



Lycée Blaise Pascal

Mathématiques supérieures et spéciales

Thermodynamique

Cours

THERMODYNAMIQUE

Mathématiques supérieures

LA THERMODYNAMIQUE	9
I – PARAMÈTRES D’ÉTAT	11
1. Description macroscopique d’un système	11
1.1. Système	11
1.2. Paramètres d’état d’un système	11
1.3. Paramètres intensifs et extensifs	11
1.4. Equations d’état	11
2. Pression dans un fluide au repos	12
2.1. Définition	12
2.2. Unités	12
2.3. Forces de pression	12
2.4. Fluide au repos dans le champ de pesanteur	13
2.5. La poussée d’archimède	13
2.6. Mesure de pressions	13
3. La température	15
3.1. Notion d’équilibre thermique	15
3.2. Echelle centésimale	15
3.3. Echelle des gaz	16
3.4. Température absolue	16
3.5. Température Celsius	16
II – LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	17
1. Les transformations d’un système	17
1.1. Transformation brutale, quasi-statique ou réversible	17
1.2. Transformations particulières	18
2. Travail des forces de pression	18
2.1. Travail élémentaire	18
2.2. Transformation fluide	19
2.3. Travail d’admission et de refoulement	19
2.4. Représentation graphique	20
3. Le premier principe de la thermodynamique	20
3.1. Energie mécanique et énergie interne	20
3.2. Le premier principe	20
3.3. Transformation isochore	21
3.4. Transformation adiabatique	21
4. Enthalpie	22
4.1. Définition	22
4.2. Transformation monobare	22
4.3. Ecoulement d’un fluide	22
5. Capacités thermiques	23
5.1. Définitions	23
5.2. Chaleur massique et chaleur molaire	24
5.3. Gaz, liquide ou solide	24
III – EQUATION D’ÉTAT ET COEFFICIENTS THERMOÉLASTIQUES	25
1. Coefficients thermoélastiques des fluides	25

2. Gaz parfaits	26
2.1. Equation d'état	26
2.2. Volume molaire	26
2.3. Mélange de gaz parfaits	27
2.4. Masse volumique et densité	28
2.5. Coefficients thermoélastiques	28
3. Application : équilibre d'une atmosphère isotherme	28
IV – THÉORIE CINÉTIQUE DES GAZ PARFAITS	29
Préliminaire	29
1. Modèle microscopique du gaz parfait	29
2. Loi de distribution des vitesses de Maxwell	30
2.1. Distribution de la composante du vecteur vitesse sur un axe	30
2.2. Distribution de la valeur de la vitesse	31
2.3. Valeurs moyennes	31
3. Interprétation microscopique de la pression	32
4. Interprétation microscopique de la température	33
5. Energie interne d'un gaz parfait	34
5.1. Gaz parfait monoatomique (G.P.M)	34
5.2. Gaz parfait polyatomique	34
V – PROPRIÉTÉS ÉNERGÉTIQUES DES GAZ PARFAITS	35
1. Loi de Joule pour un gaz parfait	35
1.1. Détente de Joule Gay-Lussac	35
1.2. Détente de Joule-Thomson	36
1.3. Définition d'un gaz parfait	36
2. Chaleurs molaires	37
2.1. Définition	37
2.2. Relation de Mayer	37
2.3. Gaz monoatomique	38
2.4. Gaz polyatomique	38
3. Quelques transformations particulières	39
3.1. Isotherme réversible	39
3.2. Adiabatique et réversible	40
3.3. Cycle de Carnot	41
3.4. Expérience de Clément-Desormes	42
VI – INTRODUCTION STATISTIQUE AUX PRINCIPES I ET II DE LA THERMODYNAMIQUE	45
1. Etat d'équilibre ou état le plus probable	45
2. L'espace des phases	46
3. La distribution de Boltzmann	47
4. Le facteur de Boltzmann	48

4.1. La distribution de vitesse de Maxwell	48
4.2. Atmosphère isotherme	48
4.3. Généralisation	48
5. Définition statistique de l'entropie	49
6. Principe de Nernst	49
VII – L'ENTROPIE	51
1. Le second principe de la thermodynamique	51
1.1. Enoncé	51
1.2. Entropie d'un système isolé	51
1.3. Entropie créée, entropie échangée	51
1.4. Paramètres thermodynamiques intensifs	52
2. La pression thermodynamique	52
2.1. Définition	52
2.2. Identification avec la pression	52
3. Température thermodynamique	53
3.1. Définition	53
3.2. Identité thermodynamique	54
3.3. Cycle de Carnot d'un gaz parfait	54
3.4. Unité	55
4. Gaz parfait	55
4.1. Expression de l'entropie	55
4.2. Transformation adiabatique et réversible	56
4.3. Retour sur la définition statistique de l'entropie	56
5. Systèmes incompressibles	57
5.1. Identité thermodynamique	57
5.2. Transfert de chaleur d'un corps chaud vers un corps froid	57
5.3. Source de température	58
6. Entropie, fonction d'état caractéristique	59
VIII – LES MACHINES THERMIQUES	61
1. Le premier principe	61
2. Le second principe : inégalité de Carnot Clausius	61
3. Le diagramme de Raveau	62
4. Les énoncés historiques du second principe	63
4.1. Enoncé de Clausius	63
4.2. Enoncé de Kelvin	63
4.3. Enoncé de Carnot	63
5. Les différents types de machines thermiques	63
5.1. Classification	63
5.2. Rendement d'un moteur thermique : le théorème de Carnot	64
5.3. Les machines frigorifiques	64
IX – TRANSITION DE PHASE DES CORPS PURS	67

1. Equilibre liquide-vapeur	67
1.1. Etude expérimentale	67
1.2. Courbe de saturation	68
1.3. Température critique	68
1.4. Variance	69
2. Diagramme pression température	69
2.1. La courbe de vaporisation	69
2.2. La courbe de fusion	70
2.3. Le point triple	70
2.4. La courbe de sublimation	70
2.5. Retard au changement d'état	71
3. Variations des fonctions d'état au cours d'une transition de phase	71
3.1. Titre massique	71
3.2. Enthalpie de transition de phase	72
3.3. Entropie de transition de phase	72
3.4. Influence de la température	73
3.5. Diagramme entropique	73

La Thermodynamique

La thermodynamique est l'étude des systèmes matériels formés d'un très grand nombre de particules.

Du point de vue de la mécanique classique, l'état instantané du système est défini par la donnée des positions et des vitesses de chacune de ces particules. Leur évolution dans le temps et par suite l'évolution du système est déterminée par la connaissance des forces d'interaction. Le nombre considérable de particules (10^{22} dans un litre d'air) exclut la mise en équation du problème.

Mais on peut s'intéresser à la répartition statistique des grandeurs mécaniques (positions, vitesses,...). C'est l'objet de la **Thermodynamique statistique**.

Les lois de distribution établies par la thermodynamique statistique permettent de définir et de calculer des grandeurs physiques macroscopiques directement accessibles à l'expérience telles que pression ou température et qui ont été définies expérimentalement et mesurées bien avant que la thermodynamique statistique n'existe.

L'expérience montre que des lois régissent ces grandeurs macroscopiques et décrivent leur évolution dans le temps. Cette étude des **propriétés macroscopiques** de la matière constitue la **thermodynamique classique**.

I**Paramètres d'état****1. Description macroscopique d'un système****1.1. Système**

On appelle **système** l'ensemble des particules contenues à l'intérieur d'une surface fermée et **milieu extérieur** tout ce qui est à l'extérieur, c'est à dire, le reste de l'Univers.

Un **système isolé** n'échange rien avec le milieu extérieur, ni énergie, ni matière.

Un **système fermé** n'échange pas de matière avec le milieu extérieur, mais il peut échanger de l'énergie.

Un système dont les propriétés macroscopiques n'évoluent pas dans le temps est dit en **équilibre**.

1.2. Paramètres d'état d'un système

Un état d'équilibre ne correspond qu'à une moyenne : dans un gaz en équilibre, les molécules ne sont pas immobiles. Il n'y a pas équilibre au sens microscopique mais au sens statistique.

Un système peut être décrit globalement ou par éléments (qui peuvent être petits vis-à-vis de l'expérimentateur mais qui restent grands vis-à-vis de l'échelle moléculaire) par des paramètres macroscopiques appelés paramètres d'état : masse, volume, masse volumique, pression, température ...

1.3. Paramètres intensifs et extensifs

Ces paramètres se classent en deux catégories d'après leur comportement lors de la juxtaposition de deux systèmes identiques.

Les paramètres **extensifs** prennent la valeur double (exemples : masse, volume, quantité de matière ...)

Les paramètres **intensifs** gardent la même valeur (exemples : masse volumique, concentration, pression, température ...). Ils sont définis en chaque "point" du système. Un système est **homogène** si les paramètres intensifs gardent la même valeur en tout point.

1.4. Equations d'état

Pour un système homogène, on constate expérimentalement que les différents paramètres d'état ne sont pas indépendants. Il suffit d'en connaître certains pour que les autres soient déterminés. Ces paramètres d'état sont donc liés par une ou plusieurs relations appelées **équations d'état**. Exemples : La pression, la température et le volume d'une quantité donnée d'un gaz donné sont liés par une relation que l'on peut écrire $f(P, V, T, n) = 0$. La f.e.m. d'une pile, sa température et les concentrations des réactifs sont liés par une relation, la formule de Nernst, que l'on peut écrire $f(E, T, [X_i]) = 0$.

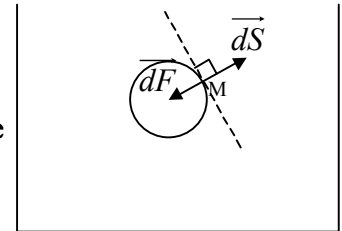
Ces relations peuvent avoir une forme mathématique exacte, ou bien n'être connues que sous forme numérique. On essaye alors de trouver une forme mathématique approchée qui n'est valable que dans un certain domaine.

Vous connaissez déjà les définitions de plusieurs paramètres d'état : masse, volume, masse volumique, concentration ... Nous allons en préciser deux autres, la pression et la température.

2. Pression dans un fluide au repos

2.1. Définition

Au voisinage d'un point M d'un fluide au repos, se trouve un élément de surface \vec{dS} d'un solide immergé dans le fluide. \vec{dS} est par convention normal à la surface et orienté du solide vers le liquide. Sa valeur est égale à la surface élémentaire considérée. Expérimentalement, on constate que le fluide exerce sur l'élément de surface une force pressante \vec{dF} normale à la surface donc colinéaire à \vec{dS} et de sens opposée. La valeur de \vec{dF} est de plus proportionnelle à celle de \vec{dS} . Le coefficient de proportionnalité est appelé pression en M du fluide et noté P :



$$\vec{dF} = -P \vec{dS}$$

2.2. Unités

Une pression a donc les dimensions d'une force divisée par une surface. L'unité légale est le $N.m^{-2}$ appelée Pascal et notée Pa. Une pression de 1 Pa est une pression très faible. On utilise souvent un multiple du Pascal, voisin de la pression atmosphérique, le bar :

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

La météorologie nationale donnait la pression atmosphérique en mbar ; elle les donne maintenant en hPa. C'est la même unité.

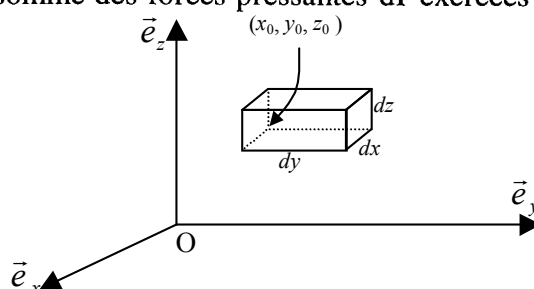
2.3. Forces de pression

Un liquide est au repos par rapport à un référentiel $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$.

Un volume élémentaire dt est immergé dans ce fluide. Il a la forme d'un parallélépipède rectangle limité par les 6 plans d'équations :

$$x = x_0, \quad x = x_0 + dx, \quad y = y_0, \quad y = y_0 + dy, \quad z = z_0, \quad z = z_0 + dz$$

On recherche la somme des forces pressantes \vec{dF} exercées par le liquide sur ce volume élémentaire.



Sur la face en $x = x_0$, $\vec{F} = \vec{e}_x \times dy.dz \times P(x_0, y_0, z_0)$
 $x = x_0 + dx$, $\vec{F} = -\vec{e}_x \times dy.dz \times P(x_0 + dx, y_0, z_0)$
 $y = y_0$, $\vec{F} = \vec{e}_y \times dx.dz \times P(x_0, y_0, z_0)$
 $y = y_0 + dy$, $\vec{F} = -\vec{e}_y \times dx.dz \times P(x_0, y_0 + dy, z_0)$

Ceci permet d'écrire que la somme des forces appliquées au volume précédent vaut

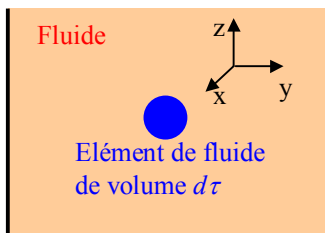
$$\vec{dF} = -dx.dy.dz \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial P}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial P}{\partial z} \vec{e}_z \right)$$

$$\vec{dF} = -\vec{\text{grad}} P d\tau$$

On admettra que ce résultat est indépendant de la forme du volume élémentaire.

2.4. Fluide au repos dans le champ de pesanteur

On recherche la pression en fonction de la position à l'intérieur d'un fluide (liquide ou gaz) au repos dans le champ de pesanteur.



Le volume de fluide $d\tau$ est soumis à son poids $\mu \cdot \vec{g} \cdot d\tau$ et aux forces de pression. En écrivant le principe fondamental de la dynamique appliqué à ce volume en équilibre,

$$\mu \cdot \vec{g} \cdot d\tau - \vec{\text{grad}} P \cdot d\tau = \vec{0}$$

$$\mu \cdot \vec{g} \cdot d\tau = \vec{\text{grad}} P \cdot d\tau$$

$$\frac{\partial P}{\partial x} = 0 \quad \frac{\partial P}{\partial y} = 0 \quad \frac{\partial P}{\partial z} = -\mu \cdot g$$

La pression ne dépend ni de x , ni de y ; elle est donc constante dans un plan horizontal. La pression ne dépend que de z

$$\frac{dP}{dz} = -\mu g$$

Si le fluide est un liquide incompressible, sa masse volumique μ est constante et on sait que g est une constante

$$P(z) - P(z_0) = -\mu g (z - z_0)$$

$$\int_{P_0}^P dP' = -\int_{z_0}^z \mu \cdot g \cdot dz'$$

$$P - P_0 = \mu \cdot g \cdot (z_0 - z)$$

Si le fluide est un gaz contenu dans un récipient de dimensions "modestes", nous montrerons dans un prochain chapitre que les variations de pressions dans le récipient sont généralement négligeables. On peut alors parler de la pression du gaz dans le récipient sans tenir compte de ses variations avec l'altitude.

2.5. La poussée d'Archimède

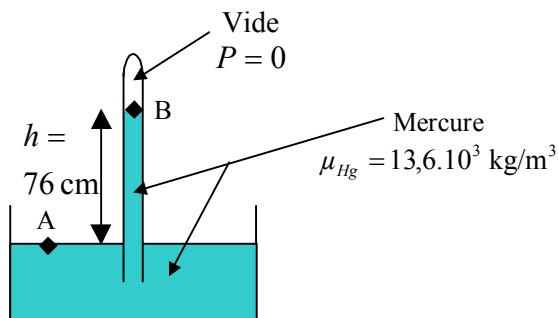
Considérons un corps plongé dans un fluide en équilibre dans le champ de pesanteur. Il est soumis à des forces pressantes exercées par le fluide qui ne dépendent que de sa surface extérieure. Leur résultante \vec{F} est appelée poussée d'Archimède.

Si le corps était formé d'une matière identique au fluide, il serait en équilibre sous l'action de son poids $m_0 \vec{g}$ (m_0 est la masse de fluide déplacé) et des mêmes forces pressantes \vec{F} . Leur résultante est donc $\vec{F} = -m_0 \vec{g}$ et leur moment est nul au centre d'inertie du fluide déplacé, appelé centre de poussée.

*La poussée d'Archimède est opposée au poids de fluide déplacé.
Le centre de poussée est au centre d'inertie du fluide déplacé.*

2.6. Mesure des pressions

On met un tube rempli de mercure dans une cuve de mercure.



$76 \text{ cm de Hg} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $= 1 \text{ atm}$ $1 \text{ mm de Hg} = 1 \text{ torr}$

Les pressions en A et B valent respectivement

$$P_A = P_{\text{atmosphérique}} = 1 \text{ atm}$$

$$P_B = 0$$

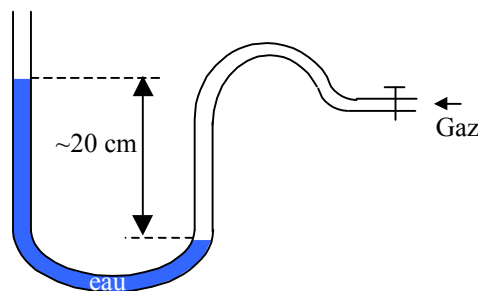
Or nous savons que

$$P_A - P_B = \mu_{\text{Hg}} \cdot g \cdot h$$

D'où

$$P_A = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Autre moyen de mesure :



3. La température

3.1. Notion d'équilibre thermique

Dans une casserole d'eau bouillante (système A), plaçons une règle de cuivre (système B) et une thermistance (système C). La règle de cuivre s'allonge, la conductance de la thermistance augmente. On dit aussi que leurs températures augmentent. Longueur de la règle et conductance de la thermistance dépendent de la température ; ce sont des **grandeurs thermométriques**.

Au bout d'un certain temps, la longueur de la règle et la conductance de la thermistance se stabilisent. On dit que les systèmes B et C sont en **équilibre thermique** avec A.

Le **principe zéro** de la thermodynamique énonce que si deux systèmes B et C sont en équilibre thermique avec un même système A, ils sont en équilibre thermique entre eux : A, B et C ont la même température.

La longueur de la règle, la conductance de la thermistance peuvent servir à repérer des températures.

3.2. Echelles centésimales

On choisit de définir une température par une fonction affine d'une grandeur thermométrique.

On plonge la règle de cuivre dans un bain contenant de l'eau et de la glace en équilibre thermique sous pression atmosphérique normale. On mesure la longueur l_0 de la règle et on pose que sa température est $\theta = 0^\circ$.

On plonge la règle de cuivre dans un bain contenant de l'eau bouillante sous pression atmosphérique normale. On mesure sa longueur l_{100} et on pose que sa température est $\theta = 100^\circ$.

On met la règle en équilibre thermique avec un système quelconque. On mesure sa longueur l . Par définition, la température centésimale de la règle et donc du système est la fonction affine de l définie par :

$$\theta = 100 \frac{l - l_0}{l_{100} - l_0} \quad \begin{array}{l} \theta = 0^\circ\text{C} \Rightarrow l = l_0 \\ \theta = 100^\circ\text{C} \Rightarrow l = l_{100} \\ \frac{\theta - 0}{100 - 0} = \frac{l - l_0}{l_{100} - l_0} \end{array}$$

On a ainsi défini une échelle centésimale de température.

On peut recommencer le même travail en choisissant comme grandeur thermométrique la conductance G de la thermistance.

Mais, si on se sert de ces deux thermomètres pour mesurer une température, on ne trouvera le même résultat que si $\theta = 0^\circ$ ou 100° !

Cette définition de la température a deux gros inconvénients :

- elle dépend du thermomètre utilisé
- elle permet de repérer une température et non de la mesurer : on peut définir l'égalité de deux températures mais on ne peut définir ni la somme ni le rapport de deux températures.

3.3. Echelle des gaz

Considérons un quantité n d'un gaz donné. Sa pression P (à volume constant), son volume V (à pression constante), le produit PV sont des grandeurs thermométriques.

A une température θ_1 , on mesure le volume V du gaz pour plusieurs valeur de la pression P ; On trace la courbe donnant PV en fonction de P .

On recommence le même travail à une autre température θ_2 .

On recommence ensuite ces deux série de mesure avec la même quantité n de différents gaz. On obtient les courbes suivantes :

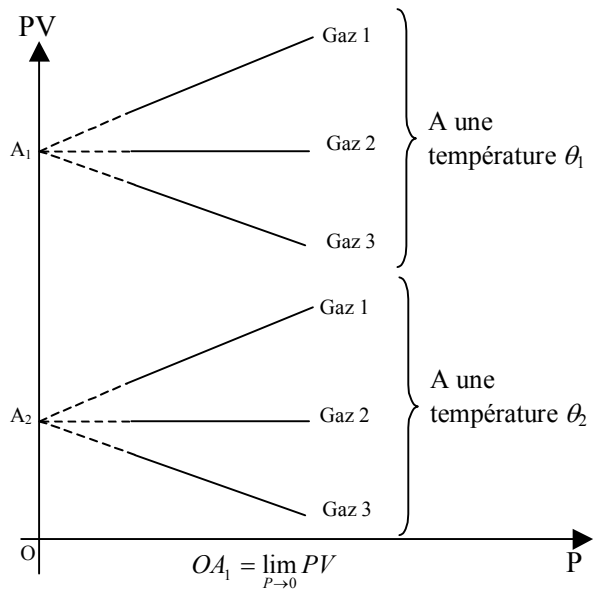
$(PV)_0 = \lim_{P \rightarrow 0} (PV)$ dépend de la température

(c'est une grandeur thermométrique) mais est indépendant de la nature du gaz.

On définit le rapport de deux températures absolues T_1 et T_2 par :

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{(PV)_{01}}{(PV)_{02}} = \frac{\lim_{P \rightarrow 0} (PV)_{\theta_1}}{\lim_{P \rightarrow 0} (PV)_{\theta_2}}$$

La température absolue est une grandeur mesurable.



3.4. Température absolue

Il reste à fixer l'unité de température absolue. Il suffit pour cela de fixer la valeur d'une température. On la choisit pour que l'unité (appelée Kelvin) soit la plus proche possible du degré centigrade défini par l'échelle centésimale d'un thermomètre à liquide.

La température de référence est celle du point triple de l'eau : l'eau liquide, la glace et la vapeur d'eau sont en équilibre à une température absolue qui, par définition, vaut exactement :

$$T_0 = 273,16 \text{ K}$$

La température absolue de fusion de la glace sous pression atmosphérique normale est : $T_1 \approx 273,15 \dots \text{ K}$ et sa température d'ébullition $T_2 \approx 373,15 \dots \text{ K}$. Ces deux valeurs montrent bien que le degré centigrade est très voisin du Kelvin.

3.5. Température Celsius

La température Celsius est définie par : $\theta = \left(\frac{T}{1\text{K}} - 273,15 \right) ^\circ\text{C}$.

L'échelle Celsius est une échelle centésimale.

Température Celsius et température absolue ne sont pas des grandeurs proportionnelles ; il est donc indispensable d'utiliser des symboles différents (θ et T).

II

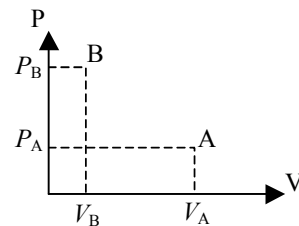
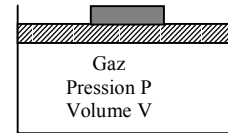
Le premier principe de la Thermodynamique

1. Les transformations d'un système

1.1. Transformation brutale, quasi-statique ou réversible

Nous allons expliquer ces notions sur un exemple. Considérons le système formé d'un récipient cylindrique contenant un gaz et fermé par un piston mobile (système = cylindre + piston + gaz).

A l'état initial, la pression du gaz est P_1 et son volume V_1 . On modifie la pression extérieure P_{ext} exercée sur le piston. A l'état final, la pression du gaz est P_2 et son volume V_2 .



La modification de la pression extérieure a pu être quasi instantanée. Au cours de cette transformation, le système n'est pas en équilibre. Sa pression n'est pas définie à chaque instant. On ne peut pas représenter l'évolution du gaz dans le diagramme (P, V) . La transformation subie par le gaz est dite **brutale**.

La modification de la pression extérieure a pu être très lente (le temps de relaxation du système est très petit devant la durée de la transformation). Au cours de la transformation, la pression du gaz est définie à chaque instant. Il est possible de représenter l'évolution du gaz par une courbe dans le diagramme (P, V) . La transformation subie par le système est dite **quasi-statique**.

Il est possible de faire évoluer la pression extérieure en sens inverse. Si le gaz suit dans le diagramme (P, V) le chemin inverse, la transformation est dite **réversible**. Dans le cas contraire, les chemins "aller" et "retour" sont différents ; la transformation est quasi-statique mais **irréversible**.

Dans notre exemple, la transformation sera **réversible** s'il n'y a pas de frottement entre le piston et le récipient. Dans ce cas, la transformation étant infiniment lente, le piston est à chaque instant en équilibre mécanique :

$$P = P_{\text{ext}}$$

Soit S la surface du piston. S'il y a frottement du piston sur le cylindre, lorsque la pression extérieure augmente, l'équilibre du piston s'écrit :

$$P_{\text{ext}} S - f - PS = 0$$

Lorsque la pression extérieure diminue, l'équilibre du piston s'écrit :

$$P_{\text{ext}} S + f - PS = 0$$

Dans les deux cas, la transformation est **irréversible** et

$$P \neq P_{\text{ext}}$$

1.2. Transformations particulières

Un système subit une transformation **isotherme** si sa température reste constante pendant toute la durée de la transformation.

Si le système est en contact avec un thermostat, température initiale et température finale sont égales. Mais, si la transformation est irréversible, au cours de l'évolution du système sa température peut varier. Elle peut même ne pas être définie à tout instant.

La transformation est alors qualifiée de **monotherme**.

Un système subit une transformation **isobare** si sa pression reste constante pendant toute la durée de la transformation.

Si la pression extérieure qui s'exerce sur le système est constante, pression initiale et pression finale sont égales. Mais, si la transformation est irréversible, au cours de l'évolution du système sa pression peut varier. Elle peut même ne pas être définie à tout instant. La transformation est alors qualifiée de **monobare**.

Un système subit une transformation **isochore** si son volume reste constant pendant toute la durée de la transformation.

Une transformation est dite **cyclique** si l'état initial et l'état final du système sont identiques.

2. Travail des forces de pression

2.1. Travail élémentaire

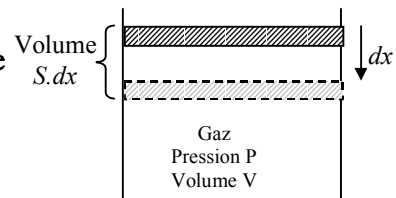
Considérons de nouveau le système formé par un récipient cylindrique contenant un gaz et fermé par un piston de masse négligeable.

L'extérieur exerce sur le piston de surface S une pression P_{ext} .

Si le piston s'enfonce de dx , le travail élémentaire reçu par le système est $\delta W = +P_{\text{ext}} S dx$.

Mais, $S dx$ représente la diminution de volume du système :
 $S dx = -dV$, d'où

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



$$\delta W = P_{\text{exterieur}} \cdot S \cdot dx$$

Si le système a une forme quelconque, on décompose l'enveloppe en une infinité de "pistons" élémentaires et on démontre de même que $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$.

2.2. Transformation finie

On considère le système formé par un fluide contenu à l'intérieur d'une enveloppe dont le volume, sous l'effet de forces pressantes extérieures, passe de V_1 à V_2 . Le travail de ces forces de pression reçu par le système est :

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -P_{\text{ext}} dV$$

Si la transformation est isochore, le volume est constant donc $W = 0$.

Si la transformation est monobare, P_{ext} est une constante donc $W = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$

Si la transformation est réversible la pression extérieure est à chaque instant égale à la pression P du gaz donc $W = \int_{V_1}^{V_2} -P dV$.

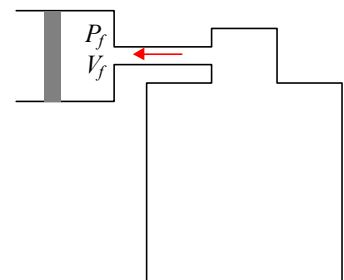
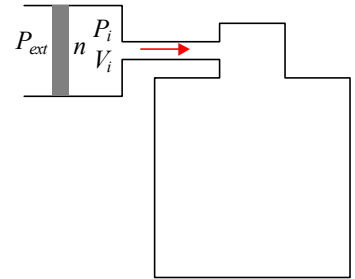
2.3. Travail d'admission et travail de refoulement

Le travail d'admission est le travail des forces pressantes fourni par le milieu extérieur à un gaz lors de son admission dans un récipient. La quantité n de gaz qui entrera dans le récipient peut être fictivement isolée dans un cylindre, fermé par un piston "idéal" sans masse et sans frottement. Soit V_i le volume occupé par la quantité n de gaz dans les conditions T_i et P_i de température et de pression avant son entrée dans le récipient. Le travail d'admission est :

$$W_{\text{adm}} = + P_i V_i$$

De même, si un gaz sort d'un récipient, le travail des forces pressantes fourni par le milieu extérieur à ce système est appelé travail de refoulement. La quantité n de gaz sorti peut être fictivement isolée dans un cylindre fermé par un piston "idéal". Soit V_f le volume occupé par le gaz dans les conditions T_f et P_f de température et de pression après sa sortie. Le travail de refoulement est :

$$W_{\text{ref}} = - P_f V_f$$



2.4. Représentation graphique

Considérons une transformation réversible faisant passer un gaz d'un état A à un état B. Cette transformation est représentée dans le diagramme (P,V) appelé diagramme de Clapeyron.

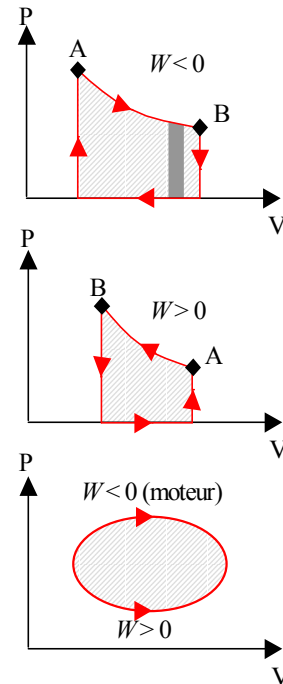
Le travail des forces pressantes reçu par le gaz est

$$W = \int_{V_A}^{V_B} -P_{\text{ext}} dV = \int_{V_A}^{V_B} -P dV .$$

Il est représenté par l'aire algébrique de la surface hachurée (si le volume augmente, l'aire est négative).

Si le gaz subit une transformation cyclique, le travail qu'il reçoit est égal à l'aire du cycle.

Si le cycle est décrit dans le sens négatif (sens des aiguilles d'une montre), le travail reçu est négatif. Le système fournit donc du travail au milieu extérieur. C'est un cycle moteur.



3. Le premier principe de la Thermodynamique

3.1. Énergie mécanique et énergie interne

Un système thermodynamique est formé d'un très grand nombre de particules "microscopiques". Ces particules exercent les unes sur les autres des forces d'interaction qui sont conservatives et qui permettent de définir une énergie potentielle E_p du système (indépendante du référentiel).

L'énergie cinétique est la somme de l'énergie cinétique dans le référentiel barycentrique K^* et de l'énergie cinétique K_G d'un point matériel de masse égale à la masse M du système et qui serait confondu avec son centre d'inertie (deuxième théorème de König) : $K_G = \frac{1}{2} M v_G^2$.

L'énergie mécanique du système est $E = E_p + K^* + K_G$.

Par définition, $U = E_p + K^*$ est appelée **énergie interne** du système.

3.2. Le premier principe

L'énergie interne dépend théoriquement de la position et de la vitesse de chaque particule composant le système.

Le premier principe de la thermodynamique affirme que l'énergie interne ne dépend que des paramètres d'états (macroscopiques) caractérisant le système.

Si, au cours d'une transformation, le système reçoit un travail W et subit une variation d'énergie mécanique ΔE , le principe de conservation de l'énergie permet d'écrire qu'il a reçu une énergie $\Delta E = W + Q$. Q est l'énergie reçue sous une autre forme qu'un travail ; Q est appelée chaleur reçue ou énergie reçue par transfert thermique.

$$\Delta E = \Delta U + \Delta K_G = W + Q$$

Dans la plupart des cas étudiés en thermodynamique, K_G est nul ou très faible. On pourra alors écrire $\Delta E = \Delta U$ et

$$\Delta U = W + Q$$

D'après le premier principe de la thermodynamique, U est une fonction d'état, fonction des paramètres macroscopiques du système.

Lors d'une transformation, sa variation ne dépend que de l'état initial et de l'état final.

Au contraire, W et Q ne sont pas des fonctions d'état. Si on ne précise que l'état initial et l'état final, on ne peut calculer séparément W et Q mais seulement leur somme $W + Q$.

Lors d'une transformation élémentaire, la conservation de l'énergie s'écrit :

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

dU est la différentielle de la fonction d'état U .

δW et δQ ne sont pas des différentielles mais seulement des travaux et transferts thermiques élémentaires. On ne doit pas les écrire dW et dQ .

Pour caractériser l'état macroscopique d'une quantité n d'un corps pur donné, deux paramètres d'état suffisent parmi P (pression), T (température absolue), et V (volume), le troisième étant déterminé par l'équation d'état $f(P, V, T) = 0$.

D'après le premier principe, U est donc fonction de deux paramètres d'état que l'on peut choisir parmi P , V et T .

Si on écrit $U(T, V)$ alors $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T} dV$

Si on écrit $U(T, P)$ alors $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{P} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{T} dP$

L'indice indiquant le paramètre fixe dans la dérivée partielle est indispensable car, contrairement aux us et coutumes mathématiques, U désigne aussi bien la fonction $U(T, V)$ que $U(T, P)$ ou $U(P, V)$...

3.3. Transformation isochore

Soit un système thermodynamique ne recevant comme travail W que le travail des forces de pression et de la chaleur Q . Si la transformation est isochore $W = 0$ et $\Delta U = Q$.

Une telle transformation peut par exemple avoir lieu lorsqu'un gaz évolue dans une enceinte rigide.

3.4. Transformation adiabatique

Par définition, un système subit une transformation adiabatique si $Q = 0$ et donc $\Delta U = W$. Il reçoit uniquement de l'énergie sous forme de travail. Une telle transformation peut avoir lieu si le système évolue dans une enceinte limitée par une paroi ne permettant pas de transfert thermique. La paroi est dite **adiabatique** (= isolant thermique).

Une transformation très rapide (durée très faible devant les temps caractéristiques des transferts de thermique) peut être considérée comme adiabatique.

Une paroi qui laisse passer la chaleur et permet donc un équilibre thermique est dite **diatherme**.

4. Enthalpie

4.1. Définition

Soit un système thermodynamique caractérisé par un volume V et une pression P supposée uniforme. Par définition, son enthalpie est :

$$H = U + PV$$

D'après le premier principe, U est fonction d'état ; P et V sont des paramètres d'état donc H est aussi une fonction d'état.

H , comme U et comme PV se mesure en Joule.

Pour une quantité n d'un corps pur donné, H est comme U fonction de deux paramètres parmi P , V et T . H : fonction d'état extensive

4.2. Transformation monobare

Soit un système thermodynamique ne recevant comme travail W que le travail des forces de pression et de la chaleur Q .

Si la transformation est monobare, les pressions initiale P_i et finale P_f sont égales à la pression extérieure P_{ext} qui est constante et $W = P_{\text{ext}}(V_i - V_f) = P_i V_i - P_f V_f$.

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

$$(U_f + P_f V_f) - (U_i + P_i V_i) = Q$$

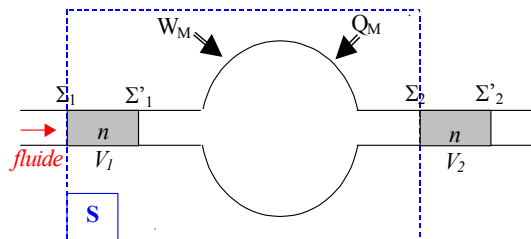
$$\Delta H = Q$$

Lors d'une transformation
 isochore, $\Delta U = Q$
 monobare, $\Delta H = Q$ (*Isobare également*)
 adiabatique, $\Delta U = W$

4.3. Ecoulement d'un fluide

Soit une machine thermique M (turbine par exemple) traversée par un fluide (vapeur par exemple) en continu (régime permanent).

Le système S' est d'abord constitué du fluide entre Σ_1 et Σ'_1 , puis du fluide entre Σ_2 et Σ'_2



Considérons le système S formé par la machine et par le gaz compris à la date t entre les sections Σ_1 et Σ_2 . A la date t' , Σ_1 s'est déplacé en Σ'_1 et Σ_2 en Σ'_2 . La conservation de la quantité de matière dans M (régime permanent) impose que la quantité n de fluide comprise entre Σ_1 et Σ'_1 soit égale à celle comprise entre Σ_2 et Σ'_2 . (*Ceci constitue le système S'*)

Entre t et t', la variation d'énergie mécanique de S est $\Delta U + \Delta K_G = W_M + Q_M + W_P$.
 W_M est le travail fourni par le milieu extérieur à la machine entre t et t',
 Q_M est la chaleur reçue par la machine entre t et t',
 W_P est le travail des forces de pression. Il s'exerce sur les surfaces Σ_1 et Σ_2 . C'est la somme du travail d'admission $+ P_1 V_1$ et du travail de refoulement $- P_2 V_2$ donc
 $W_P = + P_1 V_1 - P_2 V_2$

Mais, $\Delta U + \Delta K_G$ représente aussi la variation d'énergie mécanique du système S'

$$\Delta U' + \Delta K'_G = W_M + Q_M + P_1 V_1 - P_2 V_2 \text{ Admission/refoulement}$$

$$\Delta U' + \Delta K'_G = W_M + Q_M - \Delta(PV)'$$

$$\Delta H' + \Delta K'_G = W_M + Q_M$$

Si $\Delta K'_G$ est négligeable, ce qui est le cas le plus fréquent, alors

$\Delta H' = W_M + Q_M$

remarque : parler de l'enthalpie de S' a une signification car sa pression est uniforme. Parler de l'enthalpie de S n'a aucun sens. Mais W_M et Q_M sont des travaux et chaleurs reçus par S et non par S'. La considération des deux systèmes S et S' est donc indispensable pour cette démonstration.

5. Capacités thermiques

5.1. Définitions

Considérons un système formé d'une quantité n d'un corps pur dont l'état ne dépend que de deux paramètres parmi P, V et T.

Son énergie interne peut être considérée comme une fonction de T et V : $U(T, V)$.

Sa capacité thermique à volume constant est définie par :

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

Une capacité thermique se mesure en $J.K^{-1}$.

Pour la mesurer, il faut faire subir au système une transformation "élémentaire" à volume constant et mesurer les variations d'énergie interne et de température. Mais, si le volume est constant, le travail reçu est nul et $dU = \delta Q$ donc

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_v$$

L'enthalpie H du système peut être considérée comme une fonction de T et P : H(T,P).
Sa capacité thermique à pression constante est définie par :

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

Son unité légale est le J.K⁻¹.

Pour la mesurer, il faut faire subir au système une transformation "élémentaire" à pression constante et mesurer les variations d'enthalpie et de température. Mais, si la pression est constante, la variation d'enthalpie est égale à la chaleur reçue, dH = δ Q donc

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p$$

4.2. Chaleur massique et chaleur molaire

Les deux capacités thermiques C_p et C_v sont comme U et H des grandeurs extensives, proportionnelles à la quantité de matière. On peut définir des capacités thermiques relativement à l'unité de quantité de matière ; on les appelle chaleurs molaires à volume ou à pression constante :

$$C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad \text{et} \quad C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Elles se mesurent en J.K⁻¹.mol⁻¹.

On peut aussi définir des capacités thermiques relativement à l'unité de masse ; on les appelle chaleurs massiques à volume ou à pression constante :

$$C_v = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad \text{et} \quad C_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Elles se mesurent en J.K⁻¹.kg⁻¹.

Les symboles utilisés sont souvent les mêmes (C_p et C_v). On les distingue les unes des autres par leurs noms et leurs unités.

4.3. Gaz, liquide ou solide

Nous montrerons que pour un gaz C_p et C_v sont différents l'un de l'autre (exercice n°4).

Un solide ou un liquide peut en première approximation, être assimilé à un corps de volume invariable (incompressible). Son état ne dépend plus que de la température. L'énergie interne n'est fonction que de la température : U(T). On ne définit plus qu'une seule capacité thermique

$$C = \frac{dU}{dT} = \frac{\delta Q}{\delta T}$$

III

Equation d'état et coefficients thermoélastiques

1. Coefficients thermoélastiques des fluides

Pour un fluide quelconque, on définit trois coefficients thermoélastiques.

Le coefficient de dilatation isobare $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ Signifie à pression constante

Il a la dimension de l'inverse d'une température; il se mesure en K^{-1} .

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

Il a aussi la dimension de l'inverse d'une température ; il se mesure aussi K^{-1} .

Le coefficient de compressibilité isotherme $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

Il a la dimension de l'inverse d'une pression ; il se mesure en Pa^{-1} .

Ces trois coefficients sont le plus souvent positifs.

Si la pression P , le volume V et la température absolue T du fluide sont liés par une équation d'état de la forme $f(P, V, T) = 0$, établir une relation entre ces trois coefficients.

$$df = 0 = \frac{\partial f}{\partial T} .dT + \frac{\partial f}{\partial V} .dV + \frac{\partial f}{\partial P} .dP$$

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

$$\left(-\frac{\frac{\partial f}{\partial T}}{\frac{\partial f}{\partial V}} \right) \times \left(-\frac{\frac{\partial f}{\partial V}}{\frac{\partial f}{\partial P}} \right) \times \left(-\frac{\frac{\partial f}{\partial P}}{\frac{\partial f}{\partial T}} \right) = -1$$

$$\alpha \cdot V \times \frac{1}{\chi_T \cdot V} \times \frac{1}{\beta \cdot P} = -1$$

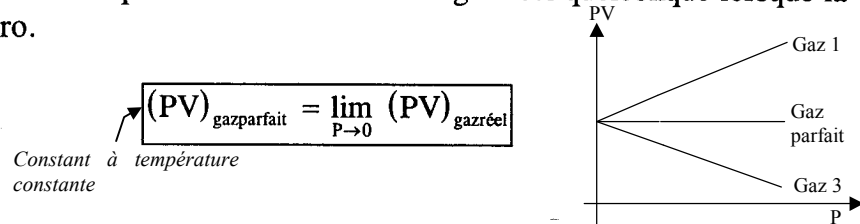
$$\boxed{\frac{\alpha}{\beta \chi_T} = P}$$

2. Gaz parfaits

2.1. Equation d'état

A température fixée, le produit PV de la pression par le volume d'un gaz réel varie peu avec la pression. Sa limite quand la pression tend vers zéro est indépendante de la nature du gaz.

Un gaz parfait est un gaz pour lequel, à température constante, PV serait rigoureusement indépendant de la pression et qui s'identifierait avec un gaz réel quelconque lorsque la pression tend vers zéro.



Par définition de la température absolue, pour un gaz parfait, (PV) est proportionnel à T. La pression P est un paramètre d'état intensif ; le volume V est un paramètre d'état extensif. (PV) est donc extensif et proportionnel à la quantité de matière n du gaz.

$\frac{PV}{nT}$ est une constante universelle appelée constante molaire des gaz parfaits et notée R.

Sa valeur est $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

L'équation d'état d'un gaz parfait est donc :

$$\boxed{PV = nRT}$$

2.2. Volume molaire

Lorsqu'un gaz est assimilable à un gaz parfait, le volume occupé par une mole de ce gaz, appelé volume molaire, ne dépend que de la température et de la pression. Il est indépendant de sa nature.

Dans les conditions dites normales c'est à dire sous une pression $P_0 = 1 \text{ atm.} = 1,013.10^5 \text{ Pa}$, et à la température $T_0 = 273,15 \text{ K}$, calculer le volume molaire d'un gaz parfait.

$$\frac{V_0}{n} = \frac{8,314 \times 273,15}{1,013.10^5} = 22,4.10^{-3} \text{ m}^3 / \text{mol}$$

$$\frac{V_0}{n} = 22,4 \text{ L} / \text{mol}$$

remarque : c'est en réalité le volume molaire qui est déterminé expérimentalement. De sa valeur, on déduit celle de R.

2.3. Mélange de gaz parfaits

Si on mélange deux gaz assimilables à des gaz parfaits et que les deux gaz n'interagissent pas, le mélange a les propriétés d'un gaz parfait unique. C'est un **mélange idéal**.

Dans un mélange idéal de gaz parfaits à l'équilibre, chacun des gaz occupe la totalité du volume V et tous sont à la même température T .

Soit n_i la quantité de gaz n°i contenu dans ce mélange. La **pression partielle** de ce gaz est définie par :

$$p_i = n_i \frac{RT}{V}$$

$$\sum_i p_i = \frac{RT}{V} \sum_i n_i = n \frac{RT}{V}$$

n étant la quantité totale de gaz du mélange.

Mais le mélange étant idéal, il a les propriétés d'un gaz parfait. Sa pression est $P = n \frac{RT}{V}$.

Par identification, on en déduit que la pression du mélange est la somme des pressions partielles de chacun des gaz.

$$\sum_i p_i = P$$

La **fraction molaire** du gaz n°i est définie par $X_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$.

$$\text{Mais, } X_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i \frac{RT}{V}}{\sum_i n_i \frac{RT}{V}} = \frac{p_i}{P}$$

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{p_i}{P}$$

Soit M_i la masse molaire du gaz n°i.

Par définition, la masse molaire du mélange est :

$$M = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i X_i M_i$$

exemple : L'air est considéré comme un mélange idéal d'azote, d'oxygène et d'argon, assimilés à des gaz parfaits. Leurs fractions molaires sont respectivement 78%, 21% et 1%. Déterminer la masse molaire de l'air.

$$M = 78\% \times 14 \times 2 + 21\% \times 16 \times 2 + 1\% \times 40 = 29,0 \text{ g/mol}$$

2.4. Masse volumique et densité

La masse volumique d'un gaz est sa masse par unité de volume.

Donner son expression en fonction de sa pression P, de sa température T et de sa masse molaire M, s'il est assimilable à un gaz parfait.

$$P.V = n.R.T = \frac{m}{M}.R.T \quad \mu = \frac{m}{V}$$

$$\boxed{\mu = \frac{P.M}{R.T}}$$

La densité d'un gaz est rapportée à l'air. C'est le rapport entre la masse d'un volume V de ce gaz et la masse du même volume V d'air, les deux volumes étant mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression.

Le gaz et l'air étant assimilés à des gaz parfaits, exprimer la densité du gaz en fonction de sa masse molaire M et de la masse molaire de l'air $M' = 29 \text{ g.mol}^{-1}$.

$$m = \frac{P.V.M}{R.T} \quad \text{et} \quad m_{air} = \frac{P.V.M_{air}}{R.T} \quad \text{donc} \quad \frac{m}{m_{air}} = \frac{M}{M_{air}}$$

$$\boxed{d = \frac{M / \text{g.mol}^{-1}}{29}}$$

2.5. Coefficients thermoélastiques

Déterminer les expressions des trois coefficients thermoélastiques α , β et χ_T d'un gaz parfait et vérifier l'équation qui les relie.

$$\begin{array}{lll} \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P & V = \frac{n.R.T}{P} & \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{n.R}{P} & \boxed{\alpha = \frac{1}{T}} \\ \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V & P = \frac{n.R.T}{V} & & \boxed{\beta = \frac{1}{T}} \\ \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T & \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = n.R.T \left(-\frac{1}{P^2} \right) & & \boxed{\chi_T = \frac{1}{P}} \end{array}$$

3. Application : équilibre d'une atmosphère isotherme

On suppose l'atmosphère formé d'un mélange idéal de gaz parfaits, de masse molaire M et de température constante T.

Etablir la loi de variation de la pression avec l'altitude. Quelle est la longueur caractéristique des variations de la pression ? Déterminer l'ordre de grandeur de cette longueur.

$$\frac{dP}{dz} = -\mu.g = -\frac{P.M}{R.T} \quad \text{On pose} \quad \frac{R.T}{M.g} = H = 8 \text{ km (homogène à une longueur)}$$

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -\int_0^z \frac{dz}{H} \quad \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\frac{z}{H}$$

$$\boxed{P = P_0.e^{-z/H}}$$

IV

Théorie cinétique des gaz parfaits

Préliminaire

Dans le chapitre qui suit, nous utiliserons les intégrales $I_p = \int_0^{\infty} x^p e^{-x^2} dx$.

On peut démontrer que $I_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$.

Calculer I_1 et établir une relation de récurrence entre I_p et I_{p-2} .

En déduire les valeurs de I_2 , I_3 et I_4 .

$$I_1 = \int_0^{\infty} x.e^{-x^2}.dx = \frac{1}{2}$$

$$\boxed{I_1 = \frac{1}{2}}$$

On pose $u = x^{p-1}$ et $v = x.e^{-x^2}$

Ainsi,

$$du = (p-1)x^{p-2}.dx$$

$$dv = x.e^{-x^2}.dx$$

On cherche la relation de récurrence

$$I_p = \int_0^{\infty} u.dv = \left[-x^{p-1} \cdot \frac{e^{-x^2}}{2} \right]_0^{\infty} - \int_0^{\infty} -\frac{p-1}{2} x^{p-2} .e^{-x^2} .dx$$

d'où

$$\boxed{I_p = \frac{p-1}{2} .I_{p-2}}$$

$$\boxed{I_2 = \frac{\sqrt{\pi}}{4}}$$

$$\boxed{I_3 = \frac{1}{2}}$$

$$\boxed{I_4 = 3 \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{8}}$$

1. Modèle microscopique du gaz parfait

Un gaz parfait est un gaz dont l'équation d'état est $PV = nRT$ à toute température.

Si la pression devient très grande ($P \rightarrow \infty$), $PV = nRT$ étant une constante, le volume devient très petit ($V \rightarrow 0$). Ceci n'est possible que si les volumes des molécules sont négligeables.

Les dimensions des molécules d'un gaz parfait sont nulles

Un gaz réel se confond avec le gaz parfait quand $P \rightarrow 0$. Or, si $P \rightarrow 0$, $PV = nRT$ étant une constante, $V \rightarrow \infty$.

Le gaz réel se confond donc avec le gaz parfait lorsque les distances entre les molécules deviennent infinies. Les forces d'interaction entre les molécules sont alors infiniment faibles.

Les molécules d'un gaz parfait n'exercent aucune force d'interaction à distance.

Considérons un gaz pur (molécules identiques) en équilibre thermique avec un thermostat de température T. Les N molécules sont animées de mouvements incessants : il ne s'agit pas d'un équilibre statique qui serait caractérisé par l'immobilité de toutes les molécules mais d'un **équilibre statistique** caractérisé par l'**invariabilité au cours du temps de la répartition des positions et des vitesses moléculaires**.

Répartition des positions : la densité moléculaire est la même à tout instant et en tout point du volume occupé par le gaz.

Répartition des vitesses : la loi de répartition des vitesses est la même en tout point de l'espace (**homogénéité de la répartition des vitesses**) ; en projection sur un axe, la loi de répartition de la vitesse est la même quelle que soit la direction de cet axe (**isotropie de la répartition des vitesses**).

Ces seules contraintes d'homogénéité et d'isotropie permettent d'établir la loi de la répartition des vitesses dans un gaz parfait en équilibre thermique à la température T.

2. Loi de distribution des vitesses de Maxwell

Cette loi fut établie par Maxwell, physicien écossais, en 1859. Sa démonstration est hors programme. Nous n'en donnerons que le résultat.

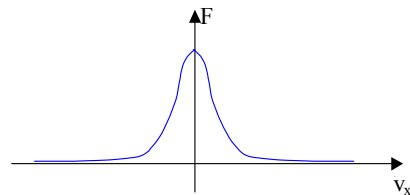
Soit N molécules d'un gaz pur en équilibre thermique dans un récipient de volume V.

2.1. Distribution de la composante du vecteur vitesse sur un axe

Soit un axe $x'x$ quelconque, fixe par rapport au récipient. Le nombre dN de molécules du gaz dont la composante V_x de la vitesse à la date t est comprise entre v_x et $v_x + dv_x$ est :

- indépendante de t (équilibre statistique)
- indépendante de la direction de l'axe $x'x$ (isotropie des vitesses)
- proportionnel à N
- proportionnel à dv_x
- fonction de v_x

$$dN = N F(v_x) dv_x$$



La loi de Maxwell donne la forme de la fonction $F(v_x)$, appelée densité de probabilité :

$$F(v_x) = \alpha \exp(-\beta v_x^2)$$

Quelles sont les dimensions des deux constantes α et β ?

β a les dimensions de l'inverse du carré d'une vitesse

α a les dimensions de l'inverse d'une vitesse

Si $v_x \rightarrow \infty$, la densité de probabilité ne peut pas être infinie donc β est positif.

$$F(v_x) \rightarrow 0 \text{ si } v_x \rightarrow \infty$$

Le nombre de molécules dont la vitesse V_x est comprise entre $-\infty$ et $+\infty$ est N. En déduire l'expression de α en fonction de β .

$$\int_{-\infty}^{\infty} N.F(v_x).dv_x = N \quad \text{en posant } x = \sqrt{\beta}.v_x, \text{ il vient } \frac{2.\alpha}{\sqrt{\beta}} \int_0^{\infty} e^{-x^2}.dx = 1$$

$$\begin{aligned} \sqrt{\pi}.\alpha &= \sqrt{\beta} \\ \alpha &= \sqrt{\beta/\pi} \end{aligned}$$

2.2. Distribution de la valeur de la vitesse

Cette première loi de distribution permet de démontrer que le nombre de molécules dont la valeur V de la vitesse est comprise entre v et $v + dv$ est de la forme :

$$dN = N f(v) dv \quad \text{avec} \quad f(v) = a v^2 \exp(-\beta v^2)$$

Le nombre de molécules dont la valeur V de la vitesse est comprise entre 0 et $+\infty$ est N . En déduire l'expression de a en fonction de β .

$$\int_0^{\infty} N \cdot f(v) \cdot dv = N \quad \text{En posant } x = \sqrt{\beta} \cdot v, \text{ il vient } \frac{a}{(\sqrt{\beta})^3} \cdot I_2 = 1$$

$$a = 4 \cdot \frac{(\sqrt{\beta})^3}{\sqrt{\pi}}$$

2.3. Valeurs moyennes

Compte tenu des lois de distribution de V_x et de V déterminer :
la valeur moyenne $\langle V \rangle$ de la vitesse V

$$\langle V \rangle = \frac{\int_0^{\infty} v \times N \cdot f(v) \cdot dv}{\int_0^{\infty} N \cdot f(v) \cdot dv} \quad \text{En posant } x = \sqrt{\beta} \cdot v \text{ il vient } \langle V \rangle = \frac{\int_0^{\infty} \frac{x^3}{(\sqrt{\beta})^4} \cdot e^{-x^2} \cdot dx}{\int_0^{\infty} \frac{x^2}{(\sqrt{\beta})^3} \cdot e^{-x^2} \cdot dx} = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \cdot \frac{I_3}{I_2}$$

D'où

$$\langle V \rangle = \frac{2}{\sqrt{\beta \cdot \pi}}$$

la vitesse quadratique moyenne u^* , u^{*2} étant la valeur moyennée de V^2

$$\langle V^2 \rangle = \frac{\int_0^{\infty} v^2 \times N \cdot f(v) \cdot dv}{\int_0^{\infty} N \cdot f(v) \cdot dv}$$

$$\text{En posant } x = \sqrt{\beta} \cdot v \text{ il vient } \langle V^2 \rangle = \frac{\int_0^{\infty} \frac{x^4}{(\sqrt{\beta})^5} \cdot e^{-x^2} \cdot dx}{\int_0^{\infty} \frac{x^2}{(\sqrt{\beta})^3} \cdot e^{-x^2} \cdot dx} = \frac{1}{\beta} \cdot \frac{I_4}{I_2}$$

D'où

$$u^* = \sqrt{\langle V^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3}{2 \cdot \beta}}$$

3. Interprétation microscopique de la pression

Au cours de leurs mouvements, les molécules du gaz heurtent les parois du récipient. Elles exercent donc sur ces parois des forces dont les valeurs moyennes au cours du temps constituent les forces de pression exercées par le gaz.

A l'échelle des molécules du gaz, la paroi, elle-même formée de particules, ne peut être assimilée à une surface lisse. Après le choc sur la paroi, la molécule du gaz a une vitesse dont la direction et la valeur sont sans relation avec les grandeurs correspondantes avant le choc. Mais, en moyenne, lorsque l'équilibre thermique entre le gaz et la paroi est atteint, **la distribution des vitesses incidentes est identique à la distribution des vitesses réfléchies.**

Par hypothèse, le gaz étant parfait, les molécules du gaz n'exercent les unes sur les autres aucune force d'interaction. Si, de plus, les molécules ne sont soumises à aucune force de champ (pas de champ de pesanteur en particulier), **elles sont uniformément réparties dans le volume V du récipient.**

Lorsque l'équilibre est atteint, sur des éléments de paroi de même aire, quelles que soient leurs positions et leurs orientations, s'arrêteront et repartiront en un certain temps Δt le même nombre ($\gg 1$) de molécules, avec les mêmes vitesses. **Les forces pressantes exercées sur la paroi sont donc normales à la paroi et la pression est la même en tout point.**

Soit $x'x$ l'axe perpendiculaire à l'élément de surface δS , orienté vers l'extérieur et de vecteur unitaire \vec{i} .

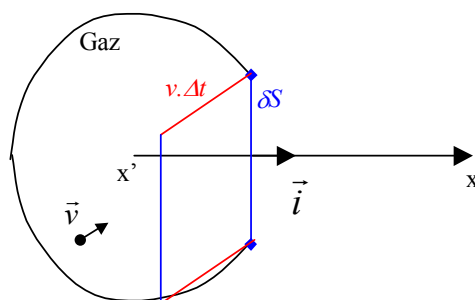
Une molécule de vitesse \vec{v} à la date t heurtera δS entre t et $t + \Delta t$ si $v_x > 0$ et si, à la date t , elle se trouve dans le cylindre de base δS et de génératrice $\vec{v} \Delta t$.
Le volume de ce cylindre est $\delta S \cdot \Delta t \cdot v_x$.

La probabilité pour qu'une molécule de vitesse \vec{v} à la date t heurte la surface δS entre t et $t + \Delta t$ est donc

$$\frac{\delta S \cdot \Delta t \cdot v_x}{V} \text{ si } v_x > 0 \text{ et nulle si } v_x < 0.$$

Lorsque cette molécule s'arrête sur δS , elle lui cède une quantité de mouvement dont la composante sur $x'x$ est mv_x . Une molécule de $v_x > 0$ donne donc en moyenne à δS entre t et $t + \Delta t$ une quantité de mouvement $\frac{\delta S \cdot \Delta t \cdot m \cdot v_x^2}{V}$.

Une molécule de vitesse \vec{v} à la date $t + \Delta t$ a quitté δS entre t et $t + \Delta t$ si $v_x < 0$ et si, à la date $t + \Delta t$, elle se trouve dans le cylindre de base δS et de génératrice $\vec{v} \Delta t$. Le volume de



ce cylindre est $\delta S \cdot \Delta t \cdot |v_x| = -\delta S \cdot \Delta t \cdot v_x$. La probabilité pour qu'une molécule de vitesse \vec{v} à la date $t + \Delta t$ ait quitté la surface δS entre t et $t + \Delta t$ est donc $\frac{-\delta S \cdot \Delta t \cdot v_x}{V}$ si $v_x < 0$ et nulle si $v_x > 0$. Si cette molécule quitte δS , elle lui donne une quantité de mouvement dont la composante sur $x'x$ est $-mv_x$. Une molécule de $v_x < 0$ donne donc en moyenne à δS entre t et $t + \Delta t$ une quantité de mouvement $\frac{+\delta S \cdot \Delta t \cdot m \cdot v_x^2}{V}$.

En moyenne, chaque molécule de gaz, cède à δS entre t et $t + \Delta t$ une quantité de mouvement $\frac{\delta S \cdot \Delta t \cdot m \cdot v_x^2}{V}$.

La paroi étant supposée en équilibre thermique avec le gaz, elle ne change pas la loi de répartition des vitesses. Celle-ci est donc la même pour les molécules de $v_x > 0$ et de $v_x < 0$.

Dans le récipient, il y a N molécules. La quantité de mouvement cédée par les molécules du gaz à δS entre t et $t + \Delta t$ est donc $\frac{N \cdot \delta S \cdot \Delta t \cdot m \cdot \langle v_x^2 \rangle}{V} = F \cdot \Delta t = P \cdot \delta S \cdot \Delta t$, $\langle v_x^2 \rangle$ étant la valeur moyenne de v_x^2 , F la valeur de la force pressante exercée sur δS et P la pression.

On en déduit donc $P = \frac{N \cdot m \cdot \langle v_x^2 \rangle}{V}$.

La distribution des vitesses étant isotrope,
 $u^{*2} = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$.

Donc $\langle v_x^2 \rangle = \frac{u^{*2}}{3}$ et

$$P = \frac{N m u^{*2}}{3 V}$$

4. Interprétation microscopique de la température

On identifie les expressions du produit $P \cdot V$ d'un gaz parfait données par l'équation d'état et par

la théorie cinétique des gaz : $PV = nRT = \frac{N m u^{*2}}{3}$

$\frac{N}{n} = \mathcal{N}$ est l'unité de quantité de matière, appelée nombre d'Avogadro.

$\frac{R}{\mathcal{N}} = k$ est une constante universelle appelée constante de Boltzmann.

kT est homogène à une énergie. L'unité légale de k est le $J \cdot K^{-1}$.

$$k = \frac{R}{\mathcal{N}} = 1,38 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$$

La vitesse quadratique moyenne des molécules augmente avec la température. C'est **l'agitation thermique**.

Cette relation entre u^* et T permet de déterminer la constante β de la loi de Maxwell :

$kT = \frac{mu^{*2}}{3}$ et, d'après le § 2.3., $u^{*2} = \frac{3}{2\beta}$. On en déduit $\beta = \frac{m}{2kT}$ et les densités de probabilité

$$F(v_x) = \alpha \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \quad \text{et} \quad f(v) = a v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

5. Energie interne d'un gaz parfait

L'énergie interne est la somme de l'énergie potentielle E_p et de l'énergie cinétique dans le référentiel barycentrique K^* .

Par définition, il n'existe aucune force d'interaction entre les molécules d'un gaz parfait.

L'énergie potentielle est nulle et $U = K^*$.

5.1. Gaz parfait monoatomique (G.P.M.)

Les molécules d'un gaz parfait sont par définition de dimensions négligeables. Si elles sont de plus monoatomiques, elles sont assimilables à des points matériels. Leur énergie

cinétique est $\frac{1}{2}mv^2$.

N molécules d'un gaz parfait monoatomique à la température T ont donc une énergie interne

$$U = N \times \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = N \times \frac{1}{2}mu^{*2} = N \times \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}nRT$$

L'énergie interne d'un G.P.M. n'est fonction que de sa température.

Sa chaleur molaire à volume constant est $C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}R$.

5.2. Gaz parfait polyatomique

Bien que de dimensions négligeables, les molécules d'un gaz parfait polyatomique possèdent une énergie cinétique de rotation et une énergie cinétique de vibration en plus de leur

énergie cinétique de translation $\frac{1}{2}mv^2$.

N molécules d'un gaz parfait polyatomique à la température T ont donc une énergie interne

$U > \frac{3}{2}nRT$. Mais on peut démontrer que comme pour un G.P.M., U ne dépend que de la température.

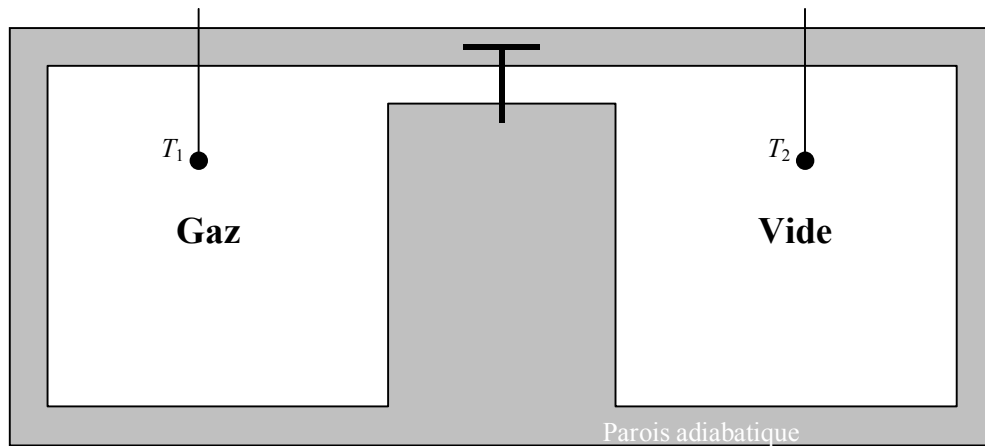
Sa chaleur molaire à volume constant est $C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} > \frac{3}{2}R$.

V

Propriétés énergétiques des gaz parfaits

1. Lois de Joule pour un gaz parfait

1.1. Détente de Joule Gay-Lussac



Deux récipients rigides communiquent par un robinet R. Le robinet étant fermé, le premier contient un gaz tandis que l'autre est vide. L'ensemble est entouré d'une paroi adiabatique. Un thermomètre permet de mesurer la température du gaz.

On ouvre le robinet ; le gaz se répand et les pressions s'égalisent entre les deux récipients. Lorsque l'équilibre thermique est établi, on mesure la température du gaz. On constate une très légère variation de température, de l'ordre du centième de Kelvin, négative pour presque tous les gaz mais positive pour l'Hélium.

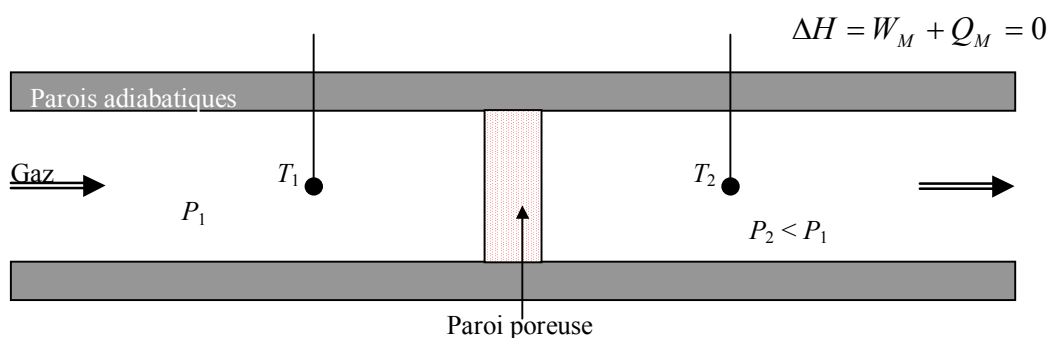
Lors de cette détente, le système formé par le gaz n'a reçu ni chaleur (parois adiabatiques), ni travail (parois rigides). Son énergie interne n'a donc pas varié.

La détente de Joule Gay-Lussac est une détente à énergie interne constante.

Un gaz pour lequel la température finale serait rigoureusement égale à la température initiale serait une idéalisation des gaz réels. C'est justement le cas du gaz parfait pour lequel nous avons prévu dans le chapitre précédent que l'énergie interne ne dépend que de la température : si l'énergie interne d'un gaz parfait ne varie pas, sa température reste constante.

*Un gaz parfait suit la première loi de Joule :
son énergie interne ne dépend que de la température.*

1.2. Détente de Joule Thomson (ou Joule Kelvin)



Un gaz s'écoule très lentement dans un tube aux parois adiabatiques à travers une paroi poreuse (laine de verre ou verre fritté ou ...). Quand un régime stationnaire est établi, l'écoulement étant très lent, la pression est uniforme de part et d'autre de la paroi poreuse et c'est la différence entre les pressions P_1 et P_2 qui provoque l'écoulement. On mesure les températures T_1 et T_2 en amont et en aval de la paroi. On constate une très légère variation de la température (négative pour presque tous les gaz, positive pour l'hélium et l'hydrogène).

Lors de cette détente, le gaz ne reçoit pas de chaleur (parois adiabatiques) ; il ne reçoit que le travail d'admission et le travail de refoulement.

La détente de Joule Thomson est une détente à enthalpie constante.

Un gaz pour lequel les températures amont et aval seraient rigoureusement égales serait une idéalisation des gaz réels. Pour un gaz parfait l'énergie interne et le produit "pression \times volume" ne dépendent que de la température. L'enthalpie ne dépend donc que de la température. Si l'enthalpie d'un gaz parfait reste constante, sa température ne varie pas.

*Un gaz parfait suit la deuxième loi de Joule :
son enthalpie ne dépend que de la température.*

1.3. Définition d'un gaz parfait

Nous avons déjà donné deux définitions des gaz parfaits.

L'une macroscopique : un gaz parfait est un gaz dont l'équation d'état est $PV = nRT$.

L'autre microscopique : un gaz parfait est un gaz dont les molécules sont de dimensions infiniment petites et qui n'exercent les unes sur les autres aucune force d'interaction à distance.

La deuxième définition est une conséquence de la première.

Nous avons montré que cette deuxième définition permettait de retrouver l'équation d'état mais aussi d'établir que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

Nous en avons déduit qu'un gaz parfait suit les deux lois de Joule.

Nous admettrons que *tous gaz suivant les deux lois de Joule est parfait*.

Ceci constitue une troisième définition des gaz parfaits.

2. Chaleurs molaires

2.1. Définitions

Nous avons déjà défini les chaleurs molaires d'un gaz quelconque à volume et pression

constante : $C_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$ et $C_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$.

Mais, pour un gaz parfait, U et H ne sont fonctions que de la température :

$$C_v = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} \quad \text{et} \quad C_p = \frac{1}{n} \frac{dH}{dT}$$

Pour une transformation élémentaire quelconque d'un gaz parfait, les variations de l'énergie interne et de l'enthalpie sont donc :

$$dU = n C_v dT \quad \text{et} \quad dH = n C_p dT$$

2.2. Relation de Mayer

De l'équation définissant l'enthalpie $H = U + PV$ et de l'équation d'état du gaz parfait $PV = nRT$ on déduit :

$$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR \quad \text{et}$$

$$C_p - C_v = R$$

C'est la relation de Mayer pour un gaz parfait. Le rapport $\frac{C_p}{C_v}$ est généralement noté γ .

D'après la relation de Mayer, $\gamma = 1 + \frac{R}{C_v}$; C_v étant toujours positif,

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1$$

Plusieurs méthodes permettent de déterminer expérimentalement le rapport γ de n'importe quel gaz. Nous en verrons une en fin de chapitre, mais elle est peu précise. Une autre, bien meilleure, consiste à mesurer la vitesse v de propagation du son dans un gaz. On peut

démontrer que si le gaz est assimilable à un gaz parfait de masse molaire M , $v = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$.

La connaissance de v , M et T permet donc de déterminer γ . On calcule ensuite C_v et C_p à l'aide de la relation de Mayer :

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma \quad \text{d'où} \quad \frac{C_p}{\gamma} = \frac{C_v}{1} = \frac{C_p - C_v}{\gamma - 1} = \frac{R}{\gamma - 1}$$

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

2.3. Gaz monoatomiques

Les gaz rares (hélium, argon ...) sont des gaz monoatomiques. Le rapport $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ de tous ces gaz est pratiquement indépendant de la température et égal à $\frac{5}{3}$.

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

L'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique est donc $U = n \frac{3}{2}RT$ et l'énergie cinétique moyenne d'une molécule de ce gaz $\frac{3}{2}kT$. Or, d'après la théorie cinétique des gaz parfaits, $\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{3}{2}kT$. L'énergie cinétique d'une molécule de gaz parfait monoatomique est donc $\frac{1}{2}mv^2$. Elle est assimilable à un point matériel.

2.4. Gaz polyatomiques

Pour des gaz **diatomiques** tels que N_2 , O_2 , CO ..., γ ne dépend que faiblement de la température. Aux températures "ordinaires", les mesures donnent :

$$\gamma = \frac{7}{5} \quad \text{donc} \quad C_v = \frac{5}{2}R \quad \text{et} \quad C_p = \frac{7}{2}R$$

L'énergie interne d'un gaz parfait diatomique est donc $U = n \frac{5}{2}RT$ et l'énergie cinétique moyenne d'une molécule de ce gaz $\frac{5}{2}kT$. Or, $\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{3}{2}kT$. L'énergie cinétique d'une molécule de gaz parfait diatomique n'est donc pas égale à $\frac{1}{2}mv^2$. Bien que de dimensions négligeables, elle n'est pas assimilable à un point matériel.

Pour les gaz triatomiques comme CO_2 , γ dépend notablement de la température et est supérieur à $\frac{7}{5}$.

remarque n°1 : Une molécule d'un gaz parfait monoatomique est assimilable à un point matériel. Pour définir sa position dans un référentiel, il faut donner ses trois coordonnées ; il y a trois degrés de liberté et son énergie cinétique moyenne est $3 \times \frac{kT}{2}$. Pour définir la position d'une molécule diatomique "rigide", c'est à dire de deux points matériels séparés par une distance fixe, il faut deux coordonnées supplémentaires. Cette molécule a donc cinq degrés de liberté. Son énergie cinétique moyenne est $5 \times \frac{kT}{2}$.

En thermodynamique statistique, on démontre que l'énergie cinétique moyenne d'une molécule ayant p degrés de liberté est $p \times \frac{kT}{2}$.

remarque n°2 : Aux températures "ordinaires", pour le dihydrogène, molécule diatomique, $\gamma = \frac{7}{5}$ et

$C_V = \frac{5}{2}R$. Mais, lorsque la température tend vers 0, C_V tend vers 0. Ceci est très bien interprété par la mécanique quantique.

remarque n°3 : La loi de Dulong et Petit indique que la chaleur molaire (à volume constant) des solides est $3R$. Cette loi est assez bien vérifiée aux températures ordinaires. Mais, lorsque la température tend vers 0, C_V tend aussi vers 0. Ce résultat ne peut lui aussi être interprété que par la mécanique quantique.

3. Quelques transformations particulières

3.1. Isotherme réversible

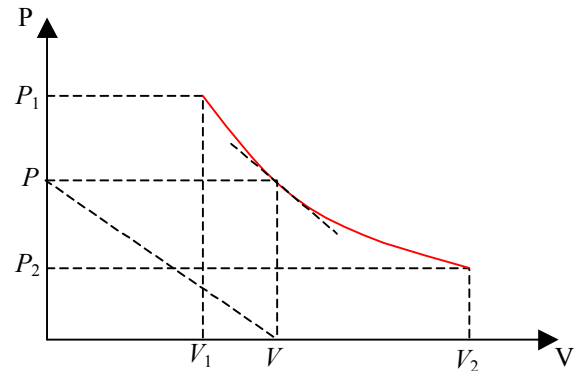
On considère une quantité n fixe d'un gaz parfait subissant une transformation isotherme et réversible de l'état (P_1, V_1) à l'état (P_2, V_2) .

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = n.R.T$$

Dans le diagramme de Clapeyron, le point représentant l'état du système décrit une **portion d'hyperbole équilatère**

$$PV = Cte \Rightarrow \frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = 0$$

$$\boxed{\frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V}}$$



Travail W et chaleur Q reçus par le gaz :

Le gaz étant **parfait** et la **température constante**,

$$\Delta U = 0 = W + Q$$

D'où

$$W = -Q$$

La transformation étant **réversible**,

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -P.dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{n.R.T}{V}.dV$$

Ainsi,

$$\boxed{\begin{aligned} W &= -n.R.T.\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \\ Q &= n.R.T.\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \end{aligned}}$$

3.2. Adiabatique et réversible

On considère une quantité n fixe de gaz qui subit une transformation adiabatique et réversible.

La transformation étant adiabatique,

$$Q = 0 \Rightarrow W = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} n.C_V.dT$$

Si $C_V = Cte$, alors

$$W = n.C_V.(T_2 - T_1)$$

Remarque : ces relations sont vraies même si la transformation n'est pas réversible.

La transformation étant adiabatique ($dU = \delta W$), réversible ($\delta W = -P.dV$) et le gaz étant considéré comme parfait ($dU = n.C_V.dT$), il vient

$$-P.dV = n.C_V.dT$$

En fonction de la pression et du volume, la température d'un gaz parfait est donnée par

$$T = \frac{P.V}{n.R}$$

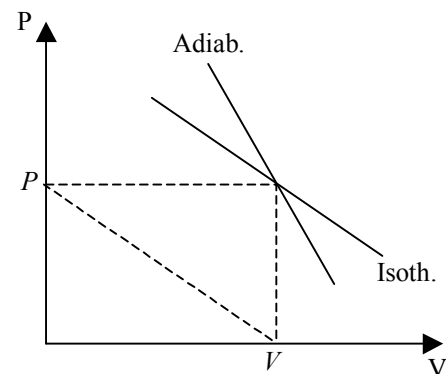
D'où

$$dT = \frac{1}{n.R}.d(P.V)$$

On peut donc écrire

$$\begin{aligned} \frac{n.C_V}{n.R}.d(P.V) + P.dV &= 0 \\ \frac{1}{\gamma-1}.d(P.V) + P.dV &= 0 \\ \gamma.P.dV + V.dP &= 0 \end{aligned}$$

$\frac{dP}{dV} = -\gamma \cdot \frac{P}{V}$
$\frac{\text{pente de l'adiabatique réversible}}{\text{pente de l'isotherme réversible}} = \gamma > 0$



En supposant que γ est une constante, on peut écrire que

$$\gamma \cdot \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = d[\ln(P.V^\gamma)]$$

Ainsi,

$P.V^\gamma = Cte$
loi de Laplace

Conditions pour pouvoir appliquer la loi de Laplace :

Il faut considérer une quantité **n fixe de gaz parfait de γ constant**, subissant une transformation **adiabatique et réversible**.

Expression de la loi de Laplace en fonction de (T, V) ou de (T, P) :

$$P.V^\gamma = Cte \quad \frac{P.V}{T} = Cte$$

$$\boxed{T.V^{\gamma-1} = Cte}$$

$$P^{\frac{1}{\gamma}}.V = Cte \quad \frac{P.V}{T} = Cte$$

$$\boxed{T.P^{\frac{1}{\gamma}-1} = Cte}$$

← Cette expression de la loi de Laplace ne fait intervenir que des variables intensives ; elle reste valable même pour une quantité variable de gaz parfait.

3.3. Cycle de Carnot

Ce cycle est constitué de deux transformations isothermes et réversibles, séparées par deux transformations adiabatiques et réversibles. Le gaz est toujours supposé parfait et de γ constant.

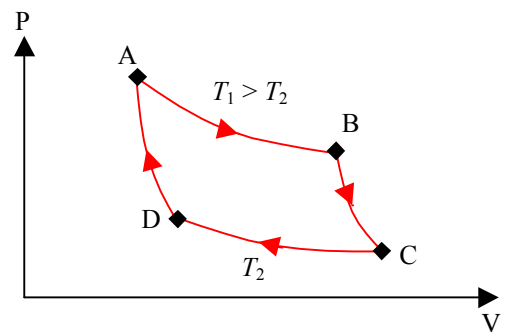
Le cycle représenté est décrit dans le sens des aiguilles d'une montre ; il est donc moteur ($W < 0$).

Les transformations BC et DA étant adiabatiques

$$Q_{BC} = Q_{DA} = 0$$

U est une fonction d'état. Au cours d'un cycle, états initial et final sont identiques, donc

$$\Delta U = 0 = W + Q_{AB} + Q_{CD}$$



- Q_{AB} est positive (détente isotherme d'un gaz parfait). Elle représente la chaleur donnée par la source de température $T_1 > T_2$ appelée source chaude.
- Q_{CD} est négative (compression isotherme d'un gaz parfait). Elle représente la chaleur donnée par la source de température $T_1 < T_2$ appelée source froide.

L'énergie fournie par la machine est $-W$. l'énergie dépensée pour faire marcher la machine est Q_{AB} . L'énergie perdue est Q_{CD} .

Le rendement est définit par

$$\boxed{\eta = -\frac{W}{Q_{AB}} = 1 + \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}}}$$

Pour la transformation AB :

Le gaz étant parfait, et la transformation isotherme et réversible,

$$Q_{AB} + W_{AB} = 0$$

D'où

$$Q_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} P.dV = n.R.T_1 . \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Pour la transformation CD :

De même,

$$Q_{CD} = n.R.T_2 . \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)$$

BC et AD sont des transformations adiabatiques et réversibles d'un gaz parfait de γ supposé constant. Ainsi

$$T_1 \cdot V_B^{\gamma-1} = T_2 \cdot V_C^{\gamma-1}$$

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

Après simplification, il vient

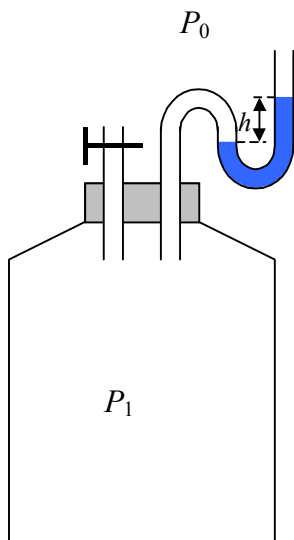
$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{V_C}{V_D}$$

D'où l'expression du rendement

$$\eta = 1 + \frac{Q_{CD}}{Q_{AB}} = 1 + \frac{T_1 \cdot \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}{T_2 \cdot \ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right)}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

3.4. Expérience de Clément-Desormes



La pression initiale dans la bouteille est

$$P_1 = P_0 + \mu \cdot g \cdot h_1$$

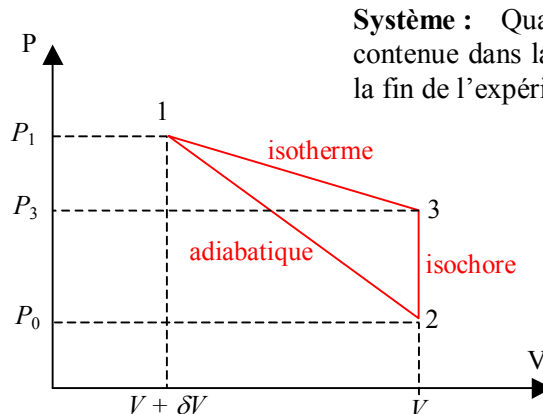
$$h_1 = 1,4 \text{ cm}$$

Soit V le volume de la bouteille. Avant ouverture du robinet, le gaz qui restera dans la bouteille après ouverture occupe un volume inférieur à V noté $V + \delta V$. Pendant l'ouverture du robinet, l'air de la bouteille subit une transformation adiabatique (car rapide) et réversible. A la fin de cette transformation, le volume de gaz restant est V et sa pression P_0 .

Dans l'état 2, la température de l'air est inférieure à la température ambiante. Le robinet étant fermé, l'air de la bouteille est progressivement réchauffée jusqu'à l'état 3 où sa température est égale à la température extérieure. De l'état 2 à l'état 3, la transformation est isochore. La pression à l'état 3 vaut

$$P_3 = P_0 + \mu \cdot g \cdot h_3$$

$$h_3 = 1,2 \text{ cm}$$



Systeme : Quantité d'air contenue dans la bouteille à la fin de l'expérience

On a vu plus tôt que

$$\frac{\text{pente de l'adiabatique réversible}}{\text{pente de l'isotherme réversible}} = \gamma$$

d'où

$$\gamma = \frac{\frac{P_1 - P_0}{\delta V}}{\frac{P_1 - P_3}{\delta V}}$$

Soit

$$\boxed{\gamma = \frac{h_1}{h_1 - h_3}}$$

Introduction statistique

VI

aux principes II et III de la Thermodynamique

1. Etat d'équilibre ou état le plus probable

Reprenons l'expérience de Joule Gay-Lussac. Les deux récipients sont modélisés par deux rectangles A et B identiques. Le nombre de molécules du gaz est N .

A $t < 0$, toutes les molécules sont dans A.

A $t = 0$, on brise la séparation entre A et B.

L'expérience montre que très rapidement l'équilibre s'établit et qu'il y a $\frac{N}{2}$ molécules dans

A et $\frac{N}{2}$ dans B. Comment expliquer ce résultat expérimental ?

Les vitesses des molécules sont si grandes et les chocs si nombreux que le système perd très rapidement la trace des conditions initiales. Pour chaque molécule, la probabilité a priori d'occuper la case A est la même que celle d'occuper la case B.

Les molécules étant numérotées de 1 à N , chaque **état microscopique** du système est caractérisé par les numéros des molécules présentes dans chaque case. Mais, les molécules étant **indiscernables**, chaque **état macroscopique** du système est caractérisé par le nombre de molécules dans chaque case.

Le nombre d'états microscopiques différents est 2^N . Tous ces états microscopiques sont équiprobables.

Calculons le nombre d'états microscopiques conduisant au même état macroscopique et donc la probabilité de cet état macroscopique. Nous ferons d'abord le calcul pour $N = 20$.

* état macroscopique $m_A = 0, m_B = 20$:

1 état microscopique correspond à cet état macroscopique donc $P(0) = \frac{1}{2^{20}}$.

* état macroscopique $m_A = 1, m_B = 19$:

$\Omega = 20$ états microscopiques correspondent à cet état macroscopique donc $P(1) = \frac{20}{2^{20}}$.

* état macroscopique $m_A = 2, m_B = 18$:

$\Omega = C_{20}^2 = \frac{20!}{2!18!} = \frac{20 \times 19}{2}$ états microscopiques correspondent à cet état macroscopique

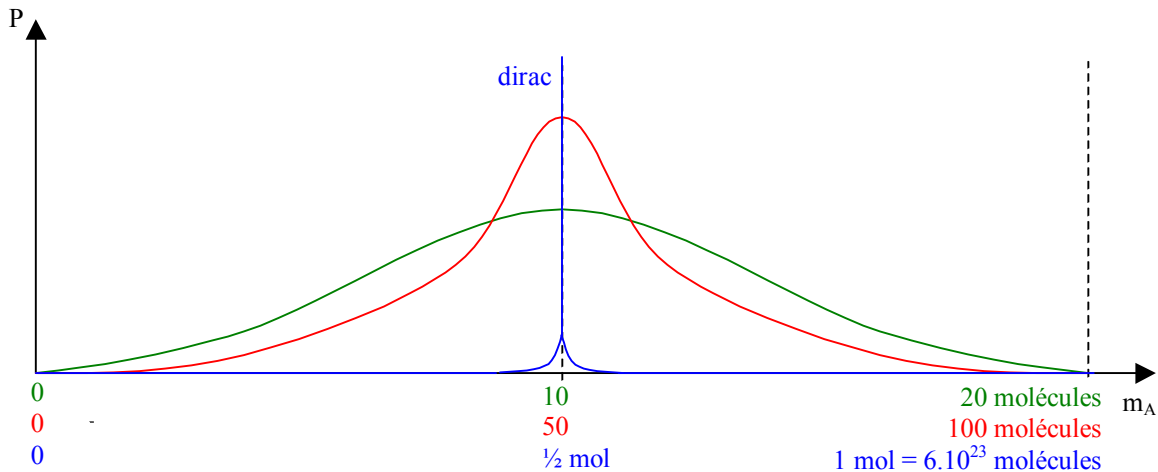
donc $P(2) = \frac{20 \times 19}{2 \times 2^{20}}$.

* état macroscopique m_A , $m_B = N - m_A$:

$\Omega = C_N^{m_A} = \frac{N!}{m_A! m_B!}$ états microscopiques correspondent à cet état macroscopique donc

$$P(m_A) = \frac{N!}{2^{20} m_A! m_B!}$$

On peut ainsi calculer la probabilité P de chaque état macroscopique et tracer la courbe donnant P en fonction de m_A .



*L'état d'équilibre est l'état macroscopique le plus probable.
Lorsque le système est en équilibre, Ω est maximum.*

2. L'espace des phases

On considère un ensemble de N molécules d'un gaz pur contenu dans un volume V . Ce système est isolé : son énergie interne U est constante.

L'état d'une molécule donnée est défini par sa position et sa vitesse (ou sa quantité de mouvement). Il est donc défini par six coordonnées : 3 coordonnées de position (x, y, z) et 3 coordonnées de quantité de mouvement (p_x, p_y, p_z). Cet espace à 6 dimensions est appelé espace des phases.

$$\text{Incertitude d'Heisenberg : } \Delta x \cdot \Delta p_x \geq h$$

D'après le principe d'incertitude de Heisenberg, on ne peut connaître avec une précision infinie x et p_x séparément. La position d'une molécule dans l'espace des phases ne peut pas être mieux définie que par une "case" de volume $(\Delta x \cdot \Delta p_x) (\Delta y \cdot \Delta p_y) (\Delta z \cdot \Delta p_z) = h^3$ où h représente la constante de Planck. On peut définir la "case" dans laquelle se trouve une molécule mais on ne peut préciser la position de la molécule dans la case.

Les molécules étant contenues dans un volume V et ayant une énergie interne U , l'espace des phases est limité. Les "cases" peuvent être numérotées.

L'état microscopique du système est défini par les numéros des molécules présentes dans chaque case de l'espace des phases. L'état macroscopique du système est défini par le nombre de molécules m_i présentes dans chaque case i .

Ω est le nombre d'états microscopiques différents correspondant à un même état macroscopique. On démontre que $\Omega = \frac{N!}{\prod_i m_i!}$.

Ω est une fonction de l'état macroscopique du système, fonction de U , V et du nombre N de molécules.

L'état d'équilibre est l'état macroscopique le plus probable, c'est à dire l'état pour lequel Ω est maximum.

3. La distribution de Boltzmann

A chaque case de l'espace des phases correspond une position donc une énergie potentielle et une quantité de mouvement donc une énergie cinétique. A chaque case de l'espace des phases correspond donc une énergie ϵ_i . *Energie par molécule dans cette case*

L'ensemble des m_i vérifie, pour tout état macroscopique (d'équilibre ou non) :

$$\sum_i m_i = N \quad \text{et} \quad \sum_i m_i \epsilon_i = U.$$

Lors de toute évolution du système fermé (N constant) et isolé (U constant), les dm_i vérifient :

$$\sum_i dm_i = 0 \quad \text{et} \quad \sum_i \epsilon_i dm_i = 0.$$

L'état d'équilibre est caractérisé par Ω et $\ln \Omega$ maximum donc $d(\ln \Omega) = 0$.

$$\text{Or, } \ln \Omega = \ln N! - \sum_i \ln m_i!$$

On admettra que les m_i sont soit très grands, soit nuls. On peut alors leur appliquer la formule de Stirling $\ln x! = x \ln x - x$.

$$\ln \Omega = N \ln N - N - \sum_i m_i \ln m_i + \sum_i m_i \stackrel{=N}{=} = N \ln N - \sum_i m_i \ln m_i$$

$$d(\ln \Omega) = -\sum_i \ln m_i dm_i - \sum_{i=0} \dot{d}m_i = -\sum_i \ln m_i dm_i$$

$$\text{A l'équilibre, } \Omega \text{ est tel que, } -\sum_i \ln m_i dm_i = 0$$

$$\text{alors que pour tout état } \sum_i dm_i = 0 \text{ et } \sum_i \epsilon_i dm_i = 0.$$

$\ln m_i = -(\alpha + \beta \epsilon_i)$ est une solution évidente. On admettra que c'est la seule.

A l'équilibre, les m_i vérifient donc $\ln m_i = -(\alpha + \beta \epsilon_i)$ soit

$$\boxed{m_i = a e^{-\beta \epsilon_i}}$$

C'est la loi de distribution de Boltzmann.

$$\text{remarque : } \sum_i m_i = N \quad \text{donc} \quad a = \frac{N}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}}$$

4. Le facteur de Boltzmann

D'après cette loi, la probabilité d'occupation de la case i de l'espace des phases est proportionnelle à $e^{-\beta \epsilon_i}$. $e^{-\beta \epsilon_i}$ est appelé facteur de Boltzmann. La détermination de β est délicate et nous ne la ferons qu'à partir de deux exemples.

4.1. La distribution de vitesse de Maxwell

Le gaz est un gaz parfait monoatomique en équilibre à la température constante T et en dehors de tout champ de force extérieure.

La loi de distribution de Maxwell donne le nombre de molécules dont la vitesse \vec{V} a des composantes comprises entre v_x et $v_x + dv_x$, v_y et $v_y + dv_y$, v_z et $v_z + dv_z$. Elle fixe donc le degré d'occupation de chaque case de l'espace des phases : il est proportionnel à

$$e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \times e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} \times e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} = e^{-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2kT}}.$$

L'énergie mécanique de la molécule s'identifie à son énergie cinétique.

Le gaz étant supposé monoatomique, une molécule de vitesse \vec{V} a une énergie mécanique

$$\epsilon = \frac{1}{2} m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2).$$

Par identification, on en déduit $\beta = \frac{1}{kT}$.

4.2. Atmosphère isotherme

Le gaz parfait, toujours à la température constante T , est maintenant en équilibre dans le champ de pesanteur.

La pression et donc la densité moléculaire à l'altitude z est proportionnelle à $e^{-\frac{Mgz}{RT}} = e^{-\frac{mgz}{kT}}$ (voir équilibre d'une atmosphère isotherme).

L'énergie potentielle de pesanteur d'une molécule située à l'altitude z est $-mgz$.

Par identification, on en déduit de nouveau $\beta = \frac{1}{kT}$.

4.3. Généralisation

Nous admettrons la généralisation de ce résultat : lorsqu'un système thermodynamique est en équilibre à la température uniforme T , la probabilité d'occupation d'un état (case de l'espace des phases) d'énergie E est proportionnelle au **facteur de Boltzmann**

$$e^{-\frac{E}{kT}}$$

*Les états de basse énergie sont les plus peuplés.
Plus la température est élevée, plus les états de haute énergie sont peuplés*

5. Définition statistique de l'entropie

Le nombre de cases de l'espace des phases dépend de l'énergie interne U et du volume V du système. Son état macroscopique est défini par le nombre de molécules situées dans chaque case de l'espace des phases. Ω est le nombre d'état microscopiques différents pour un état macroscopique donné. C'est une fonction d'état, fonction des paramètres U , V et N .
Considérons un système dans un état macroscopique caractérisé par Ω et formé de deux sous systèmes caractérisés par Ω_1 et Ω_2 .

$$\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2$$

Ω n'est pas une fonction extensive tandis que $\ln \Omega$ en est une.

L'entropie d'un système est définie par :

$$S = A \ln \Omega$$

A est une constante universelle fixant l'unité de S et que nous déterminerons ultérieurement. S est une fonction extensive, fonction des paramètres extensifs N , V et U , qui, pour un système isolé hors équilibre, augmente lors de son évolution vers l'équilibre. C'est le second principe de la Thermodynamique.

Ω et S mesurent notre manque d'information sur le système.

Un système mécanique, contrairement à un système thermodynamique, est formé d'un petit nombre de particules discernables.

Pour un système mécanique, $\Omega = 1$ et $S = 0$.

6. Principe de Nernst

Considérons un système **en équilibre** à une température T . Soit ε_1 le niveau d'énergie le plus bas pour une particule et ε_i un niveau d'énergie quelconque :

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_i = 0 \quad \text{si } i = 1$$

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_i < 0 \quad \text{si } i > 1$$

L'occupation d'une case de l'espace des phases d'énergie ε_i est :

$$N_i = A \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right) = N \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{kT}\right)} = N \frac{\exp\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_i}{kT}\right)}{\sum_i \exp\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_i}{kT}\right)}$$

si $T \rightarrow 0$

pour $i = 1$, $N_i = N$

pour $i > 1$, $N_i = 0$.

Toutes les molécules ont pour énergie ε_1 . S'il n'y a qu'un seul état d'énergie ε_1 (état non dégénéré), $\Omega = 1$ et $S = 0$. C'est le troisième principe de la thermodynamique, ou principe de Nernst :

L'entropie d'un système tend vers 0 lorsque sa température absolue tend vers 0.

VII

L'entropie

1. Le second principe de la thermodynamique

1.1. Enoncé

Dans le chapitre précédent, nous avons montré qu'il existe une fonction d'état extensive S appelée entropie et possédant les propriétés suivantes :

l'entropie est une fonction des paramètres extensifs

dans le cas d'un système thermodynamique qui ne peut recevoir que le travail des forces de pression et dont l'état ne dépend que de deux paramètres (corps pur monophasé) S est une fonction de l'énergie interne U et du volume V .

l'entropie d'un système isolé évoluant vers un état d'équilibre est une fonction croissante du temps.

Ces résultats ont été obtenus par la thermodynamique statistique.

La thermodynamique macroscopique les pose en principe. C'est le second principe de la thermodynamique.

Le second principe impose le sens d'évolution d'un système hors équilibre

1.2. Entropie d'un système isolé

L'entropie d'un système isolé évoluant d'un état 1 à un état 2 ne peut qu'augmenter au cours du temps : $S_2 - S_1 \geq 0$.

Si la transformation d'un système isolé est réversible, la transformation inverse est possible. Lors de cette transformation inverse, la variation d'entropie est $S_1 - S_2$; elle doit aussi être positive ou nulle. On en déduit que $S_2 - S_1 = 0$.

L'entropie d'un système isolé subissant une transformation réversible est constante.

L'entropie d'un système isolé subissant une transformation irréversible est une fonction croissante du temps.

1.3. Entropie créée, entropie échangée

Lorsqu'un système non isolé Σ_1 subit une transformation, il est toujours possible de définir un système Σ_2 tel que l'ensemble $\Sigma_1 + \Sigma_2$ soit isolé. Au "pire", $\Sigma_1 + \Sigma_2$ représente l'univers entier.

Soit ΔS_1 et ΔS_2 les variations d'entropie de Σ_1 et Σ_2 lors de cette transformation.

Si les transformations subies par Σ_1 et Σ_2 sont réversibles $\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$.

$|\Delta S_1| = |\Delta S_2|$ est l'entropie échangée entre S_1 et S_2 .

Si les transformations subies par Σ_1 et Σ_2 ne sont pas réversibles $\Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$.

$\Delta S_1 + \Delta S_2$ est l'entropie créée au cours de la transformation.

1.4. Paramètres thermodynamiques intensifs

Pour un corps pur soumis uniquement au travail des forces de pression, l'entropie est une fonction d'état extensive des paramètres d'état U et V :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

On pose, par définition,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T^*} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{P^*}{T^*}$$

P^* et T^* sont appelés paramètres thermodynamiques. S, U et V étant des fonctions extensives, P^* et T^* sont des paramètres intensifs.

Si l'énergie interne U augmente, le volume V étant constant, Ω augmente et S aussi donc T^* est positif.

Si le volume V augmente, l'énergie interne étant constante, Ω augmente et S aussi donc $\frac{P^*}{T^*}$ est positif et P^* aussi.

P^ et T^* sont des paramètres intensifs et positifs.*

2. La pression thermodynamique

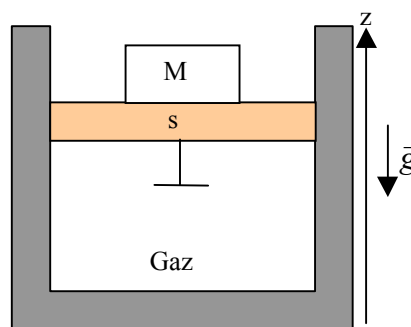
2.1. Définition

L'expression $dS = \frac{dU}{T^*} + \frac{P^* dV}{T^*}$ montre que P^* est homogène à une pression. On l'appelle pression thermodynamique.

2.2. Identification avec la pression

Un gaz est enfermé dans un cylindre adiabatique fermé par un piston adiabatique et sans masse, coulissant verticalement et sans frottement dans le champ de pesanteur. Une "ailette" solidaire du piston frotte sur le gaz et amortit donc les mouvements du piston qui peuvent se faire à vitesse "nulle".

Un objet de masse M est posée sur le piston. A l'extérieur il y a le vide.



On appelle Σ_1 le système formé par l'objet de masse M, le piston et l'ailette ; c'est un système mécanique.

On appelle Σ_2 le système formé par le gaz ; c'est un système thermodynamique.

Le piston est écarté de sa position d'équilibre puis abandonné sans vitesse initiale.

$\Sigma_1 + \Sigma_2$ forme alors un système isolé. En écrivant que son énergie interne est constante tandis que son entropie augmente au cours du temps, montrer que la pression du gaz s'identifie à sa pression thermodynamique.

Le système étant isolé : $dU_1 + dU_2 = 0$
 or $dU_1 = M \cdot g \cdot dz$
 Donc $dU_2 = -M \cdot g \cdot dz$
 avec $dz = \frac{dV_2}{s}$
 vu que $dS_1 = 0$ et que

$$\left. \begin{array}{l} dS = dS_1 + dS_2, \text{ il vient} \\ dS = dS_2 \\ = \frac{dU_2}{T_2^*} + \frac{P_2^*}{T_2^*} \cdot dV_2 \\ = \frac{dV_2}{T_2^*} \cdot \left(-\frac{M \cdot g}{s} + P_2^* \right) \end{array} \right\} \begin{array}{l} P_2^* - \frac{M \cdot g}{s} = 0 \\ \text{Or à l'équilibre, la somme} \\ \text{des forces appliquées au} \\ \text{piston est nulle.} \\ P_2 \cdot s = M \cdot g \\ \text{En comparant ces deux} \\ \text{équations, il vient} \\ P_2 = P_2^* \end{array}$$

A l'équilibre, $dS = 0$ (S est maximum). Donc

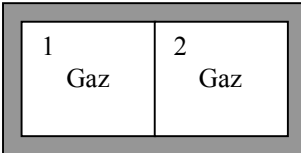
On admettra la généralité de ce résultat : $\boxed{P^* = P}$

3. Température thermodynamique

3.1. Définition

Un récipient fermé aux parois rigides et adiabatiques est partagé en deux compartiments par une paroi rigide, fixe et diatherme. Les deux compartiments contiennent des gaz initialement à des températures différentes. L'ensemble forme un système isolé hors équilibre.

En écrivant que son énergie interne est constante tandis que son entropie augmente au cours du temps, montrer que T^* est une grandeur thermométrique qui varie dans le même sens que la température absolue.



Le système est isolé (parois rigides et adiabatiques)

$$dU_1 + dU_2 = 0$$

$$dS = dS_1 + dS_2$$

$dV_1 = dV_2 = 0$ (la séparation entre les deux gaz est fixe et rigide) donc

$$dS = \frac{dU_1}{T_1^*} + \frac{dU_2}{T_2^*}$$

Le système évolue, les températures T_1 et T_2 étant initialement différentes. On supposera par la suite que $T_1 > T_2$. D'après le second principe,

$$dS > 0$$

Donc dU_1 et $\left(\frac{1}{T_1^*} - \frac{1}{T_2^*} \right)$ ont le même signe

Or $T_1 > T_2$, donc $dU_1 < 0$ (le gaz chaud se refroidit)

$$\frac{1}{T_1^*} - \frac{1}{T_2^*} < 0$$

$$T_1^* > T_2^*$$

$$(T_1^* > 0 \text{ et } T_2^* > 0)$$

T^* est appelée température thermodynamique.

3.2. Identité thermodynamique

En identifiant la pression P et la pression thermodynamique P^* on obtient la relation

$$dS = \frac{dU}{T^*} + \frac{PdV}{T^*} \text{ qui peut aussi s'écrire :}$$

$$dU = T^*dS - PdV$$

C'est l'identité thermodynamique pour un corps pur monophasé uniquement soumis au travail des forces de pression.

Si la transformation subie par ce système est réversible, $\delta W = -P dV$.

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

Par identification des deux expressions de dU , on en déduit que **pour une transformation réversible élémentaire**,

$$\delta Q = T^*dS$$

3.3. Cycle de Carnot d'un gaz parfait

Le cycle de Carnot a été étudié et défini dans le chapitre "propriétés énergétiques des gaz parfaits". Nous avons démontré que les températures T_1 et T_2 des deux thermostats étaient liées aux chaleurs Q_1 et Q_2 qu'ils fournissent au gaz au cours d'un cycle par la relation :

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2}$$

En écrivant les variations d'entropie du gaz au cours du cycle et pour chacune des transformations qu'il subit, montrer que la température absolue et la température thermodynamique sont des grandeurs proportionnelles.

La transformation est adiabatique réversible : $\Delta S = 0$

Elle est également isotherme et réversible : $\delta Q = T^* .dS \Rightarrow Q = T^* .\Delta S$ (T^* est constant)

Au cours du cycle, la variation d'entropie du gaz est

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1^*} + \frac{Q_2}{T_2^*}$$

Au cours d'un cycle, $\Delta S = 0$ car S est une fonction d'état. Ainsi,

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

$$-\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1^*}{T_2^*}$$

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_1^*}{T_2^*}$$

Il suffit de choisir la même unité pour la température absolue et la température thermodynamique pour que ces deux grandeurs deviennent identiques.

3.4. Unités

Dans le système légal d'unité, le Kelvin est l'unité de température thermodynamique donc

$$T^* = T$$

L'identité thermodynamique s'écrit alors :

$$dU = TdS - PdV$$

Elle s'applique à toute transformation d'un corps pur monophasé uniquement soumis au travail des forces de pression.

Si la transformation est réversible,

$$\delta Q_{\text{rev}} = TdS$$

Pour une transformation adiabatique et réversible, même si le système n'est pas isolé (il peut recevoir du travail), $dS = 0$.

Une transformation adiabatique et réversible est isentropique.

Le choix de l'unité de la température thermodynamique, fixe l'unité d'entropie. Dans le système légal,

l'entropie se mesure en $J.K^{-1}$.

Comme nous le montrerons à la fin de ce chapitre, ce choix fixe aussi la valeur de la constante $A = \frac{S}{\ln \Omega}$.

4. Gaz parfait

4.1. Expressions de l'entropie

L'état d'une quantité n de gaz parfait dépend de deux paramètres parmi les trois P , V et T . Etablir l'expression de la variation élémentaire d'entropie de ce gaz en fonction des variations élémentaires de deux de ces trois paramètres.

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} \cdot dV$$

Pour un gaz parfait,

$$dU = n.C_V \cdot dT$$

$$P.V = n.R.T$$

D'où

$$dS = n.C_V \cdot \frac{dT}{T} + n.R \cdot \frac{dV}{V}$$

Toujours pour un gaz parfait,

$$V = \frac{n.R.T}{P} \Rightarrow \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dP}{P}$$

$$dS = n.C_V \frac{dT}{T} + n.R \cdot \frac{dT}{T} - n.R \cdot \frac{dP}{P}$$

$$dS = n.C_P \frac{dT}{T} - n.R \cdot \frac{dP}{P}$$

On peut également écrire

$$dS = n.C_V \left(\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) + n.R \cdot \frac{dV}{V}$$

$$dS = n.C_V \cdot \frac{dP}{P} + n.C_P \cdot \frac{dV}{V}$$

$$\begin{aligned} dS &= nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \\ dS &= nC_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \\ dS &= nC_v \frac{dP}{P} + nC_p \frac{dV}{V} \end{aligned}$$

Si C_p et C_v sont indépendants de la température (γ constant), ces relations s'intègrent immédiatement :

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= nC_v \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ S_2 - S_1 &= nC_p \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{P_2}{P_1} \\ S_2 - S_1 &= nC_v \ln \frac{P_2}{P_1} + nC_p \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

4.2. Transformation adiabatique et réversible

Retrouver la loi de Laplace en écrivant qu'une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait est aussi isentropique.

Dire qu'une transformation est adiabatique réversible revient à dire qu'elle est isotherme.

$$\begin{aligned} nC_v \cdot \frac{dP}{P} + nC_p \cdot \frac{dV}{V} &= 0 \\ \frac{dP}{P} + \gamma \cdot \frac{dV}{V} &= 0 \end{aligned}$$

D'où la loi de Laplace.

4.3. Retour sur la définition statistique de l'entropie

Nous avons précisé que le choix de l'unité de température thermodynamique imposait l'unité d'entropie qui, à son tour, impose la valeur de la constante $A = \frac{S}{\ln \Omega}$.

Nous allons sur un exemple calculer la variation d'entropie $S_2 - S_1$ d'un système ainsi que le rapport $\frac{\Omega_2}{\Omega_1}$. Nous en déduisons $A = \frac{S_2 - S_1}{\ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}}$.

Considérons une quantité n d'un gaz parfait subissant une détente de Joule Gay-Lussac (énergie interne constante donc température constante) au cours de laquelle son volume double.

Lorsque le volume du gaz double tandis que son énergie interne reste constante, le nombre de cases de l'espace des phases est doublé. On peut démontrer que Ω est alors multiplié par 2^N , N étant le nombre de molécules du gaz.

$$\ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = \ln 2^N = N \ln 2$$

La variation d'entropie du gaz est

$$S_2 - S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln 2 = N k \ln 2$$

On en déduit $A = \frac{S_2 - S_1}{\ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}} = k$ et

$$\boxed{S = k \ln \Omega}$$

k étant la constante de Boltzmann.

5. Systèmes incompressibles

5.1. Identité thermodynamique

Un système incompressible ne peut pas échanger de travail ; il ne peut échanger que de la chaleur ; c'est une source de chaleur.

$$\boxed{dU = \delta Q \quad \text{et} \quad dS = \frac{dU}{T} = \frac{\delta Q}{T}}$$

que la transformation soit réversible ou non.

5.2. Transfert de chaleur d'un corps chaud vers un corps froid

Soit deux corps incompressibles de masses m_1 et m_2 , initialement aux températures T_1 et T_2 que l'on met en contact thermique et qui sont thermiquement isolés de l'extérieur. Soit C_1 et C_2 leurs capacités thermiques massiques.

Déterminer la température finale de l'ensemble, la variation d'entropie de chacun et la création d'entropie.

On suppose que $T_{i1} < T_{i2}$. Le système $\{ 1+2 \}$ est isolé, donc

$$\Delta U = m_1 \cdot C_1 \cdot (T_f - T_{i1}) + m_2 \cdot C_2 \cdot (T_f - T_{i2}) = 0$$

On trouve la température finale d'équilibre,

$$T_f = \frac{m_1 \cdot C_1 \cdot T_{i1} + m_2 \cdot C_2 \cdot T_{i2}}{m_1 \cdot C_1 + m_2 \cdot C_2}$$

Par ailleurs, $dU_1 = Q_1 = T_1 \cdot dS_1$, d'où

$$m_1 C_1 \cdot dT_1 = T_1 \cdot dS_1$$

On obtient ainsi que

$$\Delta S_1 = m_1 \cdot C_1 \cdot \ln(T_f / T_{i1}) \quad \text{et} \quad \Delta S_2 = m_2 \cdot C_2 \cdot \ln(T_f / T_{i2})$$

La variation totale d'entropie vaut

$$\Delta S_u = m_1 \cdot C_1 \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_{i1}}\right) + m_2 \cdot C_2 \cdot \ln\left(\frac{T_f}{T_{i2}}\right)$$

La transformation est irréversible, donc $\Delta S_u > 0$.

5.3. Source de température

Une source de température, appelée aussi thermostat, est un système de température constante qui peut échanger de la chaleur mais qui n'échange aucun travail.

Une source de température peut être réalisée avec un corps incompressible de très grande capacité thermique.

Pour une source de température, δW étant nul par définition, $dS = \frac{dU}{T} = \frac{\delta Q}{T}$. Mais, la température T étant constante,

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T} = \frac{Q}{T}$$

Exemple : on plonge un caillou de capacité thermique C et de température initiale T_1 dans un lac de température T_0 . Quelle est la création d'entropie ?

$$dU = \delta Q = T \cdot dS \Rightarrow \Delta U = Q = T \cdot \Delta S$$

Pour le caillou :

$$dU_c = T \cdot dS_c = C \cdot dT_c$$

$$\Delta S_c = C \cdot \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right)$$

Pour le lac :

$$\Delta S_L = \frac{\Delta U_L}{T_0} = \frac{Q}{T_0}$$

Q est la chaleur reçue par le lac. Elle est opposée à la chaleur reçue par le caillou.

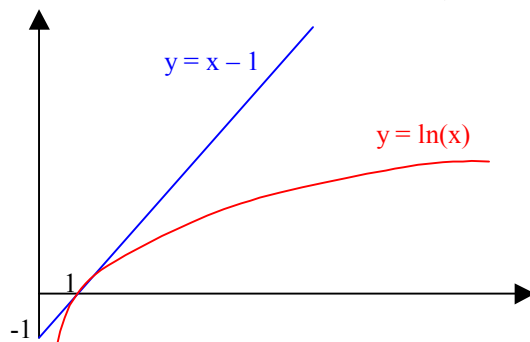
$$Q = -C \cdot (T_0 - T_1)$$

D'où

$$\Delta S_u = C \cdot \left(\ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right) + \frac{T_1}{T_0} - 1 \right)$$

En posant $x = T_1 / T_0$,

$$\Delta S_u = C \cdot (x - 1 - \ln x)$$



Donc

$$\forall x \neq 0, (x - 1) - \ln x > 0$$

$$\text{Si } x = 0, (x - 1) - \ln x = 0$$

$$\Delta S_u \geq 0$$

6. Entropie, fonction d'état caractéristique

Pour un gaz parfait de γ constant $S = S_0 + nC_v \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$ et $\frac{T}{T_0} = \frac{U}{U_0}$.

On en déduit l'expression de S en fonction de U et V :

$$S = S_0 + nC_v \ln \frac{U}{U_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$$

A partir de cette expression de $S(U, V)$ on peut retrouver celle de U :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{nC_v}{U} \quad \text{d'où} \quad U = nC_v T$$

et l'équation d'état du gaz parfait :

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{nR}{V} \quad \text{d'où} \quad PV = nRT$$

Connaissant $S(U, V)$, on peut calculer $U(T, V)$, $H(T, P)$, $T(P, V)$... donc toutes les fonctions décrivant le gaz. Au contraire, $U(T, V)$ ou $H(T, P)$ ne permettent pas de retrouver l'équation d'état. On admettra que ce résultat est général à tout système thermodynamique :

*$S(U, V)$ est une fonction caractéristique
 $U(T, V)$, $H(T, P)$ ne sont pas des fonctions caractéristiques.*

VIII

Les machines thermiques

Ce sont les machines thermiques qui permirent l'essor industriel des XVIII et XIX siècle. Elles permettent en particulier de transformer de l'énergie thermique, c'est à dire de la chaleur, en énergie mécanique, c'est à dire en travail.

Pour réaliser une telle machine, il faut faire décrire **un cycle** de transformations à un fluide. L'intérêt d'avoir un cycle réside dans le fait que le moteur peut fonctionner aussi longtemps que le cycle se poursuit, alors que son fonctionnement serait limité dans le temps pour une transformation ouverte.

1. Le premier principe

Une machine thermique échange donc de la chaleur avec des sources que nous assimilerons à des sources de température. Elle échange aussi du travail avec le milieu extérieur. Le système étudié sera donc la machine et son fluide. Nous noterons :

W le travail reçu par le système au cours d'un cycle

Q_i la chaleur que la source n°i, de température T_i fournit au système au cours d'un cycle

D'après le premier principe de la thermodynamique, l'énergie interne du système étant fonction d'état, la variation d'énergie interne du système au cours d'un cycle est $\Delta U = 0$.

$$\text{Or, } \Delta U = W + \sum_i Q_i.$$

La machine sera un moteur si elle fournit du travail au milieu extérieur donc si $W < 0$ et $\sum_i Q_i > 0$.

Le moteur thermique transforme la chaleur $\sum_i Q_i$ en travail. Le rendement d'un moteur thermique est défini par :

$$\eta = \frac{-W}{\sum_i \varepsilon_i Q_i}$$

avec $\varepsilon_i = 0$ si $Q_i < 0$ et $\varepsilon_i = 1$ si $Q_i > 0$.

2. Le second principe : inégalité de Carnot Clausius

D'après le second principe, l'entropie est aussi fonction d'état. La variation d'entropie du système au cours d'un cycle est donc nulle : $\Delta S = 0$.

La source de température T_i reçoit au cours d'un cycle la chaleur $-Q_i$; sa variation d'entropie est $-\frac{Q_i}{T_i}$.

La variation d'entropie de l'ensemble des sources de température est $\Delta S_s = \sum_i -\frac{Q_i}{T_i}$.

La variation d'entropie de l'univers, ou création d'entropie est $\Delta S_{\text{u}} = \Delta S + \Delta S_s = \sum_i -\frac{Q_i}{T_i}$.

D'après le second principe de la dynamique, elle est positive (ou nulle si le cycle est réversible) et :

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

C'est l'inégalité de Carnot - Clausius.

S'il s'agit d'un moteur, $W < 0$ et $\sum_i Q_i > 0$ mais, d'après l'inégalité de Carnot Clausius,

tous les Q_i ne peuvent être positifs. Certaines sources reçoivent de la chaleur et emportent une partie de l'énergie fournie par les autres. Toute la chaleur fournie par les sources ne peut pas être transformée en travail. Le rendement d'un moteur thermique, même parfait (réversible), ne peut pas être 1.

Nous allons maintenant étudier le cas particulier des machines thermiques dithermes, fonctionnant entre deux sources de température : une source "chaude" de température T_1 et une source "froide" de température $T_2 < T_1$.

3. Le diagramme de Raveau

Il suffit de connaître Q_1 et Q_2 pour calculer $W = -(Q_1 + Q_2)$.

Dans le diagramme de Raveau, on représente Q_2 en abscisse et Q_1 en ordonnée. Un point du diagramme est caractéristique du cycle décrit par la machine.

Où se trouve dans ce diagramme les points figuratifs d'une machine décrivant un cycle moteur $W < 0$ et $Q_1 + Q_2 > 0$?

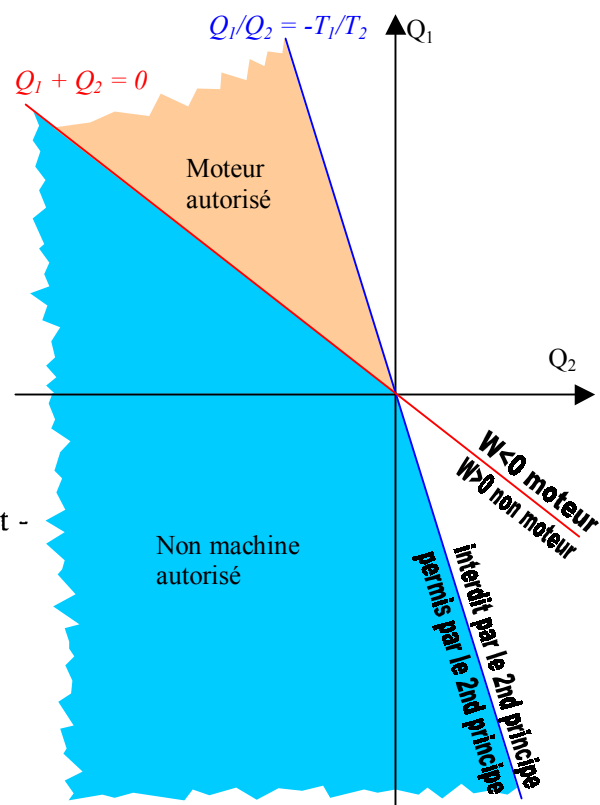
La zone moteur est délimitée par la droite $Q_1 + Q_2 = 0$. C'est la 2^{ème} bissectrice (pente = -1)

Où se trouve dans ce diagramme les points figuratifs d'une machine pouvant réellement exister et donc vérifiant l'inégalité de Carnot -

Clausius $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$?

Ces points sont limités par la droite d'équation

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2}, T_1 > T_2$$



4. Les énoncés historiques du second principe

Le second principe fut à l'origine énoncé sous diverses formes beaucoup plus expérimentales que celle que nous lui avons donnée, postulant que certaines machines pouvaient ou ne pouvaient pas fournir du travail. Ils peuvent être retrouvés par simple lecture sur le diagramme de Raveau.

4.1. Enoncé de Clausius (allemand 1850)

"Il est impossible de construire une machine thermique qui, opérant suivant un cycle, transfère de la chaleur d'une source froide à une source chaude sans dépenser d'énergie."

$Q_2 > 0$ et $Q_1 < 0 \Rightarrow W > 0$ d'après le diagramme de Raveau.

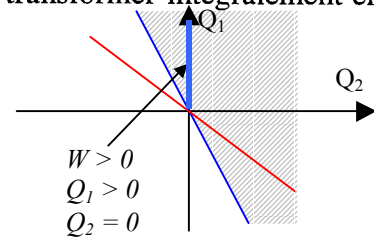
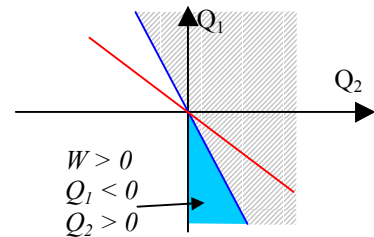
La machine consomme du travail (cas du frigo, de la climatisation)

4.2. Enoncé de Kelvin (anglais 1852)

"Il est impossible de construire un **moteur** thermique qui, opérant suivant un cycle, échangerait de la chaleur avec une seule source pour la transformer intégralement en travail."

$W < 0$, $Q_1 > 0$ et $Q_2 = 0$

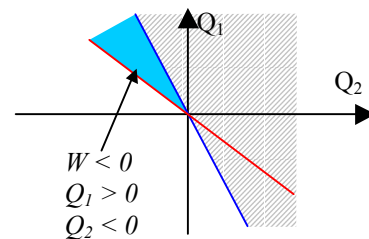
Ce cas ne peut pas exister



4.3. Enoncé de Carnot (français 1824)

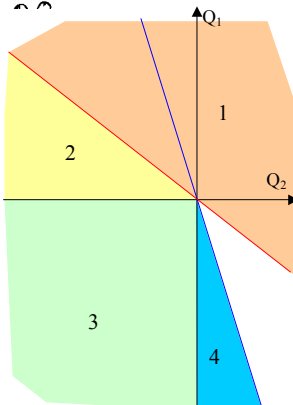
"Un **moteur** thermique ne peut fonctionner qu'avec au moins deux sources de chaleur, le fluide recevant au cours du cycle de la chaleur de la source chaude et en cédant à la source froide."

$W < 0$, $Q_1 > 0$ et $Q_2 < 0$



5. Les différents types de machines thermiques

5.1. Classification



1	Moteur	$W < 0$	$Q_1 > 0$	$Q_2 < 0$
2	Sert à rien	$W > 0$	$Q_1 > 0$	$Q_2 < 0$
3	Sans intérêt	$W > 0$	$Q_1 < 0$	$Q_2 < 0$
4	Machine Frigorifique	$W > 0$	$Q_1 < 0$	$Q_2 > 0$

5.2. Rendement d'un moteur thermique : le théorème de Carnot

Au cours du cycle décrit par un moteur thermique ditherme, l'énergie utile est le travail fourni $-W$, l'énergie dépensée est Q_1 et l'énergie perdue $-Q_2$.

$$-W > 0 \quad Q_1 > 0 \quad Q_2 < 0$$

Le rendement du moteur est donc défini par :

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$$

Montrer que ce rendement est inférieur à une valeur limite imposée par l'inégalité de Carnot - Clausius :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad -\frac{T_2}{T_1} \geq \frac{Q_2}{Q_1} \quad (Q_1, T_1, T_2 \text{ tous positifs})$$

$$1 - \frac{T_2}{T_1} \geq 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = \eta$$

$$\boxed{\eta = \frac{-W}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}}$$

L'égalité n'est vérifiée que si le cycle est réversible. Il n'existe qu'un cycle ditherme réversible, le cycle de Carnot. Nous avons déjà montré que pour un tel cycle, le rendement ne dépend que de la température des sources et vaut $\eta_{\max} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$. C'est le rendement de Carnot ou rendement maximum d'un moteur thermique ditherme. Il est d'autant plus grand que la source chaude est plus chaude et la source froide plus froide.

Exemple :

Centrale nucléaire :

$$T_1 < 800 \text{ K}$$

$$T_2 \approx 300 \text{ K}$$

$$\eta = 1 - \frac{300}{800} = 56\%$$

5.3. Les machines frigorifiques

Une machine frigorifique fait passer de la chaleur d'une source froide vers une source chaude. D'après le second principe de la thermodynamique, elle consomme nécessairement du travail :

$$Q_1 < 0 \quad Q_2 > 0 \quad W > 0$$

5.3.1. Réfrigérateur

La source froide est l'intérieur du réfrigérateur ; la source chaude est la pièce dans laquelle il est placé ; le travail est fourni par un moteur électrique.

Le but étant de refroidir la source froide en dépensant le moins de travail possible, un

réfrigérateur est caractérisé par son efficacité $e = \frac{Q_2}{W}$.

Montrer que le second principe de la thermodynamique impose à l'efficacité d'être inférieure à une valeur limite e_{\max} que l'on exprimera en fonction des températures des deux sources.

$$e = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{-Q_1 - Q_2} = \frac{1}{-\frac{Q_1}{Q_2} - 1} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \Rightarrow 0 \leq \frac{T_1}{T_2} - 1 \leq -\frac{Q_1}{Q_2} - 1$$

$$\frac{1}{\frac{T_1}{T_2} - 1} \geq \frac{1}{-\frac{Q_1}{Q_2} - 1} = e$$

$$e = \frac{Q_2}{W} \leq \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

L'efficacité est d'autant plus grande que l'intérieur du réfrigérateur est plus chaud et que la pièce dans laquelle il est placé est plus froide !

Une machine à air conditionné ou climatiseur fonctionne de la même façon : la source froide est l'intérieur de la pièce qu'il faut refroidir et la source chaude l'extérieur. Son

efficacité est définie de la même façon : $e = \frac{Q_2}{W}$. Exemple : $T_1 = 300 \text{ K}$ et $T_2 = 280 \text{ K}$.
 $e = 280/20 = 14$

5.3.2. Pompe à chaleur

Une pompe à chaleur est une machine thermique qui permet de chauffer la source chaude (intérieure de la maison en hiver) en prenant de la chaleur à l'extérieur (source froide).

Le but étant de chauffer la source chaude (et non de refroidir la froide) en dépensant le

moins de travail possible, son efficacité est définie par $e' = \frac{-Q_1}{W}$.

Montrer que le second principe de la thermodynamique impose à l'efficacité d'être inférieure à une valeur limite e'_{\max} que l'on exprimera en fonction des températures des deux sources.

$$e' = -\frac{Q_1}{W} = \frac{-Q_1}{-Q_1 - Q_2} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \Rightarrow 0 \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} \leq 1 + \frac{Q_1}{Q_2}$$

$$\frac{1}{1 - \frac{T_1}{T_2}} \geq \frac{1}{1 + \frac{Q_1}{Q_2}} = e'$$

$$e' = \frac{-Q_1}{W} \leq \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

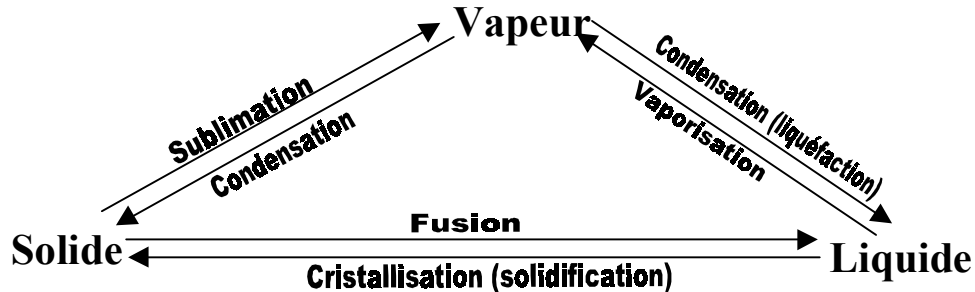
On trouve heureusement une efficacité maximum supérieur à 1. Dans le cas contraire, il serait préférable d'utiliser un radiateur électrique ! Exemple : $T_1 = 293 \text{ K}$ et $T_2 = 273 \text{ K}$.

$$e \leq 293/20 = 15$$

IX

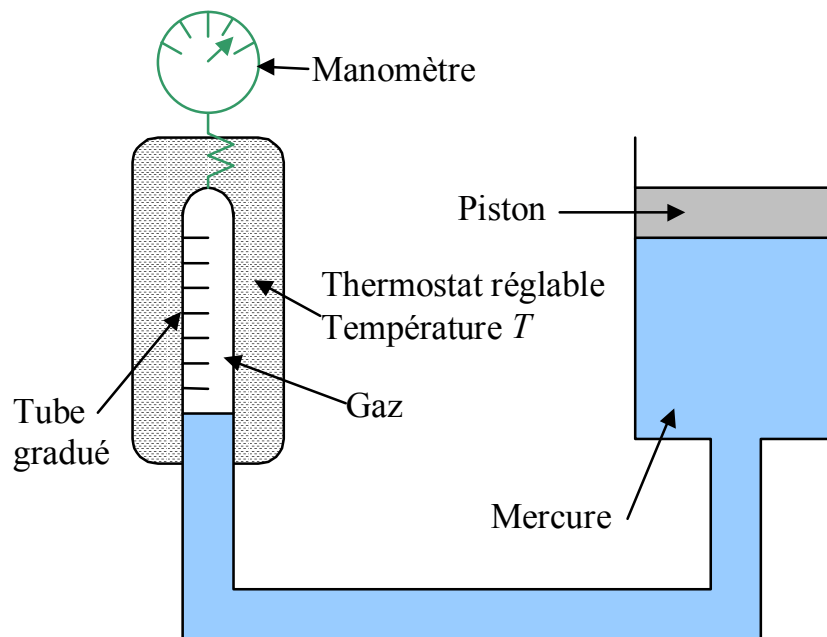
Transitions de phase des corps purs

De nombreux corps purs sont susceptibles d'exister sous trois états (ou phases) : état solide, état liquide et état gaz (ou vapeur). La transformation subie par un corps pur passant d'un état à un autre est appelée transition de phase ou changement d'état.



1. Equilibre liquide - vapeur

1.1. Etude expérimentale



On introduit une masse m d'un corps pur dans l'appareil.

Le déplacement du piston permet de faire varier la pression et/ou le volume du produit enfermé dans le tube. Le tube gradué permet de mesurer le volume v du produit étudié.

Le manomètre permet de mesurer sa pression P .

La température T est d'abord maintenue constante à l'aide du thermostat.

Le produit est initialement sous faible pression à l'état vapeur.

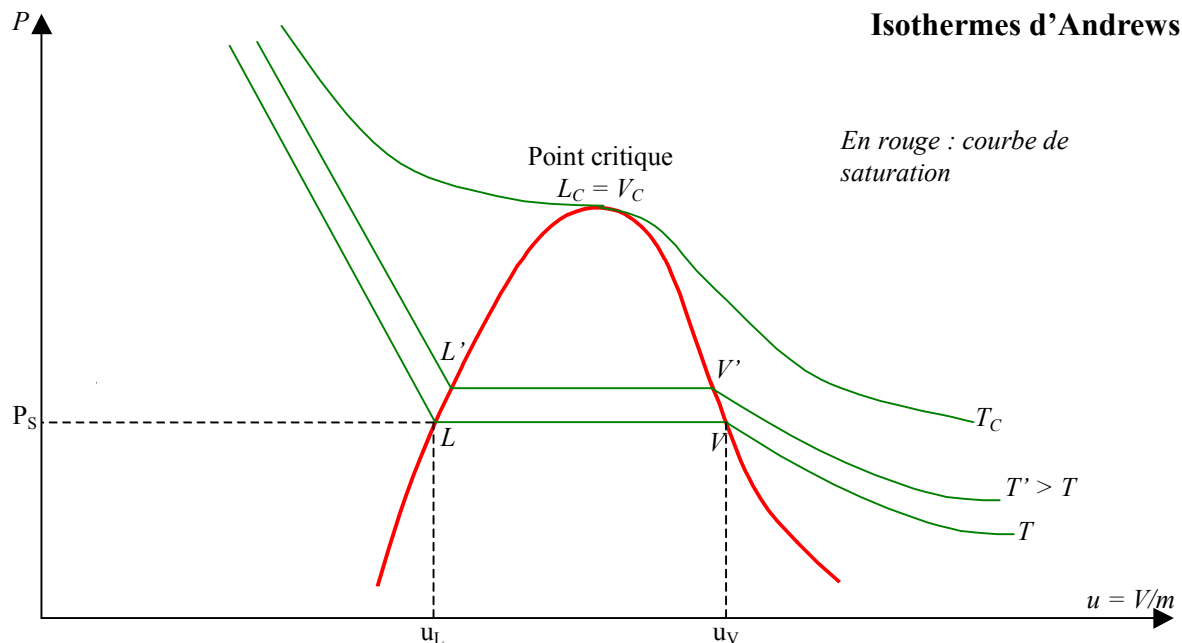
On enfonce progressivement le piston ; le volume du gaz diminue et sa pression augmente.

Pour une valeur P_S de la pression, on voit apparaître une première goutte de liquide.

Si on enfonce le piston davantage, de plus en plus de liquide apparaît, le volume diminue mais *la pression reste constante* et égale à P_S pendant toute la durée de la liquéfaction.

Quand tout le produit est à l'état liquide, il faut exercer des pressions élevées pour diminuer son volume (un liquide est peu compressible).

Dans le diagramme d'Andrews représentant la pression en fonction du volume massique $u = \frac{V}{m}$, on trace l'évolution du corps pur à température constante (isotherme).



Soit V le point de cette courbe où la première goutte de liquide apparaît et L celui où la dernière bulle de vapeur disparaît. u_V et u_L représentent respectivement les volumes massiques de la vapeur et du gaz sous la pression P_S et à la température T.

Si $u > u_V$, il n'y a que de la vapeur. C'est de la *vapeur sèche*.

Si $u_L \leq u \leq u_V$, il y a équilibre liquide vapeur ; *la vapeur est saturante*.

Si $u < u_L$ il n'y a que du liquide.

1.2. Courbe de saturation

On recommence la même expérience à une température T' supérieure à T.

On constate que P_S augmente, u_V diminue et u_L augmente faiblement.

On dessine ainsi d'autres isothermes d'Andrews en faisant varier progressivement la température.

L'ensemble des points L forme la *courbe d'ébullition* ; l'ensemble des points V forme la *courbe de rosée* ; l'ensemble des courbes de rosée et d'ébullition est appelée *courbe de saturation*.

1.3. Température critique

Lorsque la température augmente, les points L et V se rapprochent l'un de l'autre.

Expérimentalement, on constate qu'il existe une température pour laquelle les points L et V sont confondus. Ce point est appelé *point critique* et la température, *température critique* T_C .

Au point critique, l'isotherme d'Andrews présente :

une tangente horizontale $\left(\frac{dP}{du}\right)_{T=T_C} = 0$
un point d'inflexion $\left(\frac{d^2P}{du^2}\right)_{T=T_C} = 0$

Lorsque $T = T_C$ le volume massique et toutes les caractéristiques du liquide et de la vapeur se confondent. Les deux états ne sont plus discernables.

A des températures supérieures à T_C , on n'observe plus de changement d'état par variation de la pression.

	θ_C en °C	P_C / bar
H ₂ O	374	218
CO ₂	31	73
O ₂	-118	50

← (Super critique)

Parmi ces trois corps purs, lesquels sont liquéfiables à température ambiante ? H₂O, CO₂

1.4. Variance

La variance d'un système est le nombre de paramètres intensifs qu'il faut fixer pour que tous les paramètres intensifs du système soit définis.

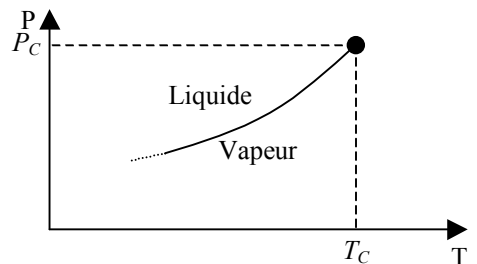
L'état d'un corps pur monophasé est défini par sa température et sa pression ; sa variance est 2. Pour un corps pur diphasé, la valeur de la température impose celle de la pression ; sa variance est donc 1.

2. Diagramme pression température

2.1. La courbe de vaporisation

Lorsqu'il y a équilibre liquide - vapeur, il suffit donc de connaître la température pour que la pression soit fixée et réciproquement. La variance du système est 1 et on peut représenter la courbe donnant la pression de saturation P_S en fonction de la température. C'est la courbe de vaporisation.

A pression constante, il faut augmenter la température d'un liquide pour le faire passer à l'état vapeur. Le domaine liquide est à gauche du domaine vapeur.
 A température constante, il faut baisser la pression d'un liquide pour le faire passer à l'état vapeur. Le domaine liquide est au dessus du domaine vapeur.
 La courbe de vaporisation a donc une pente positive.



La courbe de vaporisation s'arrête brutalement au point critique.

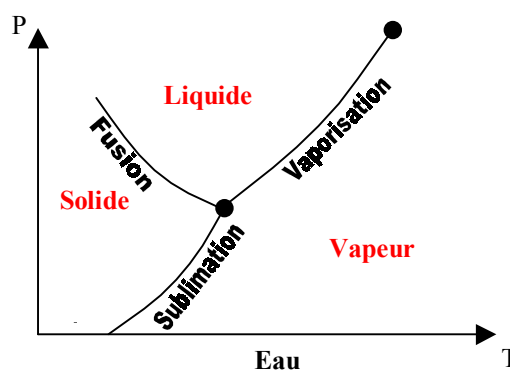
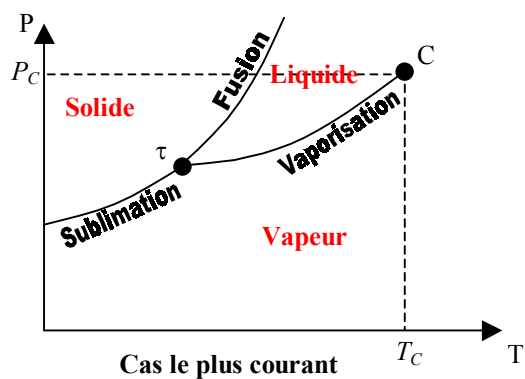
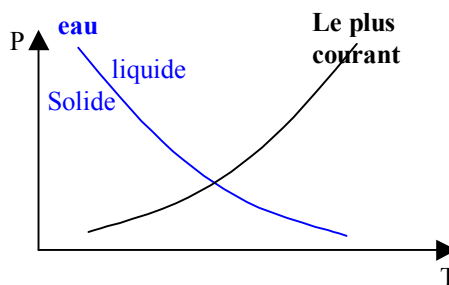
2.2. La courbe de fusion

De même l'équilibre solide - liquide d'un corps pur est monovariant. Si la température est fixée la pression l'est aussi. La courbe donnant la pression d'équilibre solide - liquide en fonction de la température est appelée courbe de fusion.

A pression constante, il faut augmenter la température d'un solide pour le faire fondre. Le domaine solide est à gauche de la courbe et le domaine liquide à droite.

Dans le cas de l'eau, l'expérience montre qu'à température constante, une augmentation de la pression peut permettre de fondre la glace. Le domaine liquide est au dessus du domaine solide et la courbe de fusion a une pente négative.

Ce résultat est exceptionnel : pour la plupart des corps pur, la courbe de fusion a une pente positive.



2.3. Le point triple

Les courbes de fusion et de vaporisation se coupent en un point appelé *point triple*, de coordonnées T_τ et P_τ . A la température T_τ et sous la pression P_τ solide, liquide et vapeur sont en équilibre. La température et la pression sont donc fixées. La variance du système est nulle. Les courbes de fusion et de vaporisation s'arrêtent au point triple.

	θ_τ	P_τ
H ₂ O	0,01°C	6,1 mbar
CO ₂	-56,6°C	5,1 bar

2.4. La courbe de sublimation

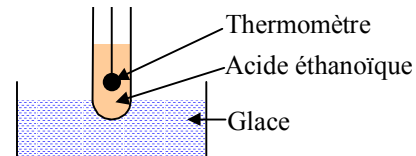
A des températures et pressions inférieures à celles du point triple, il peut y avoir équilibre solide - vapeur. Ce système est monovariant et il existe une courbe donnant la pression d'une équilibre solide - vapeur en fonction de la température. C'est la courbe de sublimation.

La pente de la courbe de sublimation est toujours positive et comprise entre les pentes des courbes de fusion et de vaporisation.

2.5. Retard au changement d'état

Un corps très pur, refroidi lentement et sans vibration peut se trouver à l'état liquide pour une pression donnée à une température inférieure à sa température de fusion. C'est le phénomène de surfusion. La moindre secousse ou le contact avec un petit morceau de solide suffit à le cristalliser.

Expérience de surfusion de l'acide éthanoïque :



Dans les nuages, l'eau est fréquemment à l'état de liquide surfondu.

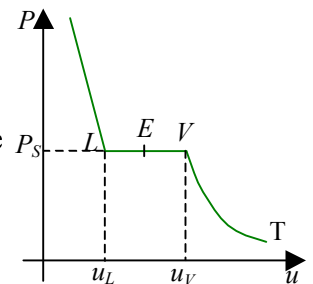
On peut de même observer des retards à la condensation vapeur - liquide (chambre de Wilson) ou à l'ébullition (chambre à bulle).

3. Variations des fonctions d'état au cours d'une transition de phase

3.1. Titre massique

Un mélange liquide - vapeur d'un corps pur est représenté dans le diagramme d'Andrews par un point E du palier de liquéfaction d'une isotherme T. L et V sont respectivement les points d'intersection de cette isotherme avec la courbe d'ébullition et la courbe de rosée.

En E, la masse de produit sous forme liquide est m_L et sous forme vapeur m_V . Ce mélange est caractérisé par son titre massique en vapeur x_V ou par son titre massique en liquide x_L définis par :



$$x_V = \frac{m_V}{m} \quad , \quad x_L = \frac{m_L}{m}$$

avec $x_V + x_L = 1$.

Les volumes massiques de la vapeur saturante et du liquide à cette température étant respectivement notés u_V et u_L , le volume du mélange représenté par le point E est :

$$v = m_V \times u_V + m_L \times u_L$$

et son volume massique :

$$u = \frac{v}{m} = x_V \times u_V + x_L \times u_L$$

On peut donc exprimer x_V (ou x_L) en fonction de u , u_L et u_V :

$$u = x_V \times u_V + (1 - x_V) \times u_L$$

$$x_V = \frac{u - u_L}{u_V - u_L} = \frac{LE}{LV}$$

Une simple lecture du diagramme d'Andrews permet de déterminer le titre en vapeur au point E.

3.2. Enthalpie de transition de phase (chaleur latente)

A une température T et sous la pression P_S , les phases 1 et 2 d'un corps pur ont des enthalpies molaires (ou massiques) différentes h_1 et h_2 . L'enthalpie de transition de la phase 1 à la phase 2 de ce corps pur, à la température T est :

$$L_{1 \rightarrow 2} = h_2 - h_1$$

$L_{1 \rightarrow 2}$ comme h_1 et h_2 se mesure en $J \cdot mol^{-1}$ (ou $J \cdot kg^{-1}$).

$L_{1 \rightarrow 2}$ est aussi appelée *chaleur latente* molaire (ou massique) de changement de phase.

Exemples : Sous une pression de 1 atmosphère, la chaleur latente de vaporisation de l'eau est $2261 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ et sa chaleur latente de fusion $335 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

Quelle est l'enthalpie de transition de la phase 2 à la phase 1 ? $L_{2 \rightarrow 1} = h_1 - h_2$

Un mélange diphasé d'un corps pur a un titre massique en phase 2, x_2 . Exprimer son enthalpie massique h en fonction de x_2 , h_2 et $L_{1 \rightarrow 2}$.

$$h_E = x_L \cdot h_L + x_V \cdot h_V = (1 - x_V) \cdot h_L + x_V \cdot h_V = x_V \cdot (h_V - h_L) + h_L$$

$$h_E = h_L + x_V \cdot L_{L \rightarrow V}$$

Si le changement d'état est isotherme, il est aussi isobare et la variation d'enthalpie ΔH du système est égal à la chaleur Q qu'il reçoit :

$$\Delta H = Q$$

La chaleur latente de changement d'état est donc aussi la chaleur qu'il faut fournir à l'unité de quantité de matière (ou à l'unité de masse) du corps pur pour le faire passer sous pression constante et donc température constante de l'état 1 à l'état 2.

3.3. Entropie de transition de phase

De même, à une température T et sous la pression P_S , les phases 1 et 2 d'un corps pur ont des entropies molaires (ou massiques) différentes s_1 et s_2 . L'entropie de transition de la phase 1 à la phase 2 de ce corps pur, à la température T est :

$$S_{1 \rightarrow 2} = s_2 - s_1$$

Mais, une transition de phase est une transformation réversible, isotherme et isobare donc

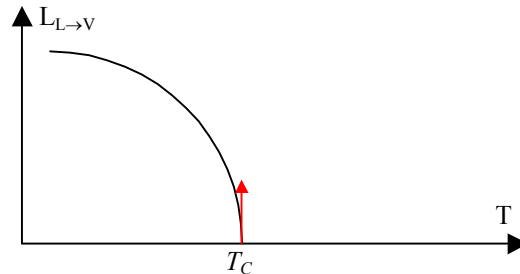
$$s_{1 \rightarrow 2} = s_2 - s_1 = \frac{Q}{T} = \frac{h_2 - h_1}{T} = \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{T}$$

L'enthalpie et l'entropie de transition de phase sont liées par la relation :

$$S_{1 \rightarrow 2} = \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{T}$$

3.4. Influence de la température

Les enthalpie et entropie de transition de phase sont fonctions de la température.
L'enthalpie de vaporisation L_V est une fonction décroissante de la température.

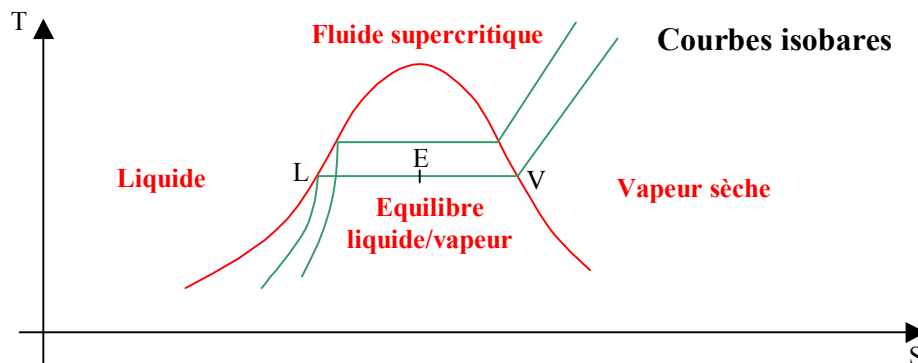


Elle s'annule pour $T = T_C$ et $\left(\frac{dL_V}{dT}\right)_{T=T_C}$ est infini.

3.5. Diagramme entropique

Le diagramme d'Andrews représente l'évolution de la pression en fonction du volume massique d'un corps pur subissant une transformation isotherme.

Le diagramme entropique représente l'évolution de la température T en fonction de l'entropie massique s d'un corps pur subissant une transformation isobare.



De même que dans le diagramme d'Andrews, le domaine liquide est à gauche et le domaine vapeur à droite. Un équilibre liquide vapeur est représenté par un point E situé sous la courbe de saturation.

Le système représenté par le point E a une entropie : $S = m_V \times s_V + m_L \times s_L$

et une entropie massique : $s = \frac{S}{m} = x_V \times s_V + x_L \times s_L$

On peut donc exprimer x_V (ou x_L) en fonction de s , s_L et s_V : $s = x_V \times s_V + (1 - x_V) \times s_L$

$$x_V = \frac{s - s_L}{s_V - s_L} = \frac{LE}{LV}$$

La relation $x_V = \frac{LE}{LV}$ est valable dans le diagramme entropique comme dans le diagramme d'Andrews.