2 = -\frac{ML}{T_1} < 0$$

$$\Delta S_3 = MC' \log \frac{T_0}{T_1} = -MC' \log \frac{T_1}{T_0} < 0$$

d'où
$$\Delta S = M(C - C') \log \frac{T_1}{T_0} - M \frac{L}{T_1} = -1,15 \cdot 10^3 \text{ J/K}$$

b), Le thermostat reçoit une certaine quantité de chaleur Q à $T_0 = 263 \text{ K}$. Sa variation d'entropie est donc :

$$\Delta S_0 = \frac{Q}{T_0}$$

Cette quantité de chaleur est celle que cède l'eau en se solidifiant à 1 atmosphère et 263 K. La pression étant constante, Q est simplement la différence d'enthalpie entre l'eau liquide et l'eau solide à 263 K :

$$Q = H_0 - H_1$$

Calculons H_1 en fonction de H_0 :

$$H_1 = H_0 + MC(T_1 - T_0) - ML - MC'(T_1 - T_0)$$

d'où :
$$Q = H_0 - H_1 = ML - M(C - C')(T_1 - T_0) = 315 \cdot 10^3 \text{ J}$$

La variation d'entropie du thermostat est donc :

$$\Delta S_0 = \frac{Q}{T_0} = 1,20 \cdot 10^3 \text{ J/K}$$

La variation d'entropie d'Univers au cours de la solidification irréversible de l'eau est donc :

$$\Delta S_{\text{univers}} = \Delta S + \Delta S_0 = 0,05 \cdot 10^3 \text{ J/K}$$

5|2 18 g d'eau représentent une mole.

a) A 10 °C, la pression de vapeur d'eau en équilibre avec l'eau liquide est $12,27 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$. Si V_L et V_V sont les volumes molaires de vapeur et de liquide et x la fraction molaire de vapeur :

$$V = x V_V + (1 - x) V_L$$

d'où

$$x = \frac{V - V_L}{V_V - V_L}$$

Calculons donc V_V à 283, 373 et 473 K :

$$\left(p + \frac{a}{V_V^2}\right) (V_V - b) = RT$$

283 K ; $RT = 2,349 \cdot 10^3 \text{ J}$

$$pV_V = RT \text{ donnerait } V_V = 1,91 \text{ m}^3/\text{mole}.$$

La correction de Van der Waals due à $\frac{a}{V_V^2}$ et b est négligeable :

$$\frac{a}{V_V^2} \sim 10^{-9} \text{ N/m}^2 ; b = 3,1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3, \text{ très faibles devant } p \text{ et } V_V$$

$$\text{D'où } x = \frac{V - V_L}{V_V - V_L} = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ mole de vapeur.}$$

373 K ; $RT = 3,1 \cdot 10^3 \text{ J}$; $p = 10^5 \text{ N/m}^2$.

Avec $pV_V = RT$, on obtient $V_V = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mole}$, et les corrections sont encore de l'ordre de $10^{-3}p$ et $10^{-3}b$.

$$\text{D'où } x = 3,26 \cdot 10^{-1} \text{ mole.}$$

$$473 \text{ K. } pV_V = RT \text{ donnerait}$$

$$V_V = 2,53 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mole} = 2,53 \text{ l/mole.}$$

Or le volume offert à la vapeur est 10 l; toute l'eau est donc sous forme vapeur.

Remarquons que l'on peut encore négliger les corrections $\frac{a}{V^2}$ et b et considérer la vapeur d'eau comme un gaz parfait.

b) Température de disparition de la phase liquide; il suffit alors que $V_V = V$ (d'où $x = 1$). Il faut donc que :

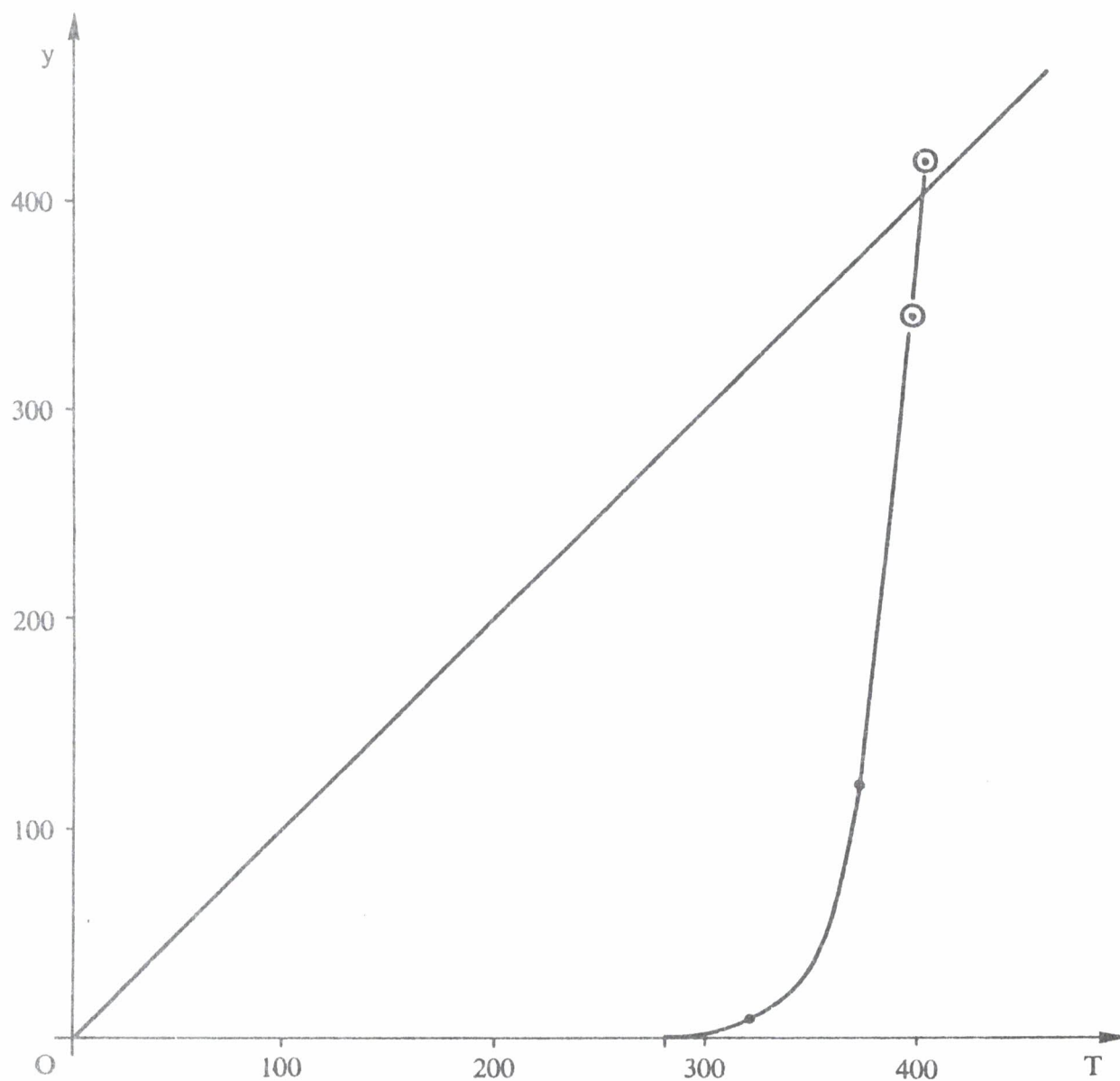
$$pV = RT$$

$$\text{avec } p = p_{100} \left(\frac{T - 273}{100}\right)^4$$

$$T = \frac{p_{100}V}{R} \left(\frac{T - 273}{100}\right)^4 = 121 \left(\frac{T - 273}{100}\right)^4$$

Résolution graphique en traçant les courbes représentatives des fonctions :

$$y_1 = T ; y_2 = 121 \left(\frac{T - 273}{100}\right)^4$$



La température à laquelle n'existe plus que de l'eau vapeur est donc

$$T \sim 409 \text{ K (136 } ^\circ\text{C)}$$

5|3

$$\delta Q = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

d'où
$$dU = \delta Q - p dV = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p$$

a) Gaz parfait :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} , \quad \text{d'où} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

Pour un gaz parfait, $dU = C_V dT$ et U ne dépend que de la température.

$$b) \quad p = \frac{RT}{V-b} ; \quad T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{RT}{V-b} = p$$

Même conclusion que pour le gaz parfait.

• Equation des adiabatiques réversibles :

$$\begin{cases} TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV = 0 \\ TdS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = 0 \end{cases}$$

d'où

$$\begin{cases} C_V dT + p dV = 0 \\ C_p dT - (V-b) dp = 0 \end{cases}$$

d'où

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V-b} = 0$$

La dérivée logarithmique de $p(V-b)^\gamma$ est nulle donc :

$$p(V-b)^\gamma = \text{cte}$$

$$c) \quad p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

$$\text{or} \quad T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{RT}{V-b} \text{ donc } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = \frac{a}{V^2} > 0$$

Donc U augmente quand V augmente, à température constante.

5|4

$$a) \quad (5.33) \quad \Rightarrow \quad TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

$$(5.34) \quad \Rightarrow \quad TdS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

$$\text{d'où} \quad (C_p - C_V) dT = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

L'accroissement de température dT s'exprime ainsi en fonction de dp et dV donc :

$$\begin{cases} (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ (C_p - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \end{cases}$$

Ces deux équations donnent toutes deux :

$$(C_p - C_V) = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

CONSÉQUENCES DU SECOND PRINCIPE

Or
$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1$$

On obtient donc aisément :

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

et
$$C_p - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

Remarque : $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$ est toujours négatif, de sorte que :

$$C_p - C_V > 0,$$

sauf à 0 °K ($C_p = C_V$) et aux points tels que $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0$, où le volume spécifique ne varie pas avec T, à pression constante.

Etant donné que :

$$\begin{cases} \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \end{cases}$$

On obtient également :

$$C_p - C_V = \frac{\beta^2 V T}{\kappa}$$

b) 1 mole de Cu.

$$C_p - C_V = 0,67 \text{ joule/mole} \cdot \text{K} \implies C_p = 24,54 \text{ J/mole} \cdot \text{K}.$$

c) 1 mole de Hg.

$$C_p - C_V = 3,39 \text{ J/mole} \cdot \text{K} \implies C_p = 27,97 \text{ J/mole} \cdot \text{K}.$$

5|5 Transformation réversible donc :

$$\delta Q = T dS = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

• Isotherme donc :

$$\delta Q = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

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

donc
$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{RT}{V-b}$$

et
$$\delta Q = RT \frac{dV}{V-b}$$

Dans une détente isotherme et réversible $V_1 \rightarrow V_2$, la quantité de chaleur fournie au gaz est donc :

$$Q = RT \operatorname{Log} \frac{V_2 - b}{V_1 - b}$$

A.N. $b = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$; $V_1 = 10^{-4} \text{ m}^3$; $V_2 = 10^{-2} \text{ m}^3$
 $Q = 15,3 \cdot 10^3 \text{ J}$.

5|6 a) D'après (5.34), si la compression est :

- réversible : $\delta Q = TdS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$
- isotherme : $\delta Q = -\beta VT dp$

Cette équation montre que, si p augmente, δQ est négatif c'est-à-dire que le corps comprimé de manière isotherme dégage de la chaleur (si $\beta > 0$).

Remarque : Pour un gaz parfait, $\beta = \frac{1}{T}$ et :

$$\delta Q = -V dp = RT \frac{dV}{V}$$

$$Q = RT \operatorname{Log} \frac{V_2}{V_1} = RT \operatorname{Log} \frac{p_1}{p_2} < 0$$

Dans le cas qui nous intéresse, on peut considérer que β et V du cuivre sont constants et

$$Q = -\beta VT (p_2 - p_1)$$

A.N. $p_2 \sim 10^9 \text{ Pascal}$; $p_1 = 0$; $Q = -102,9 \text{ J}$.

b) Travail reçu par la mole de cuivre :

$$\delta W = -p dV$$

où $\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\kappa$ (compression isotherme)

d'où $\delta W = \kappa V p dp$

$$W = \frac{\kappa V}{2} (p_2^2 - p_1^2)$$

A.N. $W = 27,3 \text{ J}$

c) Variation d'énergie interne :

$$\Delta U = W + Q = -75,6 \text{ J}.$$

5|7 L'entropie reste constante dans cette transformation adiabatique et réversible donc, d'après (5.34) :

$$dT = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = \frac{\beta VT}{C_p} dp$$

T , V , β et C_p varient peu au cours de la compression, donc :

$$\Delta T = \frac{\beta VT}{C_p} (p_2 - p_1)$$

A.N. $\Delta T = 4,2 \text{ K}$.

CONSEQUENCES DU SECOND PRINCIPE

5|8 Utilisons l'équation de Maxwell déduite de dU :

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

Nous connaissons $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$, variation de température avec le volume, à entropie constante :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\Delta T}{\Delta V}\right)_S = -2 \cdot 10^5 \text{ K/m}^3$$

donc
$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V = T \left(\frac{\Delta p}{\delta Q}\right)_V = 2 \cdot 10^5$$

et
$$\Delta p = 2 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$$

5|9 D'après (5.33) et (5.34), la quantité de chaleur à volume constant est telle que :

$$\begin{cases} \delta Q = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \\ \gamma \delta Q = \gamma C_v dT \end{cases}$$

d'où
$$(\gamma - 1) \delta Q = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = \beta VT dp$$

soit
$$\delta Q = \frac{\beta VT}{\gamma - 1} dp = C_v dT$$

et
$$\frac{dT}{T} = \frac{\beta V}{C_p - C_v} dp$$

Si C_p , C_v , β et V sont supposés constants :

$$\text{Log} \frac{T_1}{T_0} = \frac{\beta V}{C_p - C_v} (p_1 - p_0)$$

et
$$\Delta Q = C_v (T_1 - T_0)$$

A.N.
$$p_1 - p_0 = 10^8 \text{ Pascal}$$

$$C_p - C_v = 0,6 \text{ J/mole} \cdot \text{K}$$

$$T_1 - T_0 = 17,1 \text{ K} ; \Delta Q = 40,9 \text{ J.}$$

5|10 D'après l'équation de Maxwell déduite de l'expression de dF :

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

Les transformations étant réversibles :

$$\left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta V}\right)_T$$

et
$$\Delta Q = T \left(\frac{\Delta p}{\Delta T}\right)_V \Delta V$$

A.N.
$$\Delta Q = 2,5 \text{ J.}$$

ANNEXE I

QUELQUES RÉSULTATS DE DÉRIVATION PARTIELLE

A|1|1 Accroissement d'une fonction de deux variables indépendantes.

Soit $f(x, y)$ une fonction qui dépend de deux variables indépendantes x et y , étudiée dans un intervalle où elle est définie et continue.

Lorsque la variable x varie de dx , et la variable y de dy , la fonction varie de df avec :

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

$\frac{\partial f}{\partial x}$ et $\frac{\partial f}{\partial y}$ sont les dérivées partielles de $f(x, y)$, respectivement par rapport à x et y ; ces dérivées partielles sont calculées à partir des mêmes règles que les dérivées simples, la variable non concernée par la dérivation étant alors considérée comme une constante.

Exemple : $f(x, y) = x^2 + y^2 - yx$

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

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

A|1|2 Propriété des dérivées partielles secondes.

Etant donné la fonction précédente $f(x, y)$, on peut donc calculer :

— ses dérivées partielles du premier ordre qui sont de nouveau des fonctions de x et y : $\frac{\partial f}{\partial x}(x, y)$ et $\frac{\partial f}{\partial y}(x, y)$.

— les dérivées partielles d'ordre successif, en particulier d'ordre deux

$$\frac{\partial f}{\partial x}(x, y) \begin{cases} \nearrow \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial f}{\partial x}(x, y) \right] = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \\ \searrow \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{\partial f}{\partial x}(x, y) \right] = \frac{\partial^2 f}{\partial y \cdot \partial x} \end{cases}$$

$$\frac{\partial f}{\partial y}(x, y) \begin{matrix} \nearrow \\ \searrow \end{matrix} \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial f}{\partial y}(x, y) \right] &= \frac{\partial^2 f}{\partial x \cdot \partial y} \\ \frac{\partial}{\partial y} \left[\frac{\partial f}{\partial y}(x, y) \right] &= \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \end{aligned}$$

L'ordre des dérivations partielles n'a pas d'importance et l'on a la propriété importante :

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

A|1|3 Différentielle totale exacte.

Etant donnée une grandeur U dont les variations dépendent de deux variables x et y , on peut toujours écrire :

$$dU = A dx + B dy$$

La quantité dU sera une différentielle totale exacte si la variation de U ne dépend que des coordonnées x et y ; A et B seront alors nécessairement les dérivées partielles de U par rapport à x et y , soit :

$$A = \frac{\partial U}{\partial x} \quad ; \quad B = \frac{\partial U}{\partial y}$$

Compte tenu des propriétés des dérivées partielles du second ordre, A et B seront des grandeurs liées :

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}$$

Cette dernière relation permet de déterminer si un accroissement est une différentielle totale exacte ou non.

A|1|4 Cas des variables liées.

Soient trois variables x, y, z liées entre elles par la relation $f(x, y, z) = 0$; chacune d'elles peut être alors considérée comme une fonction des deux autres et l'on peut calculer les dérivées partielles de premier ordre correspondantes :

$$\text{— } x \text{ fonction de } y \text{ et } z : \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y$$

— y fonction de z et x : $\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x$ et $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$

— z fonction de x et y : $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ et $\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$

La variable indiquée en indice est celle qui reste constante dans l'opération de dérivation. Ces différentes quantités ne sont pas indépendantes. En effet, on peut écrire :

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

Dans cette expression, on peut remplacer dy par :

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz + \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx$$

Soit :

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \right] dz$$

ce qui implique :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1 \quad \text{ou} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

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

ou

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

ainsi que des relations qui s'en déduisent par permutation circulaire sur les trois variables x , y , z .

ANNEXE II

CALCUL DE QUELQUES INTÉGRALES

A|2|1 Calcul de :

$$\begin{aligned}
 I &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax^2) dx \\
 I^2 &= \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ax^2) dx \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ay^2) dy \\
 &= \iint_{-\infty}^{+\infty} \exp[-a(x^2 + y^2)] dx dy
 \end{aligned}$$

En passant en coordonnées polaires dans le plan :

$$I^2 = \int_0^{\infty} \exp(-ar^2) r dr \int_0^{2\pi} d\theta$$

En faisant le changement de variable : $t = r^2$

$$I^2 = \pi \int_0^{\infty} \exp(-at) dt = \frac{\pi}{a}$$

Donc :
$$I = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}}$$

A|2|2 Autres intégrales du même type :

$$\begin{aligned}
 \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \exp(-ax^2) dx &= -\frac{dI}{da} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \\
 \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 \exp(-ax^2) dx &= \frac{d^2 I}{da^2} = \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 2} \left(\frac{\pi}{a^5}\right)^{\frac{1}{2}} \\
 \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2n} \exp(-ax^2) dx &= \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \dots (2n-1)}{2^n} \left(\frac{\pi}{a^{2n+1}}\right)^{\frac{1}{2}}
 \end{aligned}$$

De même :

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

$$\int_0^{\infty} x^3 \exp(-ax^2) dx = -\frac{dJ}{da} = \frac{1}{2a^2}$$

$$\int_0^{\infty} x^5 \exp(-ax^2) dx = \frac{d^2 J}{da^2} = \frac{1 \cdot 2}{2} \frac{1}{a^3}$$

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

A|2|3 Calcul d'intégrales du type :

$$K_n = \int_0^{\infty} x^n \exp(-ax) dx \quad \text{avec } a > 0 \\ n \text{ entier } \geq 0$$

$$K_0 = \int_0^{\infty} \exp(-ax) dx = \frac{1}{a}$$

$$K_1 = \int_0^{\infty} x \exp(-ax) dx = -\frac{dK_0}{da} = \frac{1}{a^2}$$

$$K_2 = \int_0^{\infty} x^2 \exp(-ax) dx = \frac{d^2 K_0}{da^2} = \frac{1 \cdot 2}{a^3}$$

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