

# Thermodynamique

## (Révisions de MPSI et quelques compléments)

### 0 Notations et valeurs numériques à connaître

#### Constantes et unités :

$k_B$  : constante de Boltzmann       $R$  : constante molaire des gaz parfaits       $N_A$  : nombre d'Avogadro  
 $R = N_A k_B \approx 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$        $N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$        $k_B \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$   
 $T$  : température absolue (= température cinétique = température thermodynamique)  $T = t(\text{en } ^\circ\text{C}) + 273,15 \text{ K}$   
 $P^\circ$  : pression de référence vaut  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$        $P_{\text{atm}}$  : une atmosphère vaut  $1,01325 \text{ bar}$  (convention)

#### Ordres de grandeur :

Volume molaire d'un gaz parfait sous  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $t = 0^\circ \text{C}$        $V_m \approx 22,4 \text{ L.mol}^{-1}$   
 Volume molaire d'une phase condensée : quelques dizaines de  $\text{mL.mol}^{-1}$  ( $18 \text{ mL.mol}^{-1}$  pour l'eau liquide).  
 Capacité thermique massique de l'eau liquide à  $15^\circ\text{C}$  :  $c = 4,185 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$  (soit  $4185 \text{ SI}$ )

#### Notations :

$N$  : nombre total de molécules       $n$  : quantité de matière       $N = nN_A$   
 $n^*$  : densité particulaire (nombre de molécules de fluide par unité de volume)       $N = n^* V$   
 $u^*$  : vitesse quadratique moyenne des centres d'inertie des molécules  $u^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$   
 $M$  : masse molaire. Si  $m$  est la masse d'une molécule,  $M = mN_A$   
 $\mu$  : masse volumique

#### Fonctions d'état extensives (additives par réunion disjointe de systèmes) :

$U$  : énergie interne       $H = U + PV$  : enthalpie       $S$  : entropie  
 $F = U - TS$  : énergie libre       $G = H - TS = U + PV - TS$  : enthalpie libre ou fonction de Gibbs  
 $C_V, C_P$  : capacités thermiques (isochore, isobare)

Les grandeurs molaires associées sont indiquées par l'indice  $m$  :  $U_m, H_m, S_m, F_m, G_m, C_{Vm}, C_{Pm}$

Les grandeurs massiques associées sont écrites en minuscules :  $u, h, s, f, g, c_V, c_P$

### I Les fluides (gaz et liquides), les phases condensées (liquides et solides)

#### 1) Définitions cinétiques de la température et de la pression.

##### a) Pression, pression cinétique

Les chocs des atomes d'un fluide sur une paroi et leur interaction avec les molécules de cette paroi se traduisent par une force. La pression est la valeur moyenne temporelle (sur une durée longue devant l'intervalle de temps entre les chocs)

de la force surfacique normale subie par la paroi :  $P = \left\langle \frac{d\vec{F}}{dS} \cdot \vec{n} \right\rangle$ . Le modèle du gaz parfait monoatomique (voir plus

bas) permet de montrer, dans ce cas, que  $P = \frac{1}{3} n^* m u^{*2}$ . De façon générale, l'expression  $P_C = \frac{1}{3} n^* m u^{*2}$  définit la

pression cinétique  $P_C$ . Dans le cas du gaz parfait elle s'identifie à la pression. Ce n'est pas le cas pour un gaz réel (voir plus loin), un liquide ou un solide.

### b) Température cinétique

La température cinétique  $T$  est définie à partir de l'énergie cinétique moyenne des centres d'inertie des molécules par

$$\langle E_C(G) \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \text{ Ceci s'écrit également } \boxed{\frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_B T}. \text{ (Pour des molécules complexes, il y a également des}$$

termes d'énergie cinétique de rotation ou de vibration de la molécule qui n'interviennent pas dans la définition et qui seront étudiés en MP\*).

## 2) Gaz parfait, gaz réel

### a) Le modèle du gaz parfait monoatomique

Dans ce modèle, le gaz est considéré comme un ensemble de particules ponctuelles (donc sans structure interne) identiques (même masse  $m$ ) sans interaction ou plutôt dont les seules interactions interviennent au cours de chocs entre elles ou avec les parois. Alors l'énergie cinétique du gaz est réduite au terme de translation et l'énergie potentielle est

nulle donc l'énergie interne de  $N$  particules est  $U = N \frac{1}{2} m u^2$  qui vaut  $\boxed{U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T}$ . Par ailleurs, on

montre que la pression vaut  $\boxed{P = \frac{1}{3} n^* m u^2}$ . On peut alors en déduire l'équation d'état  $P V = n R T$ .

### b) Gaz parfait quelconque

Les particules sont toujours sans interaction à distance entre elles mais possèdent une structure interne et donc de l'énergie (cinétique et potentielle) associée aux rotations et vibrations des molécules. L'équation d'état est encore

$\boxed{P V = n R T}$  car la pression est toujours identifiable à la pression cinétique mais l'énergie interne est plus complexe que celle du gaz parfait monoatomique. Néanmoins, l'absence d'interaction à distance entre les molécules fait que l'énergie ne dépend pas des distances intermoléculaires donc ne dépend pas du volume. Elle ne dépend donc que de la température et de la quantité de matière  $\boxed{U = U(n, T)}$  (première loi de Joule). Elle est extensive donc

$U = n U_m(T)$ . De même l'enthalpie ne dépend pas du volume et s'écrit  $\boxed{H = H(n, T) = n H_m(T)}$  (seconde loi de Joule) et  $\boxed{H_m(T) = U_m(T) + R T}$ .

Un modèle classique (mais approximatif) consiste à prendre, pour un gaz parfait diatomique  $U \approx \frac{5}{2} n R T$  et

$$H \approx \frac{7}{2} n R T.$$

### c) gaz réel, fluides en général

Il existe une interaction (attractive à grande distance) entre les molécules, ce qui se traduit le plus souvent par le fait que la pression est inférieure à la pression cinétique. On peut écrire  $P = P_C - P_m$  où  $P_m$  est la pression moléculaire. On utilise, pour un gaz réel, des équations d'état modèles reflétant ce phénomène. Par exemple, l'équation de Van der

Waals qui est  $P = \frac{n R T}{v - n b} - \frac{n^2 a}{v^2}$ . ( $a$  et  $b$  sont des constantes).

L'énergie interne dépend du volume  $\boxed{U = U(n, T, V) = n U_m(T, V_m)}$

Les gaz réels se comportent comme des gaz parfaits à la limite des faibles pressions. La pression atmosphérique est, à cet égard, une pression assez faible pour considérer que les gaz usuels s'y comportent comme des gaz parfaits.

### 3) Le modèle de l'état condensé incompressible, indilatable

À l'état liquide, la plupart des corps ont une compressibilité beaucoup plus faible que les gaz (une variation de pression fait très peu varier leur volume). Ils sont également beaucoup moins dilatables (une variation de température fait très peu varier leur volume). On les modélise alors par un système incompressible, indilatable (c'est-à-dire dont le volume reste inchangé, quelles que soient la température et la pression). Ceci est également le cas pour l'état solide. On parle alors du modèle de la *phase condensée incompressible, indilatable*.

Dans le cadre de ce modèle, l'énergie interne est indépendante de la pression :  $U = U(n, T) = nU_m(T)$ . C'est la même relation que pour un gaz parfait mais pour des raisons totalement opposées : pour un gaz parfait c'est parce qu'il n'y a pas d'interaction entre les particules. Pour une phase condensée c'est parce que les interactions sont assez fortes pour empêcher les distances entre particules de changer.

Par ailleurs, les volumes molaires des phases condensées sont en général très faibles (par rapport à ceux d'un gaz). Comme  $H_m = U_m + PV_m$ . Le terme  $PV_m$  joue alors un rôle négligeable et on considère souvent que  $H_m \approx U_m$  pour une phase condensée. On écrira donc  $H \approx U = nU_m(T)$ .

### 4) Statique des fluides

#### a) Équation fondamentale de la statique des fluides

L'équilibre d'un fluide dans un champ de pesanteur uniforme est régi par l'équation locale  $\frac{dP}{dz} = -\mu g$ . Cette

équation peut être généralisée sous la forme  $\text{grad } P = \frac{d\vec{F}}{d\tau}$  où le membre de droite est la densité volumique des forces autres que celles de pression. Le plus souvent n'y figurent que les forces de pesanteur et il vaut  $\mu \vec{g}$ . D'autres termes qui peuvent apparaître sont :  $\rho \vec{E}$  forces électriques ;  $\vec{j} \wedge \vec{B}$  forces magnétiques (de Laplace) ;  $-\mu \vec{a}_e$  forces d'inertie d'entraînement (si le référentiel où le fluide est au repos n'est pas galiléen - sera vu en MP\*).

Pour la suite, on ne prend en compte que les forces de pesanteur et on suppose  $\vec{g} = -g\vec{u}_z$  uniforme. L'altitude  $z$  étant comptée positivement vers le haut.

#### b) Poussée d'Archimède

**Théorème :** Tout corps plongé dans (c'est à dire complètement entouré par) un fluide en équilibre dans le champ de pesanteur est soumis de la part de ce fluide à une force opposée au poids du fluide déplacé.

Cette force est appelée la poussée d'Archimède. Elle correspond à la résultante des forces de pression exercées par le fluide tout autour du corps.

Le fluide n'a pas besoin d'être incompressible ou homogène. Par exemple, le théorème s'applique à un corps flottant à la surface de l'eau. Le fluide déplacé est alors l'ensemble de l'eau et de l'air dont le corps a pris la place.

#### c) Fluides incompressibles, indilatables (les liquides en pratique) $\mu$ est constante

$$P(z) = P(0) - \mu gz \quad (\text{loi de l'hydrostatique})$$

**A.N.** Dans l'eau, la pression augmente de 1 atmosphère tous les 10 m. Pour le mercure, une atmosphère correspond à 760 mm. On utilise parfois comme unité de pression le mm de mercure (nommé torr en hommage à Torricelli, inventeur du baromètre). Une dénivellation de 1 mm dans du mercure correspond alors à une variation de pression de 1 mm de mercure (élémentaire, n'est-il pas ?). Autrement dit, le produit  $\mu_{\text{Hg}}g$  vaut 1 si on utilise pour lui l'unité  $\text{mmHg} \cdot \text{mm}^{-1}$  ou  $\text{Torr} \cdot \text{mm}^{-1}$ .

#### d) Cas de l'atmosphère (ne figure pas au programme de MPSI mais à celui de MP\*)

Si on considère l'atmosphère comme un gaz parfait  $\mu = \frac{PM}{RT}$ , la température d'équilibre mécanique ne peut dépendre que de  $z$  et l'équation locale s'écrit  $\frac{1}{P} \frac{dP}{dz} = -\frac{Mg}{RT(z)}$  qui est à variable séparables et s'intègre donc sans difficulté.

Dans le cas particulier de l'atmosphère isotherme ( $T$  uniforme =  $T_0$ ), on obtient alors  $P = P(0) \exp\left(-\frac{Mgz}{RT_0}\right)$ . Ceci

s'écrit aussi, pour la densité particulaire, sous la forme  $n^* = n^*(0) \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T_0}\right)$  ce qui permet de pimenter cette théorie macroscopique avec un ingrédient de thermodynamique statistique; on voit apparaître la distribution de Boltzmann : la probabilité de trouver une particule dans un état d'énergie  $E$  est proportionnelle à  $\exp(-E/k_B T)$  où, dans le cas de l'atmosphère, seule intervient l'énergie potentielle de pesanteur.

## II Énergie interne et premier principe

### 1) Travail, chaleur

#### a) Description générale

On s'intéresse à l'énergie qu'un système thermodynamique peut recevoir de la part du milieu extérieur. Ce transfert énergétique peut s'effectuer sous deux formes : travail et transfert thermique (chaleur).

Le travail est la forme associée à un échange d'une grandeur macroscopique extensive et s'exprime de façon élémentaire sous la forme :  $\delta W = Y_{\text{ext}} \delta X$  où  $\delta X$  est la quantité de  $X$  (grandeur extensive) reçue par le système.

$Y_{\text{ext}}$  est la contrainte extérieure, « grandeur conjuguée de  $X$  », exercée par le milieu extérieur. Exemples :

- Travail des forces de pression  $\delta W = P_{\text{ext}} \delta V_{\text{balayé}}$

- Travail reçu par un condensateur chargé par un générateur extérieur idéal de force électromotrice  $E_{\text{ext}}$  :  
 $\delta W = E_{\text{ext}} \delta q$  ( $\delta q$  étant l'apport de charge sur une armature du condensateur).

- Travail d'une force  $F_{\text{ext}}$  sur un élastique  $\delta W = F_{\text{ext}} \delta x$  ( $\delta x$  est le déplacement du point d'application de la force).

La chaleur (ou « transfert thermique d'énergie ») représente tous les échanges énergétiques qui se font à l'échelle microscopique et ne sont donc pas descriptibles sous la forme ci-dessus. Ces échanges énergétiques se font à la frontière du système où règne une température qui sera notée pour la suite  $T_{\text{frontière}}$ .

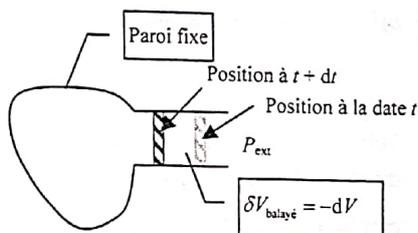
Les grandeurs manipulées sont algébriques, la convention consistant à compter positivement ce qui est reçu par le système étudié.

#### b) Expressions du travail dans certains cas particuliers

Souvent (mais pas toujours) la grandeur élémentaire  $\delta X$  correspond à la différentielle d'un paramètre d'état du système étudié. Par exemple, pour les forces de pression, si toutes les parois sont fixes sauf celle qui se déplace sous l'action de la pression extérieure,  $\delta V_{\text{balayé}} = -dV$  et donc  $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$ .

Pour avoir le travail global, il faut faire la somme des travaux élémentaires  $W = -\int P_{\text{ext}} dV$ . Il peut alors y avoir deux situations simples :

- Si la pression extérieure est constante,  $W = -P_{\text{ext}} \Delta V = -P_{\text{ext}} (V_{\text{initial}} - V_{\text{final}})$ .



- Si la transformation est une suite d'états d'équilibre (transformation quasi-statique) tels que  $P_{\text{ext}} = P$ ,  $\delta W = -PdV$ . L'avantage est ici que, pour cet état quasi-statique, la pression  $P$  du système vérifie son équation d'état et peut être exprimée en fonction du volume. L'expression  $W = -\int PdV$  est alors calculable.

Par exemple, pour une transformation isotherme ( $T_0$ ) d'un gaz parfait,  $P = \frac{nRT_0}{V} \Rightarrow W = nRT_0 \ln \frac{V_{\text{initial}}}{V_{\text{final}}}$ .

Il faut néanmoins se souvenir que tout ceci n'est valide qu'avec les hypothèses citées. Dans les cas douteux, la seule expression générale est  $\delta W = P_{\text{ext}} \delta V_{\text{balayé}}$ .

## 2) Premier principe

### a) Énergie interne

Dans les termes d'énergie mécanique d'un système, on distingue les parties microscopiques et macroscopiques.

Ainsi, pour l'énergie cinétique, le théorème de Koenig appliqué à un volume mésoscopique (de masse  $\delta m$ , de centre d'inertie G) d'un fluide en mouvement s'écrit  $\delta E_c = \frac{1}{2} \delta m v_G^2 + \delta E_c^*$  où  $\delta E_c^*$  est l'énergie cinétique

barycentrique. Pour le fluide complet  $E_c = \frac{1}{2} \int \delta m v_G^2 + \int \delta E_c^*$ . Le premier terme est l'énergie cinétique macroscopique, le second est l'énergie cinétique microscopique. De même, pour les termes d'énergie potentielle, on distingue les énergies potentielles d'interaction avec un système extérieur (par exemple  $mgz_G$  pour les forces de pesanteur) qu'on qualifie de macroscopiques et les termes d'énergie d'interaction entre les particules du système qu'on qualifie de microscopiques.  $E_p = E_p \text{ externe} + E_p \text{ interne} = E_p \text{ macro} + E_p \text{ micro}$ . L'énergie interne  $U$  d'un système est la somme de toutes les formes d'énergie microscopiques.

$$U = \int \delta E_c^* + E_p \text{ interne} \quad \text{et} \quad E_{\text{mécanique}} = U + E_c \text{ macro} + E_p \text{ macro}$$

En pratique, dans le cadre du programme de la section MP, on n'étudiera pas de fluide en mouvement complexe. On sera alors dans l'une des deux situations :

- Pas de mouvement macroscopique du système (et donc pas non plus de variations d'énergie potentielle macroscopique)  $E_{\text{mécanique}} = U$ .
- Le mouvement macroscopique est de vitesse uniforme  $\vec{V}$ .  $E_{\text{mécanique}} = U + \frac{1}{2} m V^2 + mgz_{(G)}$

### b) Premier principe

Le premier principe comporte deux volets.

Le premier n'est que la formulation d'un bilan d'énergie mécanique : pour un système fermé, la variation de son énergie mécanique est égale à l'ensemble de l'énergie reçue de la part de l'extérieur sous forme de travail ou par transfert thermique.

$$\Delta (U + E_c \text{ macro} + E_p \text{ macro}) = W_{\text{ext}} + Q_{\text{ext}}$$

Bien entendu, si certaines interactions avec le milieu extérieur sont prises en compte dans le terme  $E_p \text{ macro}$ , il ne faut plus le faire intervenir dans  $\delta W_{\text{ext}}$  (cas des forces de pesanteur par exemple).

Le second volet est beaucoup plus intéressant sur le plan thermodynamique : l'énergie est une fonction d'état. Cela signifie que l'énergie interne, bien qu'étant associée aux très nombreux (de l'ordre de  $N_A$ ) paramètres de position et de vitesse microscopiques, peut s'exprimer en fonction uniquement de quelques paramètres d'état macroscopiques tels

que quantité de matière, volume, température, charge électrique ... En particulier, et c'est très important en pratique, pour résoudre un exercice de thermodynamique, si on connaît la nature d'un système, on connaît l'expression de son énergie interne en fonction de ses paramètres d'état. L'énergie interne est, a priori, une donnée (voir par exemple les expressions du paragraphe I.2 et I.3) et exprimer l'énergie interne d'un système et ses variations ne doit jamais être considéré comme une difficulté.

**Remarques :**

- Il est possible d'écrire le premier principe sous forme élémentaire :

$$d(U + E_{e \text{ micro}} + E_p \text{ micro}) = \delta W_{\text{ext}} + \delta Q_{\text{ext}}$$

Attention aux notations ici. Comme l'énergie mécanique est une fonction d'état, on peut assimiler sa variation élémentaire à une différentielle et utiliser le symbole « d ». Par contre, au membre de droite figurent des quantités élémentaires d'énergie reçue pour lesquelles on emploie la notation «  $\delta$  ».

- Pour un fluide, sans mouvement macroscopique,  $\Delta U = W_{\text{ext}} + Q_{\text{ext}}$  ou bien  $dU = \delta W_{\text{ext}} + \delta Q_{\text{ext}}$ .
- L'hypothèse « système fermé » est nécessaire pour les relations de ce paragraphe II.2.b. Une étude des systèmes ouverts sera faite en MP\*.

**3) Cas particulier usuel d'un fluide soumis aux seules forces de pression**

Le cas le plus courant est celui d'un fluide globalement au repos, c'est-à-dire dont les termes d'énergie macroscopique ne varient pas et qui ne reçoit de travail qu'associé aux forces de pression. Pour un tel système fermé :

$$\Delta U = \int P_{\text{ext}} \delta V_{\text{balayé}} + Q \text{ et, dans le cas où seule la paroi soumise à } P_{\text{ext}} \text{ est mobile, } \Delta U = - \int P_{\text{ext}} dV + Q$$

- Pour une transformation isochore (volume constant) d'un fluide au repos,  $\Delta U = Q$
- Pour une transformation isobare où la pression est imposée par le milieu extérieur ( $P = P_{\text{ext}}$ ) dans les états initial et final,  $\Delta H = \Delta(U + PV) = -P_{\text{ext}} \Delta V + Q + P_{\text{ext}} \Delta V$ . On obtient donc  $\Delta H = Q$  (toujours pour un fluide au repos). C'est utilisable aussi avec l'hypothèse plus forte d'une transformation isobare ( $P = P_{\text{ext}}$  tout au long de la transformation).

**4) Coefficients calorimétriques  $C_P$  et  $C_V$**

Voir paragraphes IV. 3, 4 et 5.

**5) Détentes de Joule**

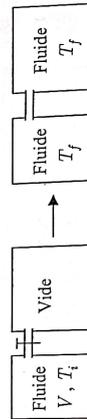
**a) Détente de Joule – Gay-Lussac**

Il s'agit d'une détente d'un fluide dans le vide. On attend l'état d'équilibre mécanique ( $P$  uniforme) et thermique ( $T$  uniforme). On suppose les parois adiabatiques ( $Q = 0$ ) et rigides ( $W = 0$ ). La détente se déroule donc à énergie constante. Comme, au début et à la fin, le fluide est sans mouvement macroscopique, l'énergie interne est constante.

$$U_{\text{finale}} = U_{\text{initiale}} \text{ quelle que soit la nature du fluide}$$

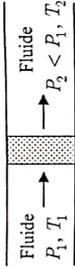
On en déduit, puisque pour un gaz parfait, l'expression de l'énergie interne ne dépend pas du volume que lors d'une détente de Joule – Gay-Lussac d'un gaz parfait les températures initiale et finale sont identiques.

$$\text{Pour un gaz parfait } T_{\text{finale}} = T_{\text{initiale}}$$



**b) Dé détente de Joule - Thomson (ou de Joule - Kelvin)**

Il s'agit d'une détente d'un fluide par écoulement à travers un obstacle. L'écoulement s'accompagne d'une baisse de pression. Les parois sont adiabatiques et indéformables. En régime permanent et si on néglige les termes d'énergie macroscopique (ce qui ne va pas de soi car il est nécessaire qu'il y ait mouvement d'ensemble du fluide) la détente de Joule-Thomson est une détente à enthalpie massique constante.



$$h_{\text{finale}} = h_{\text{initiale}} \quad \text{quelle que soit la nature du fluide}$$

Comme l'enthalpie massique d'un gaz parfait ne dépend que de la température, on en déduit que :

$$\text{Pour un gaz parfait } T_{\text{finale}} = T_{\text{initiale}}$$

**Remarque :** Une étude plus générale sera faite en MP\*. Elle montre que, dans l'hypothèse d'un écoulement stationnaire lent avec apport énergétique massique au niveau de l'obstacle dû au milieu extérieur (travail massique  $w$  et transfert thermique massique  $q$ ) :

$$h_{\text{finale}} - h_{\text{initiale}} = w + q$$

**III Entropie et second principe (et aussi troisième principe)**

**1) Second principe ; propriétés de l'entropie**

Le second principe postule l'existence de l'entropie qui possède les propriétés suivantes :

- L'entropie est une fonction d'état extensive de l'ensemble des paramètres d'état extensifs du système étudié. Les paramètres d'état (indépendants) envisagés sont, par exemple pour un fluide sans caractéristiques électromagnétiques particulières (milieu ni diélectrique, ni aimanté ...),  $n$ ,  $V$  et  $U$ . Dans ce cas :

$$S = S(n, V, U) = n S_m(V_m, U_m)$$

- L'entropie est une fonction croissante de l'énergie interne  $U$ .  $\frac{\partial S}{\partial U} > 0$

- Pour un système purement mécanique, c'est à dire n'échangeant que du travail avec le milieu extérieur et dont les caractéristiques ne dépendent pas de la température (par exemple un ressort de raideur indépendante de  $T$ ), l'entropie est nulle.

- **Principe d'évolution :** Lorsqu'un système fermé subit un transfert thermique d'énergie

$$\Delta S \geq \sum \frac{Q}{T_{\text{frontière}}}$$

(la somme porte sur chaque partie de la frontière où on peut considérer que  $T$  est uniforme)

L'égalité a lieu pour des transformations réversibles (c'est-à-dire telles qu'un infime variation des contraintes extérieures permet d'inverser la transformation en repassant par les mêmes états).

**2) Quelques remarques**

Un corollaire du principe d'évolution est que l'entropie ne peut que croître lors de transformations d'un système isolé (n'échangeant pas de matière, ne subissant pas de transfert thermique avec l'extérieur).

Le principe d'évolution peut être écrit sous la forme d'une égalité  $\Delta S = \sum \frac{Q}{T_{\text{frontière}}} + S_{\text{créée}}$  Cette équation définit

$S_{\text{créée}}$  qui est nommée **entropie créée par irréversibilité**.  $S_{\text{créée}}$  est toujours positive (nulle dans le cas de la réversibilité). La définition est un peu creuse car on ne dispose pas, en pratique, d'autres moyens pour déterminer  $S_{\text{créée}}$

que d'utiliser cette formule mais elle permet de faire des calculs avec une égalité plutôt qu'une inégalité, ce qui est plus confortable. Le premier terme du membre de gauche est parfois nommé *entropie échangée*.  $\Delta S = S_{\text{échangée}} + S_{\text{crée}}$ . Une transformation est irréversible lorsque l'ensemble (système étudié, milieu extérieur) n'est pas en équilibre. Le déséquilibre peut être mécanique (pression non uniforme), thermique (température non uniforme), chimique ... Il peut être interne au système étudié (par exemple pression non uniforme dans le système) ou bien localisé à la frontière entre le système étudié et le milieu extérieur (par exemple, température d'une source de chaleur différente de celle du système pendant un transfert thermique).

### 3) Paramètres intensifs entropiques (notions ne figurant pas explicitement au programme)

Les paramètres intensifs entropiques sont définis à partir des dérivées partielles de l'entropie. On note

$$Z_i = \frac{\partial S}{\partial X_i} \Big|_{X_j, j \neq i} \quad , \text{ la pression}$$

$$\text{thermodynamique } P_T \text{ par } \left. \frac{P_T}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{n, U, \dots} \quad , \text{ et le potentiel chimique } \mu \text{ par } -\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial n} \Big|_{V, \dots}$$

On peut montrer que la pression thermodynamique s'identifie à la pression cinétique et que la température thermodynamique s'identifie à la température cinétique (on la nomme aussi température absolue). Par la suite, elles seront donc notées simplement  $P$  et  $T$ .

La différentielle de l'entropie est alors  $dS = \sum_i Z_i dX_i = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dn + \sum_{\text{autres}} Z_i dX_i$  qui s'écrit de façon souvent plus pratique sous la forme  $dU = TdS - PdV + \mu dn - T \sum_{\text{autres}} Z_i dX_i$  (identité thermodynamique relative à  $U$ ; voir le paragraphe consacré aux identités thermodynamiques).

### 4) Expression de l'entropie

Voir paragraphe IV.4 et 5. Pour un système complexe (par exemple non homogène, polyphasé ...) on peut déterminer son entropie en exploitant l'extensivité. En décomposant le système en sous-systèmes disjoints (homogènes), l'entropie de l'ensemble sera la somme des entropies des sous-systèmes.

### 5) Loi de Laplace

Voir paragraphe IV.5.

### 6) Troisième principe

L'entropie d'un corps pur (sous forme de cristal parfait) tend vers zéro lorsque la température thermodynamique tend vers zéro.

### 7) Machines thermiques

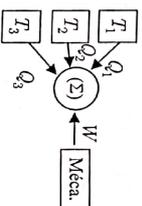
a) Sources de chaleur idéales Une source de chaleur idéale est un système, n'échangeant d'énergie que par transfert thermique, qui conserve une température constante  $T^0$  et qui, imposant sa température à la frontière, évolue de façon réversible c'est à dire que  $\Delta S_{\text{source}} = \frac{Q_{\text{reçue par la source}}}{T^0}$ . Une source idéale n'existe pas mais on peut s'en approcher autant qu'on veut en utilisant un corps réel (solide par exemple) de très grande capacité thermique.

### b) Inégalité de Clausius

Un système (Σ) échange de l'énergie sous forme thermique avec  $n$  sources de chaleur idéales aux températures  $T_1, T_2, \dots, T_n$  et sous forme de travail (avec un système purement mécanique). On note  $Q_k$  l'énergie reçue par (Σ) de la part de la source de température  $T_k$ .

Si (Σ) fonctionne de façon cyclique, c'est-à-dire si il revient dans l'état initial, alors :

$$\sum_{k=1}^n \frac{Q_k}{T_k} \leq 0$$



### c) Machines dites (utilisant deux sources de chaleur)

Un système décrit des cycles en recevant de l'énergie thermique de la part de deux sources de températures  $T_C$  (source chaude) et  $T_F$  (source froide) avec, bien entendu,  $T_F < T_C$ . Il fonctionne en moteur si  $W < 0$  (et alors obligatoirement  $Q_C > 0$  et  $Q_F < 0$ ) ou bien en machine frigorifique si  $Q_C < 0$  ou  $Q_F > 0$  (et alors obligatoirement  $W > 0$ ).

On définit le rendement ou l'efficacité par le quotient

$$\frac{\text{grandeur utile}}{\text{grandeur consommée}}$$

Pour un moteur cela correspond au rendement  $\eta = \frac{-W}{Q_C}$ . Pour un réfrigérateur ou une pompe à chaleur, on parle

$$\text{d'efficacité}_{\text{réfrigérateur}} = \frac{Q_F}{W} \text{ et } \epsilon_{\text{pompe à chaleur}} = \frac{-Q_C}{W}.$$

Les rendements réels des moteurs (automobiles) sont de l'ordre de 40% dans les conditions optimales de fonctionnement. Les efficacités réelles des pompes à chaleur sont de l'ordre de 300%.

### d) Théorème de Carnot

Il n'existe pas de moteurs *monothermes* (utilisant une seule source de chaleur) cycliques. Le rendement maximal (ou l'efficacité maximale) d'une machine *dithérme* cyclique est obtenu pour un fonctionnement réversible et vaut :

$$\eta_{\text{max}} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

$$\epsilon_{\text{réfrigérateur max}} = \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

$$\epsilon_{\text{pompe à chaleur max}} = \frac{T_C}{T_C - T_F}$$

Un des intérêts des machines frigorifiques est que leur efficacité peut facilement dépasser 1 même si le cycle n'est pas décrit de façon réversible (c'est aussi pour cela qu'on n'utilise pas pour elles le terme rendement qu'on préfère réserver à des quantités plus petites que 1).

### e) Savoir-faire

Il est indispensable de savoir, à partir d'une transformation cyclique donnée :

- en faire une représentation en diagramme de Clapeyron ( $P, V$ ) ( $P$  fonction de  $V$ ), en diagramme ( $S, T$ ) ou en diagramme ( $P, h$ ) (pression fonction de l'enthalpie massique)
- déterminer le sens de parcours pour un type de fonctionnement donné (moteur, ...)
- interpréter graphiquement les aires intervenant en diagramme de Clapeyron.
- calculer rapidement le rendement ou l'efficacité (l'utilisation en particulier du premier principe  $W + \sum Q_k = 0$  simplifié en général les calculs en réduisant le nombre de détermination d'échanges énergétiques à faire).

## IV Dérivées et différentielles des fonctions d'état : utilisations

### 1) Coefficients thermodynamiques

a) définitions

$$\text{Coefficient de dilatation isochore } \alpha = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P$$

$$\text{Coefficients de compressibilité isochore } \chi_T = - \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T \text{ et isentropique } \chi_S = - \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S$$

On définit aussi le coefficient d'augmentation de pression isochore  $\beta = \left. \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V$  qui est moins utilisé.

b) Lois générales (hors programme)

Les trois coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\chi_T$  d'un fluide peuvent être obtenus à partir de l'équation d'état qu'on peut mettre sous la forme  $f(P, V, T) = 0$ . En notant  $f'_X$  la dérivée partielle  $\frac{\partial f}{\partial X}$ , il vient, en différentiant l'équation d'état,

$$f'_P dP + f'_V dV + f'_T dT = 0 \text{ d'où } \alpha = - \frac{1}{V} \frac{f'_T}{f'_V}; \beta = \frac{1}{P} \frac{f'_T}{f'_P}; \chi_T = \frac{1}{V} \frac{f'_P}{f'_V}. \text{ On en déduit la formule}$$

$$\text{toujours valable } \alpha = P \chi_T. \text{ C'est équivalent à la relation mathématique } \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_V \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T = -1 \text{ (appréciez la}$$

permutation circulaire sur les 3 variables  $P, V, T$  et notez le « signe - » à droite, non intuitif).

Par ailleurs, on peut montrer (mais de façon moins simple) la formule de Reech :  $\chi_T = \frac{C_P}{C_V} \chi_S = \gamma \chi_S$ .

### 2) Identités thermodynamiques (au programme de la classe de MP\*)

Elles correspondent à l'écriture des différentielles des fonctions d'état  $U, H, F, G$ . On les écrit ici dans le cas où il n'y a que trois paramètres d'état indépendants (système fluide homogène de composition constante mais de quantité de matière variable). Celle qui est relative à  $U$  a été écrite dans le paragraphe consacré à l'entropie :

$$dU = TdS - PdV + \mu dn$$

Les autres s'en déduisent grâce aux définitions de  $H, F$  et  $G$  ( $H = U + PV, F = U - TS$  et  $G = H - TS$ ).

$$dH = TdS + VdP + \mu dn$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dn$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dn$$

a) fluide constitué d'un corps pur de quantité de matière constante

Pour un système fermé,  $n$  est constant. Dans ce cas :

$$\boxed{dU = TdS - PdV}$$

$$\boxed{dH = TdS + VdP}$$

$$\boxed{dG = -SdT + VdP}$$

$$\boxed{dF = -SdT - PdV}$$

b) Relations de Maxwell

Les expressions précédentes sont des différentielles exactes. On peut donc écrire l'égalité des dérivées croisées :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = - \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_V$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_P$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V$$

Ces relations ne sont pas au programme mais la méthode permettant de les obtenir est un outil de base de la thermodynamique. Il serait dommage de l'ignorer. Les deux dernières sont utiles pour obtenir, à partir de l'équation d'état qui permet de calculer le membre de droite, des informations sur la dépendance de l'entropie par rapport au volume ou à la pression.

### 3) Coefficients calorimétriques

Les deux seuls qui soient au programme sont  $C_p$  et  $C_V$ .

#### a) Définitions

$C_V$ , capacité thermique isochore, peut être définie au moins de trois manières : une énergétique, une entropique et une thermique (qui lui a donné son nom). La première est  $C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,n}$ . Mais, en utilisant l'identité thermodynamique

relative à  $U$ , on constate que cela est équivalent à  $C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V,n}$ . En utilisant le second principe, cela revient aussi à écrire que  $\left. \delta Q_{\text{réversible}} \right|_{V,n} = C_V dT$  à volume et quantité de matière constants.

De même  $C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{P,n} = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{P,n}$  et  $\left. \delta Q_{\text{réversible}} \right|_{P,n} = C_p dT$  à pression et quantité de matière constantes.

On utilise souvent le coefficient  $\gamma$  défini par  $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ .

#### b) Remarques

$C_p$  et  $C_V$  sont des grandeurs extensives  $C_p = nC_{p,m}$ ,  $C_V = nC_{V,m}$ . Dans les applications numériques on donne en général les valeurs des grandeurs molaires ou des grandeurs massiques. Attention à bien multiplier les valeurs numériques par la quantité de matière (ou par la masse) pour un système non réduit à l'unité de quantité de matière (ou de masse).

La calorie est une ancienne unité d'énergie thermique. Elle était définie comme l'énergie nécessaire pour élever la température d'un gramme d'eau liquide de 14,5 °C à 15,5 °C sous la pression atmosphérique. Une calorie vaut 4,185 J. Ainsi, la capacité thermique massique à pression constante de l'eau liquide à 15 °C est  $c = 4,185 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ . Cette valeur est à connaître.

### 4) Cas des gaz parfaits

#### a) Coefficients thermoélastiques

Les coefficients d'un gaz parfait ont la forme la plus simple qui ait la bonne dimension :

$$\alpha = \frac{1}{T} \quad \beta = \frac{1}{T} \quad \chi_T = \frac{1}{P} \quad \chi_S \text{ est donné par la formule de Roesch} \quad \chi_S = \frac{1}{\gamma P}$$

#### b) Coefficients calorimétriques des gaz parfaits

Pour un gaz parfait, les coefficients molaires  $C_{p,m}$  et  $C_{V,m}$  ne dépendent que de la température. Ils vérifient la relation de Mayer  $C_{p,m} - C_{V,m} = R$  (c'est-à-dire  $C_p - C_V = nR$ ). La démonstration est immédiate à partir des définitions énergétiques des coefficients. On peut alors écrire  $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$  et  $C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$ .

Pour un gaz parfait monoatomique  $C_V = \frac{3}{2}nR$  donc  $\gamma = \frac{5}{3}$  (on établira en XP\* que ce résultat, résultant d'une étude de mécanique classique, devient faux à très basse température, lorsque des effets quantiques interviennent). Pour un gaz parfait diatomique, aux températures usuelles,  $C_V \approx \frac{5}{2}nR$  donc  $\gamma \approx \frac{7}{5} = 1,4$ . Cette valeur approchée est souvent

utilisée car on peut, en première approximation, considérer que l'air, constitué essentiellement de 20% de  $O_2$  et 80% de  $N_2$ , est un gaz parfait diatomique (de masse molaire 29 g.mol<sup>-1</sup>).

**N.B.** En règle générale, les capacités thermiques d'un gaz parfait ne sont pas des constantes : elles dépendent effectivement de la température. Ce n'est que pour simplifier certains calculs qu'on les assimile souvent à des constantes.

### c) Expression de l'entropie d'un gaz parfait

Les deux premières identités thermodynamiques peuvent être écrites sous la forme  $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dV$  et

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T}dP \quad (\text{pour un système fermé}).$$

Or, pour un gaz parfait,  $dU = C_V dT$  et  $dH = C_P dT$  (voir le

paragraphe coefficients calorimétriques). Avec l'équation d'état  $PV = nRT$ , on trouve  $dS = C_V(T) \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$

et  $dS = C_P(T) \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$ . Dans ces deux différentielles, les variables sont séparées. L'intégration est alors simple :

$$S(T, V, n) = S(T_0, V_0, n) + \int_{T_0}^T \frac{C_V(u)}{u} du + nR \ln \frac{V}{V_0}$$

$$S(T, P, n) = S(T_0, P_0, n) + \int_{T_0}^T \frac{C_P(u)}{u} du - nR \ln \frac{P}{P_0}$$

On fait souvent l'hypothèse simplificatrice que  $C_V$  et  $C_P$  sont pratiquement indépendants de la température. Alors :

$$S(T, V, n) = S(T_0, V_0, n) + C_V \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}$$

$$S(T, P, n) = S(T_0, P_0, n) + C_P \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0}$$

### d) Loi de Laplace

Lors d'un évolution adiabatique et réversible (donc isentropique) d'un gaz parfait de quantité de matière fixée, on peut déduire de l'expression  $dS = C_V(T) \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$  (qui est donc nulle) et de la loi des gaz parfaits (qui, par calcul de

différentielle logarithmique devient  $\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = \frac{dT}{T}$ ) que  $\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$ . Il s'agit de la version différentielle

de la loi de Laplace. Si on suppose de plus que le coefficient  $\gamma$  ne dépend pas de  $T$ , on peut l'intégrer pour obtenir

$$PV^\gamma = C^{te}. \quad \text{À l'aide de la loi des gaz parfaits on peut mettre cette loi sous les formes } VT^{-1/\gamma} = C^{te} \quad \text{ou} \quad P^{1-\gamma} T^\gamma = C^{te}.$$

**Remarque :** La loi de Laplace est valable pour une transformation adiabatique quasi-statique car, pour un gaz parfait, cela suffit pour qu'elle soit isentropique.

### 5) Cas d'une phase condensée

On utilise pour une phase condensée (liquide ou solide) le modèle d'un système incompressible et indilatable, de volume molaire très faible (devant celui d'une phase vapeur). On peut alors écrire, en première approximation :

$$dU = C_V(T) dT \quad \text{et} \quad dH = C_P(T) dT, \quad \text{les coefficients } C_P \text{ et } C_V \text{ pouvant, en pratique, être confondus. On note}$$

$$C(T) \text{ leur valeur commune. Alors : } \quad dU \approx C(T) dT \quad dH \approx C(T) dT \quad dS \approx \frac{C(T)}{T} dT$$

On peut intégrer ces expressions pour obtenir  $U(T)$ ,  $H(T)$  et  $S(T)$ .

## V Changements d'état d'un corps pur (fusion, vaporisation, sublimation)

L'étude faite en MP-SI est surtout qualitative. On décrit le diagramme de phase  $P(T)$  (point triple  $\sigma$ , point critique  $\rho$ , ...) et, dans le cas de l'équilibre liquide-vapeur, le diagramme de Clapeyron  $P(v)$  ou le diagramme pression-enthalpie massique  $P(h)$  d'allure comparable à  $P(v)$ . Voir les dessins ci-dessous.

### 1) Condition d'équilibre entre deux phases d'un corps pur

Si on choisit la température  $T$ , deux phases d'un corps pur ne peuvent être en équilibre que sous une seule pression : la pression d'équilibre  $P_{eq}(T)$  ce qui se traduit, en diagramme  $P(T)$  par une courbe d'équilibre. De part et d'autre de cette courbe, l'une ou l'autre des phases est stable.

### 2) Enthalpie de changement d'état (ou chaleur latente)

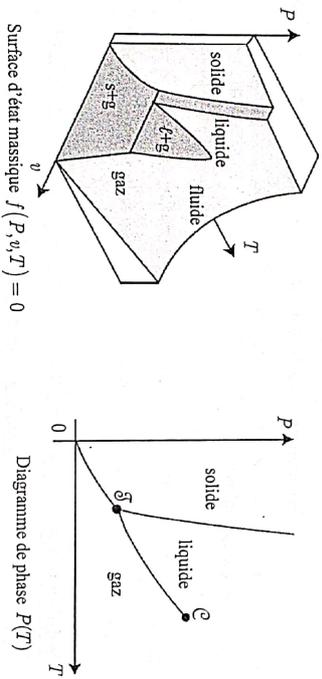
L'enthalpie molaire de changement d'état 1  $\rightarrow$  2, notée  $l_{12}$  ou  $\Delta h_{12}$  est l'énergie qu'il faut fournir par transtert thermique à l'unité de masse (1 kg) du corps pur dans la phase 1 pour la faire passer dans la phase 2 à température fixée  $T$  et sous la pression (constante)  $P_{eq}(T)$  correspondant à l'équilibre. Dans ces conditions, la transformation est réversible.  $l_{12}(T) = \Delta h_{12}(T) = h_2(P_{eq}(T), T) - h_1(P_{eq}(T), T)$  est alors une fonction de  $T$  seulement.

La transformation étant réversible  $\Delta S = \frac{Q}{T}$ . Comme elle est isobare  $\Delta H = Q$  donc  $\Delta H = T \Delta S$ .

$$l_{12}(T) = \Delta h_{12}(T) = T \Delta s_{12}(T)$$

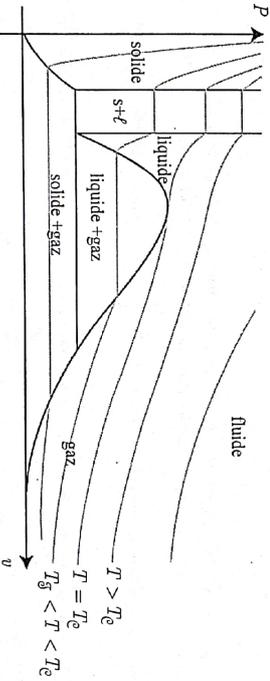
### 3) Variations d'enthalpie et d'entropie au cours d'un changement d'état isotherme

Lors du changement de phase d'une masse  $m$  d'un corps pur, à température fixée  $T$  et sous la pression (constante)  $P_{eq}(T)$ , les variations d'enthalpie et d'entropie sont :  $H_f - H_i = m \Delta h_{12}(T)$ , et  $S_f - S_i = m \frac{\Delta h_{12}(T)}{T}$ .



Surface d'état massique  $f(P, v, T) = 0$

Diagramme de phase  $P(T)$



Isothermes d'Andrews : courbes isothermes en diagramme  $P, v$ , volume massique  $v$