



Université de Savoie
Licence L2-SFT seconde année
Module de thermodynamique classique

Programme Phys_403 de l'année 2009_2010

Programme de thermodynamique classique

Université de Chambéry 2009-2010

Unité d'enseignement **Phys_403**

Mardi 12 Janvier 2010 : Le chapitre 0 est un rappel des notions indispensables de thermodynamique classique.

Mardi 19 Janvier 2010 : Fin du chapitre 1 avec le premier principe de la thermodynamique consacré à la conservation de l'énergie et le second principe lié à la notion d'entropie. Dans le chapitre 1, nous mettrons en application ces deux principes en nous intéressant aux cycles et aux machines thermiques. Inégalité de Clausius. Moteurs thermiques. Cycle monotherme et énoncé de Kelvin. Rendement d'un cycle ditherme et théorème de Carnot.

Jeudi 28 Janvier 2010 : Suite du chapitre 1 avec l'étude de quelques cycles typiques. Moteur à explosion et moteur Diesel. Réfrigérateurs et pompes à chaleur.

Jeudi 4 Février 2010 : Les différentes fonctions thermodynamiques feront l'objet du chapitre 2. Définition de l'énergie et l'enthalpie libres. Relations de Gibbs et Helmholtz. Coefficients thermiques et relations de Clapeyron.

Jeudi 11 Février 2010 : Premier contrôle continu.

Jeudi 4 Mars 2010 : Suite du chapitre 2 avec l'étude thermodynamique d'un fil métallique puis d'une pile électrique et de l'évolution de sa différence de potentiel en fonction de la température T .

Jeudi 11 Mars 2010 : Début du chapitre 3 qui sera l'occasion d'appliquer nos connaissances aux gaz réels. Diagramme d'Andrews et point critique. Expérience des tubes de Natterer et théorème des moments. Equation d'état de Van der Waals.

Jeudi 18 Mars 2010 : Suite du chapitre 3 avec le diagramme de phases et point triple. Notion de potentiel chimique et calcul pour un gaz parfait. Etude thermodynamique de l'équilibre entre phases. Chaleur latente de changement d'état et relation de Clapeyron.

Jeudi 25 Mars 2010 : Fin du chapitre 3 avec l'étude des courbes de saturation. Enthalpie de vaporisation et formule de Dupré-Bertrand. Etats métastables. Début du chapitre 4 consacré à une approche microscopique de la thermodynamique.

Jeudi 1 Avril 2010 : Suite et fin du chapitre 4 avec la théorie cinétique des gaz. Définition d'un gaz parfait. Approches microscopiques de la pression et de la température. Energie interne d'un gaz parfait monoatomique. Distribution de Maxwell. Limites du modèle du gaz parfait.

Jeudi 8 Avril 2010 : **Second contrôle continu.**

Chapitre 0

Quelques rappels indispensables

1) Introduction à la thermodynamique.

La thermodynamique est née vers 1820 lorsque Carnot a cherché à comprendre comment la chaleur pouvait engendrer le mouvement. L'étude des relations entre échanges **thermiques** et mouvements **dynamiques** constitue la discipline appelée **thermodynamique**.

Bref historique

- Nicolas Léonard Sadi **Carnot** (1796-1832) publie en 1824 ses **Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance**. Il montre que le rendement de la transformation de chaleur en travail est fondamentalement limité. Pour Carnot, la chaleur est un fluide particulier dépourvu de masse : le calorique.
- James Prescott **Joule** (1818-1889) entreprend de minutieuses expériences dans les années 1840 grâce auxquelles il réalise que la chaleur n'est pas une quantité qui se conserve. Il montre au contraire l'équivalence entre travail et chaleur.
- William **Thomson** anobli ensuite en Lord **Kelvin** (1824-1907) publie en 1851 un article intitulé **On the dynamical theory of heat** où il suggère l'existence de deux lois sous-jacentes permettant de réconcilier les points de vue de Carnot et de Joule.
- Rudolf **Clausius** (1822-1888) confirma que les contradictions entre les théories de Carnot et de Joule disparaissaient si l'on admettait l'existence de deux grands principes. Il affina l'expression du principe de Carnot et abandonna la notion de calorique. Il suggéra que la chaleur était de l'énergie d'agitation désordonnée des constituants microscopiques de la matière.
- Ludwig **Boltzmann** (1844-1906) découvrit le lien entre la description macroscopique de ses contemporains et l'approche microscopique suggérée par Clausius. Il proposa une explication mécaniste aux propriétés macroscopiques que les systèmes thermodynamiques manifestent. Il expliqua de manière probabiliste la notion d'entropie.

1.1) Système thermodynamique.

On appellera **système thermodynamique** ou plus simplement **système**, l'ensemble des corps contenus à l'intérieur d'une surface fermée matérielle ou imaginaire. Le milieu **extérieur** est tout ce qui n'est pas le système. Enfin, on appellera **univers** l'ensemble constitué du système et du milieu extérieur. Physiquement, l'univers se réduit au système et à tout ce qui interagit avec lui.

1.2) Système ouvert ou fermé.

Un système **fermé** n'échange que de l'énergie avec l'extérieur alors qu'un système **ouvert** peut de surcroît échanger de la matière.

1.3) Description macroscopique d'un système à l'aide de variables d'états.

On peut décrire un système de manière globale - à notre échelle - sans se préoccuper de sa structure intime en utilisant des grandeurs mesurables expérimentalement comme le volume, la pression ou encore la température. De telles quantités qui caractérisent l'état macroscopique - global - du système sont appelées **variables d'état**.

1.4) Approche microscopique.

Un système thermodynamique est constitué d'un très grand nombre d'atomes ou de molécules auxquels s'appliquent les lois de la mécanique classique ou quantique et dont les mouvements moyens sont décrits par la mécanique statistique.

2) Notion de pression.

2.1) Mise en évidence grâce à une capsule manométrique.

Lorsqu'on plonge dans un liquide - de l'eau par exemple - une capsule manométrique, on constate

- que la force exercée sur la membrane par le liquide augmente avec la profondeur,
- que cette force est la même en tout point d'un plan horizontal,
- qu'elle ne dépend pas de l'orientation de la capsule,
- que si on refait l'expérience avec des capsules dont les membranes ont des surfaces différentes, la force de pression est proportionnelle à la surface de la membrane.

2.2) Définition de la pression.

La pression est une grandeur **scalaire** - c'est juste un nombre - **positive** d'origine **mécanique**. C'est une force par unité de surface qui s'exprime donc en Pascal

$$d\vec{F} = P dS \vec{n} = P d\vec{S} \quad \text{avec} \quad 1 \text{ Pa} = \frac{1 \text{ N}}{1 \text{ m}^2} = \frac{1 \text{ J}}{1 \text{ m}^3} .$$

2.3) Force de pression s'exerçant sur une unité de volume.

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}P = -\frac{\partial P}{\partial x} \vec{i} - \frac{\partial P}{\partial y} \vec{j} - \frac{\partial P}{\partial z} \vec{k} .$$

On retrouve la relation décrivant un équilibre hydrostatique

$$\frac{dP}{dz} = -\rho g .$$

2.4) Ordre de grandeur de pression.

La première mesure de la pression atmosphérique a été effectuée en 1644 par **Torricelli**, assistant et secrétaire de **Galilée**.

$$1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} .$$

Dans un **baromètre** à mercure ($\rho_{\text{Hg}} = 13,6 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$), la hauteur correspondante est de 760 millimètres. On utilise également comme unités de pression le torr (1 mm de mercure) et le bar (10^5 Pa). Pression artérielle.

3) Notion de température.

La température est la variable d'état T d'un système qui traduit le degré d'agitation des particules microscopiques qui le constituent.

La température du point triple de l'eau - coexistence des trois phases solide, liquide et gazeuse - est de 273,16 **kelvins**. L'échelle **Celsius** est définie par simple translation de l'échelle kelvin

$$\theta(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273,15 .$$

4) Travail, chaleur et système isolé.

4.1) Notion de travail mécanique.

Le travail élémentaire des forces mécaniques de pression s'exerçant - de manière **ordonnée** - sur la surface d'un piston est

$$\delta W = -P dV .$$

4.2) Notion de chaleur.

Il s'agit d'un échange d'énergie en l'absence de force mécanique ou électrique. Forme **désordonnée** d'énergie. **Agitation thermique**. Les forces mécaniques ou électriques éventuellement présentes ne travaillent pas dans la mesure où leurs points d'application sont fixes. On donnera l'exemple d'une barre métallique dont les extrémités sont maintenues à des températures différentes.

4.3) Un système est **isolé** lorsqu'il n'échange rien avec l'extérieur. Il s'agit donc d'un système **fermé** qui ne reçoit ni travail, ni chaleur. Une bouteille de gaz calorifugée ou la cabine d'un avion en sont des exemples.

5) Etat stationnaire, état d'équilibre.

5.1) Etat stationnaire.

L'état thermodynamique d'un système est **stationnaire** lorsque les variables macroscopiques qui définissent son état - pression, volume, température, etc... - ne varient pas au cours du temps.

5.2) Etat d'équilibre.

Certains états stationnaires ont la particularité de ne pas être perturbés quand le système vient à être isolé du milieu extérieur. Il s'agit alors **d'états d'équilibre**. Remarquons que l'état stationnaire d'un système isolé est un exemple d'état d'équilibre.

5.3) Transformation quasistatique.

L'évolution d'un système thermodynamique est **quasistatique** lorsqu'elle est constituée d'une suite **d'états d'équilibre**. Physiquement, une telle transformation doit être lente de manière à se dérouler sur un temps t_{evol} très supérieur au temps typique de relaxation t_{relax} du système vers son état d'équilibre thermodynamique

$$t_{evol} \gg t_{relax} .$$

5.4) Transformation réversible.

Une transformation est **réversible** lorsqu'elle est susceptible d'être inversée de manière à ce que le système et son extérieur reviennent exactement dans leur état initial. C'est le cas pour une transformation **quasistatique** d'un système et de son extérieur se déroulant en préservant l'équilibre thermodynamique susceptible d'exister entre eux - même pression et même température. Nous étudierons plus loin un critère permettant de savoir si une transformation est **réversible** ou pas.

6) Equation d'état d'un gaz.

On appelle **équation d'état** d'un système la relation qui existe entre ses différentes variables d'état à l'équilibre thermodynamique. Pour un fluide - gaz ou liquide - l'équation d'état s'écrit de manière générale comme

$$f(P, V, T) = 0 .$$

Par exemple, pour un gaz suffisamment dilué, l'équation d'état est

$$PV = \nu RT ,$$

où ν désigne le nombre de moles de gaz et où $R = 8,314 \text{ J K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits.

Dans le cas d'un fluide quelconque, on définit les coefficients thermoélastiques de

- dilatation isobare

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P ,$$

- augmentation de pression isochore

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V ,$$

- de compressibilité isotherme

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T .$$

Ces coefficients vérifient l'identité $\alpha = P\beta\chi_T$.

7) Grandeurs extensives et intensives.

7.1) Une grandeur X associée à un système est **extensive** si sa valeur est doublée quand on considère la réunion de deux systèmes identiques au précédent.

7.2) Une grandeur Y est **intensive** lorsqu'elle s'exprime comme le rapport de deux grandeurs extensives. La pression en est un exemple car elle est définie comme le rapport d'une force à une surface ou d'une énergie à un volume.

7.3) Bilan d'une grandeur extensive.

Entre deux instants t_1 et t_2 , la variation ΔX d'une grandeur extensive d'un système thermodynamique provient d'une part de **l'échange** X^r avec le milieu extérieur et d'autre part de la **production** X^p à l'intérieur même du système en sorte que

$$\Delta X = X^r + X^p .$$

7.4) Une grandeur extensive X est dite **conservative** si elle reste constante au cours du temps lorsque le système est isolé. Cela se traduit par

$$X^p = 0 .$$

8) Le premier principe de la thermodynamique.

Il s'agit de généraliser le principe de conservation de l'énergie étudié en mécanique à des systèmes échangeant non seulement du travail mais également de la chaleur. La thermodynamique permet dès lors une vision unifiant aussi bien les phénomènes dynamiques que les réactions chimiques ou nucléaires.

8.1) Rappel sur la conservation de l'énergie mécanique.

Lorsqu'un point matériel est soumis à une force \vec{F} dérivant d'une énergie potentielle $U(M)$, le principe fondamental de la dynamique

$$\vec{F} = -\vec{\nabla}U(M) = m\vec{a} \text{ ,}$$

se traduit par la loi de conservation

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2}mv^2 + U(M) = C^{\text{te}} \text{ .}$$

Le concept d'énergie est récent. Il a été introduit en 1807 par Thomas Young pour désigner la quantité mv^2 et vient du grec **énergeia** qui signifie force en action. En 1678, Wilhelm Liebnitz l'utilise déjà quand il s'intéresse à une quantité qui se conserve dans la chute libre et qu'il identifie à la somme de la force vive (énergie cinétique) et de la force morte (énergie potentielle de pesanteur).

8.2) Théorème de **Koenig** de l'énergie cinétique.

Considérons un ensemble de points matériels se déplaçant chacun à la vitesse \vec{v}_i au sein d'un référentiel \mathfrak{R} . L'énergie cinétique totale est alors égale à la somme

$$K_{\text{tot}} = \left\{ K_{\mathbf{M}} = \frac{1}{2}Mv_B^2 \right\} + \left\{ K_{\mathbf{m}} = \sum_i \frac{1}{2}m_i v_{B,i}^2 \right\} \text{ .}$$

Dans le référentiel barycentrique \mathfrak{R}_B , l'énergie cinétique microscopique du système vaut $K_{\mathbf{m}}$ alors que $K_{\mathbf{M}}$ désigne l'énergie cinétique macroscopique de déplacement global.

8.3) Enoncé du premier principe de la thermodynamique.

Jusqu'en 1850, il n'existe pratiquement aucun lien entre le point de vue mécanique du **8.1)** et celui des chimistes qui introduisent la chaleur des réactions chimiques. Sous l'action de William Rankine, de James Prescott Joule et de Benjamin Thompson, l'hypothèse initiale de Sadi Carnot selon laquelle la chaleur se conserve est abandonnée. L'existence d'un lien entre travail et chaleur est admise. Les concepts d'énergie totale et d'entropie apparaissent alors

sous l'influence de William Thomson et de Rudolf Clausius. Le premier principe porte sur le comportement de l'énergie totale d'un système **fermé** et a été pressenti dès 1842 par le médecin allemand Julius Robert von Mayer pour qui

Ex nihilo nil fit

Rien ne surgit de rien.

Enoncé du premier principe ou principe de conservation de l'énergie.

Pour tout système fermé, on peut définir une fonction U des variables d'état, extensive, appelée énergie interne, telle que l'énergie totale \mathcal{E} du système soit conservative

$$\mathcal{E} = K_M + \mathcal{E}_{\text{pot}}^{\text{ex}} + U \text{ avec } \mathcal{E}^P = 0 .$$

Il résulte de ce principe qu'au cours d'une transformation quelconque d'un système thermodynamique fermé, le bilan d'énergie s'écrit grâce à la relation

$$\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}^r ,$$

dont la forme différentielle est

$$d\mathcal{E} = \delta \mathcal{E}^r .$$

8.4) L'énergie interne U se définit comme l'énergie totale du système thermodynamique de laquelle on a enlevé l'énergie cinétique macroscopique K_M ainsi que l'énergie potentielle

$\mathcal{E}_{\text{pot}}^{\text{ext}}$ associée aux forces extérieures de sorte que

$$U = \mathcal{E} - \left\{ K_M + \mathcal{E}_{\text{pot}}^{\text{ex}} \right\} = K_m + \mathcal{E}_{\text{pot}}^{\text{in}} \left(+ \sum_i m_i c^2 \right) .$$

Pour un gaz parfait monoatomique, l'énergie interne s'identifie à l'énergie cinétique microscopique K_m . Lorsqu'il s'agit d'un gaz de molécules pouvant vibrer ou tourner, les énergies cinétiques et potentielles correspondantes s'ajoutent au terme précédent.

8.5) Bilan d'énergie

Les expériences menées par James Prescott Joule établissent l'équivalence entre le travail et la chaleur. Le premier principe de la thermodynamique s'exprime dès lors comme le bilan

$$\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}^r = W + Q .$$

Le travail W est **un échange ordonné d'énergie au niveau macroscopique** alors que la chaleur Q correspond à **un transfert désordonné d'énergie au niveau microscopique**. Si

je comprime un gaz en appuyant sur le piston de son container, je lui fournis du travail alors que si je le chauffe, je contribue à augmenter l'agitation de ses molécules sans que les points d'application des forces en jeu ne se déplacent. Dans les deux cas, je fournis au gaz de l'énergie. La forme différentielle de l'égalité précédente est

$$d\mathcal{E} = \delta\mathcal{E}^T = \delta W + \delta Q .$$

Dans le cas d'un système macroscopiquement au repos et soumis à un champ extérieur négligeable, le premier principe de la thermodynamique prend la forme usuelle

$$\Delta U = W + Q \text{ soit aussi } dU = \delta W + \delta Q .$$

9) Le second principe de la thermodynamique.

9.1) Introduction.

Le premier principe de la thermodynamique pose comme préalable **la conservation de l'énergie \mathcal{E}** sous toutes ses formes avec

$$\mathcal{E} = K_M + \mathcal{E}_{\text{pot}}^{\text{ex}} + U .$$

Nous avons alors introduit **la fonction d'état énergie interne U** d'un système.

Cependant, nous sentons bien que le premier principe seul ne suffit pas à rendre compte complètement de certaines observations. Il existe en effet des transformations qui se déroulent à sens unique. De telles évolutions sont dites **irréversibles** car elles ne s'inversent pas spontanément. Le premier principe seul est impuissant à prédire le caractère réversible ou irréversible de l'évolution d'un système thermodynamique. Précisons cette remarque sur trois exemples.

i) Au cours de la détente de Joule Gay-Lussac, le gaz initialement confiné dans un seul compartiment tend à remplir tout l'espace disponible dès lors que le robinet ouvert lui permet de se dilater dans le second réservoir. Au cours de cette transformation, l'énergie interne U du gaz se conserve. La détente est cependant irréversible et le premier principe seul ne permet pas de prévoir que le gaz a tendance à occuper le volume maximal sans revenir à l'état initial.

ii) Un verre d'eau chaude laissé sur le rebord d'une fenêtre se refroidit en se thermalisant avec l'extérieur. L'énergie interne totale de l'univers se conserve mais une telle évolution est irréversible. On n'a jamais vu de verre d'eau froide se réchauffer spontanément au contact d'une source thermique froide.

iii) Un solide de masse m est lâché de la hauteur h . Il acquiert de plus en plus de vitesse. Son énergie potentielle de gravitation mgh est convertie en énergie cinétique macroscopique K_M , puis en énergie interne U au moment du choc sur le sol. Toute l'énergie initiale se

retrouve sous forme d'agitation thermique désordonnée, donc de chaleur. Le solide ne remontera jamais spontanément en l'air par la suite, même si je le chauffais.

Une transformation est **irréversible** quand elle s'accompagne d'une **augmentation de l'état de désordre** du système. C'est particulièrement clair dans les exemples **i)** et **iii)**.

9.2) La proposition de **Clausius**.

Rudolf Julius Emmanuel Clausius a imaginé en 1865 l'existence d'une seconde fonction d'état extensive et non-conservative qu'il a appelée entropie du grec entropia qui signifie retour en arrière. Cette fonction notée S définit l'état de désordre d'un système thermodynamique.

Le second principe se fonde sur deux propriétés essentielles.

i) L'entropie peut être exprimée en fonction des variables d'état telles que P , V et T lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. Par définition, la variation d'entropie d'un système subissant une transformation quasistatique infinitésimale s'écrit

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV = \left(\frac{1}{T}\right)dU + \left(\frac{P}{T}\right)dV .$$

La température traduit donc bien l'état d'agitation, donc de désordre, d'un système dans la mesure où elle s'exprime comme

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V .$$

La variation d'énergie interne dU est alors reliée à dS par

$$dU = -P dV + T dS = -P_{\text{ext}} dV + \delta Q .$$

On constate bien que S est la variable extensive associée à la température T de la même façon que le volume V est la variable extensive associée à la pression P . Pression P et température T sont des quantités intensives.

Si de surcroît $P dV = P_{\text{ext}} dV$, alors la variation d'entropie est reliée à la chaleur reçue par

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

ii) L'entropie d'un système isolé ne peut qu'augmenter au cours du temps.

Cette condition impose un sens particulier à l'évolution des systèmes thermodynamiques. Elle rend compte de l'irréversibilité de certaines transformations. Elle se fonde sur l'observation qu'un système isolé évolue spontanément vers un état de désordre croissant lorsqu'on le

libère de certaines de ses contraintes. Lorsque le désordre a cessé de croître, un nouvel état d'équilibre est alors atteint et on peut dès lors calculer la fonction entropie.

Une transformation au cours de laquelle l'entropie totale

$$S_{\text{tot}} = S_{\text{sys}} + S_{\text{ext}}$$

de l'univers augmente est irréversible. Si par contre elle reste constante, la transformation est réversible. Finalement, dans la mesure où l'état de désordre global de l'univers ne décroît jamais, l'entropie totale S_{tot} ne peut qu'augmenter.

9.3) Au cours d'une **transformation quasistatique infinitésimale**, la variation d'entropie d'un système peut donc s'écrire en fonction de la variation de ses variables d'état comme

$$T dS = C_V dT + l dV ,$$

ou

$$T dS = C_P dT + h dP ,$$

ou bien encore

$$T dS = \lambda dP + \mu dV .$$

Première remarque: si l'extérieur évolue également de manière quasistatique, son entropie varie de

$$dS_{\text{ext}} = - \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} .$$

Seconde remarque : si nous supposons de surcroît que $P dV = P_{\text{ext}} dV$, alors

$$\left\{ \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ext}}} \right\} \delta Q = dS_{\text{tot}} \geq 0 .$$

On voit donc en particulier que l'équilibre thermodynamique complet ne sera atteint que lorsque les températures T et T_{ext} deviennent égales.

Troisième remarque : On en déduit donc que deux systèmes A et B en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre entre eux puisque

$$T_A = T_C \text{ et } T_B = T_C \implies T_A = T_B .$$

Cet énoncé constitue le **principe zéro** de la thermodynamique.

9.4) Calculs de variation d'entropie.

Il convient de bien comprendre que l'entropie est une fonction d'état dont on veut calculer la variation entre deux états d'équilibre i et f . Dans la nature, l'évolution de i vers f est si compliquée qu'il est pratiquement impossible de la décrire. Cependant, on peut toujours imaginer une transformation quasistatique fictive permettant de passer de i à f et de calculer ainsi la variation $\Delta S = S_f - S_i$.

Chapitre 1

Machines thermiques

Les machines thermiques fonctionnent généralement grâce à un fluide auquel on fait subir des transformations cycliques au cours desquelles il y a échange d'énergie avec le milieu extérieur : le système reçoit algébriquement du travail et de la chaleur.

Nous verrons ci-dessous qu'une machine thermique en relation avec une seule source thermique ne peut, après un **cycle** de son évolution, **fournir** du travail au milieu extérieur. Il est donc nécessaire de considérer au moins deux sources thermiques et l'on distinguera deux types de machines thermiques cycliques :

- i) Les moteurs thermiques qui, après un cycle, fournissent effectivement du travail au milieu extérieur ($W < 0$) en recevant de la chaleur ($Q > 0$).
- ii) Les réfrigérateurs et les pompes à chaleur qui, après un cycle, reçoivent effectivement du travail de la part du milieu extérieur ($W > 0$) en fournissant de la chaleur ($Q < 0$).

1) Cycles thermiques.

1.1) L'inégalité de Clausius.

Nous considérerons dans ce chapitre un fluide subissant une transformation quasistatique cyclique. Après avoir parcouru un cycle, le système revient dans son état initial. Nous supposerons en outre que le milieu extérieur subit également une transformation quasistatique et qu'il y a équilibre mécanique entre le fluide et l'extérieur. Nous montrerons alors que

$$\Delta U = 0 \text{ et } \Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T} = 0 ,$$

et

$$\Delta S_{\text{ext}} = \Sigma = - \oint \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \geq 0 .$$

La variation de l'entropie de l'univers après un cycle est notée Σ . Nous en déduisons l'inégalité de Clausius

$$-\Sigma = \oint \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \leq 0 .$$

1.2) Cycles monothermes.

Nous démontrerons l'énoncé de Thomson relatif au second principe de la thermodynamique: un système en contact avec une seule source thermique ne peut, au cours d'un **cycle**, que recevoir du travail et fournir de la chaleur.

1.3) Cycles dithermes.

Le fluide échange de la chaleur avec une source froide de température T_f et une source chaude de température T_c . Au cours d'un cycle, nous avons donc

$$\Delta U = W + Q_f + Q_c = 0 \text{ et } \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0 .$$

2) Le diagramme de Raveau.

Dans le plan (Q_c, Q_f) , le point de fonctionnement d'une machine thermique se situe à l'intersection des droites d'équation

$$Q_c = -Q_f - W \text{ et } Q_c = -\frac{T_c}{T_f} Q_f - T_c \Sigma .$$

3) Efficacités des différents cycles thermiques.

3.1) Cycle moteur.

$$\eta_m = \frac{-W}{Q_c} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c} .$$

3.2) Réfrigérateur.

$$\eta_r = \frac{Q_f}{W} \leq \frac{T_f}{T_c - T_f} .$$

3.3) Pompe à chaleur

$$\eta_p = \frac{-Q_c}{W} \leq \frac{T_c}{T_c - T_f} .$$

4) Exemples.

4.1) Le cycle de Carnot est constitué de deux portions d'isothermes, de températures égales aux températures des sources ainsi que de deux portions d'adiabatiques séparant les deux isothermes. Nous représenterons ce cycle dans les plans (T, S) et (P, V) .

4.2) Le moteur à explosion est un moteur à combustion interne dont l'allumage est commandé et réalisé grâce à des éclateurs produisant des étincelles, appelés bougies. Schématiquement, on fait subir à une masse d'air et de carburant (essence) un cycle constitué de deux isentropiques et de deux isochores. Un tel cycle a été proposé par l'ingénieur français **Beau de Rochas** dès 1862.

4.3) Le moteur Diesel est un moteur à combustion interne dont l'allumage est assuré par une compression élevée, ce que l'on réalise sans risque d'inflammation en comprimant l'air seul puis en injectant le carburant au point 2 du diagramme de fonctionnement. Ce moteur a été mis au point par l'allemand **Diesel** en 1892.

4.4) Principe du réfrigérateur.

Chapitre 2

Fonctions thermodynamiques

Nous nous proposons de présenter ici les différentes fonctions thermodynamiques liées à l'énergie. On les introduit lorsque l'on souhaite décrire un fluide par un ensemble déterminé de variables. Ces dernières sont choisies pour leur commodité, compte tenu de la nature des grandeurs accessibles par l'expérience. Nous dériverons ensuite les **relations de Clapeyron** permettant de calculer les coefficients thermiques α et β à partir de l'équation d'état. Finalement, nous généraliserons et illustrerons l'intérêt de ces fonctions thermodynamiques en étudiant les exemples concrets d'un fil et d'une pile.

1) Fonctions divariantes.

Les systèmes **divariants** sont des systèmes dont l'état thermodynamique dépend de **deux variables d'état indépendantes**. C'est le cas d'un fluide dont les variables P , V et T sont reliées entre elles par l'équation d'état ou celui d'un fil dont les variables d'état sont T , la traction f et la longueur L . Cette dernière est une fonction de la traction f et de la température T .

1.1) Définition

On appelle **fonctions thermodynamiques** les fonctions énergétiques associées à des ensembles déterminés de variables. La plus simple d'entre elles est l'énergie interne $U(V,S)$, fonction des deux variables extensives V et S . Sa différentielle est donnée par

$$dU = -P dV + T dS .$$

On en déduit alors les relations

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V .$$

1.2) La fonction **enthalpie** est définie par $H = U + PV$. On montre également que

$$dH = V dP + T dS ,$$

et

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P .$$

1.3) La fonction **énergie libre**, ou fonction de **Helmholtz**, est définie par $F = U - TS$. On montre que

$$dF = -P dV - S dT ,$$

et

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \quad S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T .$$

1.4) La fonction **enthalpie libre** a été introduite par **Gibbs**. Elle est définie par $G = H - TS$. On montre alors que

$$dG = V dP - S dT ,$$

et

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T .$$

1.5) Les relations de Helmholtz sont très utiles en chimie

$$U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad \text{et} \quad H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P .$$

Nous venons de voir précédemment trois exemples de **transformation de Legendre**.

2) Les relations de Clapeyron.

2.1) Expression des coefficients l et h .

$$l = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{et} \quad h = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P .$$

Application au cas du gaz parfait.

2.2) Relation de Mayer.

$$C_P - C_V = l\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P .$$

Dans le cas des corps condensés (liquides et solides), la différence $C_P - C_V$ est généralement négligeable. Notons en particulier que $C_P = C_V$ lorsque $(\partial V/\partial T)_P$ est nul.

Ceci se produit notamment pour l'eau à 277 K (soit à 4°C), température pour laquelle la masse volumique passe par un maximum. C'est pourquoi le fond des océans est toujours à une température de 4°C et n'est donc pas gelé.

2.3) Relations avec les coefficients thermoélastiques définis au paragraphe **6)** du chapitre 0. Nous montrerons que

$$l = \beta T P \quad , \quad h = -\alpha T V \quad \text{et} \quad C_P - C_V = \frac{\alpha^2}{\chi_T} V T \quad .$$

3) Exemples de systèmes divariants.

3.1) Traction quasistatique adiabatique d'un fil métallique.

Le système est décrit grâce aux couples de variables (L, f) et (S, T) . On définira la fonction thermodynamique

$$G = U - T S - f L \quad .$$

La variation d'entropie est donnée par

$$T dS = \delta Q = C_f dT + h df \quad .$$

On suspend une masse $M = 10 \text{ kg}$ à un fil d'acier de masse volumique $\rho = 7,7 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$. La section du fil est $s = 1 \text{ mm}^2$. Sa **capacité thermique massique à force de traction constante** est $c_f = 460 \text{ J K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. Le coefficient de dilatation linéique est donné par

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_f = 20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad .$$

On montrera que le fil se refroidit d'une quantité

$$\Delta T = - \frac{\alpha_L T}{s \rho c_f} \{ \Delta f = M g \} \quad .$$

3.2) Etude thermodynamique d'une pile hydroélectrique.

Une pile hydroélectrique est un système thermodynamique qui, à volume pratiquement constant, convertit de l'énergie interne d'origine chimique en travail électrique. La pile n'échange avec l'extérieur que du travail électrique en sorte que la variation d'énergie interne du système s'écrit

$$dU = -E dq + T dS \quad ,$$

où E désigne la force électromotrice de la pile. Nous supposons que E ne dépend que de la température et que cette dernière est constante.

L'énergie libre est appropriée pour décrire des transformations isothermes dans la mesure où sa différentielle est donnée par

$$dF = -E dq - S dT .$$

A température constante, la pile débite la charge Δq à travers la f.e.m. E et voit son énergie libre diminuer de

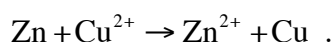
$$\Delta F = -E \Delta q .$$

Nous montrerons très rapidement qu'un système dont la température est fixée par les échanges thermiques avec l'extérieur évolue irréversiblement vers un état de moindre énergie libre F . C'est bien la raison pour laquelle la pile débite du courant.

L'énergie $-\Delta U_T$ libérée à température constante par la réaction chimique se déroulant dans la pile est reliée à la f.e.m. grâce à

$$E \Delta q = -\Delta U_T + T \Delta S_T = -\Delta U_T + T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_q \Delta q .$$

Nous prendrons alors l'exemple de la pile **Daniell** dont la réaction chimique caractéristique est



On donne également

$$E = 1,09 \text{ V} \text{ et } \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_q = -0,167 \text{ mV K}^{-1} .$$

On calculera alors l'énergie interne $-\Delta U_T$ dégagée par la réaction chimique précédente.

En conclusion, la f.e.m. E dépend non seulement de l'énergie libérée $-\Delta U_T$ par la réaction chimique engendrant la pile mais également de l'entropie ΔS_T de réaction. On peut donc avoir des réactions **endothermiques** pour lesquelles non seulement $Q_T = T \Delta S_T > 0$ mais aussi $\Delta U_T > 0$ qui engendrent toutefois la circulation de courant car $-E \Delta q = \Delta F_T < 0$.

Chapitre 3

Transition de phase d'un corps pur

Un corps pur est un système constitué d'une seule espèce chimique susceptible d'exister dans des états physiques différents à l'instar des gaz, des liquides ou des solides. Tout corps pur peut donc se présenter sous différentes parties homogènes encore dénommées **phases** caractérisées par les mêmes propriétés physiques et chimiques. Lorsqu'un corps pur évolue d'un état d'équilibre à un autre, on assiste parfois à une modification importante et soudaine de certaines de ses propriétés physiques, mécaniques, optiques ou magnétiques. On dit qu'il subit un **changement d'état** ou encore une **transition de phase**. Ce phénomène est fréquemment observé dans la nature en particulier en météorologie où les trois phases de l'eau jouent un rôle essentiel.

1) Introduction.

1.1) Quelques observations.

Quelques expériences simples permettent de mettre en évidence la grande diversité des transitions de phases.

(i) On constate tout d'abord que sous une pression de 1 bar l'eau se transforme en vapeur vers 373 K (100 °C). Cette vapeur se condense en eau liquide sur une paroi froide placée au-dessus du récipient.

(ii) En chauffant dans une coupelle de l'étain solide jusqu'à une température de 505 K (232°C), on constate que ce métal fond et se transforme complètement en liquide.

(iii) Enfin, une troisième expérience permet de mettre en évidence la transition du fer pur de l'état α , où le réseau métallique est cubique centré, à l'état γ , où la symétrie est cette fois cubique à faces centrées. On fait passer un courant à travers un fil de fer de telle sorte que le fil se déforme et devienne rouge. En supprimant le courant, le fil se refroidit et la masse que l'on a accrochée en son milieu remonte. Au cours de la remontée, la contraction du fil marque un temps d'arrêt lorsque la température est de 1179 K (906°C). Cette transition est appelée la **recalescence** du fer.

Les différentes phases d'un corps pur sont associées à des organisations atomiques ou moléculaires très différentes les unes des autres. L'entropie d'un solide est inférieure à celle d'un liquide qui est elle-même très inférieure à celle du gaz.

Etat solide fusion →
 ← solidification Etat liquide

Etat liquide vaporisation →
 ← liquéfaction Etat gazeux

Etat solide sublimation →
 ← condensation Etat gazeux

1.2) Liquéfaction des gaz et isothermes d'Andrews.

La machine construite vers 1850 par l'ingénieur français **Cailletet** permet d'étudier le comportement d'un gaz que l'on comprime à température constante et de dériver ainsi dans le diagramme de Clapeyron le réseau des isothermes d'**Andrews**.

Pour une température inférieure à une certaine valeur critique T_C , une isotherme typique présente trois parties. La partie AG est relative à la phase gazeuse seule (vapeur sèche). En G apparaît la première goutte de liquide. Le palier isobare GL, ou palier de liquéfaction, correspond à l'équilibre liquide-gaz du fluide. La partie LB représente la courbe de compressibilité isotherme du liquide avec disparition de la dernière bulle de gaz en L.

Lorsque T augmente, l'ordonnée P_{LG} du palier de liquéfaction croît et la largeur LG diminue pour s'annuler en $T = T_C$. L'isotherme critique de température T_C ne présente plus alors de palier mais un point d'inflexion à tangente horizontale au point critique C. L'ensemble des extrémités GL des paliers forme la **courbe de saturation**. L'ensemble des points G est appelée la **courbe de rosée** alors que les points L dessinent la **courbe d'ébullition**.

Au-dessus de T_C , les isothermes ne présentent plus de palier et les courbes prennent à haute température une allure hyperbolique.

Expériences du bouillant de **Franklin** et du tube de **Natterer**.

| Gaz | He | H ₂ | N ₂ | O ₂ | CO ₂ | H ₂ O | NH ₃ |
|-------------|-----|----------------|----------------|----------------|-----------------|------------------|-----------------|
| T_C (K) | 5,2 | 33,2 | 126,2 | 155 | 304,2 | 647 | 405,4 |
| P_C (bar) | 2,3 | 13 | 34 | 51 | 74 | 221 | 113 |

1.3) La surface caractéristique.

Chaque état d'un corps pur est susceptible d'être représenté par un point dans un espace à trois dimensions (P, V, T) . La surface ainsi décrite est dénommée **surface caractéristique** et met bien en évidence l'existence d'une relation ou équation d'état entre ces trois variables.

Il existe sur la surface caractéristique plusieurs régions notées solide, liquide, gaz et fluide où le corps n'existe que sous une seule phase. D'autres régions représentées par des surfaces engendrées par des droites parallèles à l'axe des V correspondent aux équilibres liquide-gaz (L + G), liquide-solide (L + S) et solide-gaz (S + G). Ces trois surfaces se raccordent sur la **ligne triple** le long de laquelle coexistent les trois phases.

La projection de la surface caractéristique sur le plan (P,T) donne les trois courbes de saturation - sublimation, fusion et vaporisation - raccordées au point triple Y qui n'est autre que la projection de la ligne triple parallèle à l'axe des V et donc perpendiculaire au plan de projection (P,T) . La projection sur le plan (P,V) des intersections de la surface caractéristique par les plans isothermes forme le réseau d'Andrews.

| Gaz | H ₂ | N ₂ | O ₂ | NH ₃ | CO ₂ | H ₂ O |
|-------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| T_Y (K) | 13,8 | 63,2 | 54,4 | 195,4 | 216,6 | 273,6 |
| P_Y (kPa) | 6,95 | 12,37 | 0,150 | 6 | 5,11 | 0,6 |

2) Le potentiel chimique.

2.1) Lorsque nous avons étudié la pile **Daniell**, nous nous sommes aperçus que les électrons semblent plus à l'aise dans le cuivre que dans le zinc. Ils possèdent en effet une énergie de liaison métallique d'origine électrostatique plus forte dans le cuivre que dans le zinc.

$$\mu_{\text{Zn}} - \mu_{\text{Cu}} = |e| E > 0 .$$

Cette énergie de liaison est une illustration du concept de **potentiel chimique** que possède un atome ou une molécule dans un système thermodynamique en contenant n moles. Si le système est ouvert, nous devons modifier le premier principe et écrire que la variation d'énergie interne est

$$dU = -P dV + T dS + \mu dn .$$

Nous montrerons alors que l'enthalpie libre dont la variation est donnée par

$$dG = V dP - S dT + \mu dn ,$$

étant une fonction d'état extensive que l'on peut écrire en fonction de P , T et n , nous avons

$$G(P,T,n) = n G(P,T,1) = n \mu \quad \text{car} \quad \mu = \left. \frac{\partial G}{\partial n} \right|_{P,T} ,$$

et que

$$d\mu = \frac{V}{n} dP - \frac{S}{n} dT = v dP - \sigma dT .$$

2.2) Deux phases coexistent lorsque leurs potentiels chimiques sont égaux en sorte que

$$\mu_1(P,T) = \mu_2(P,T) .$$

Cette égalité traduit la relation qui existe entre la pression d'équilibre P_{12} et la température T et constitue l'explication de l'existence des courbes de sublimation, fusion et vaporisation discutées plus haut. L'existence d'un point triple unique est fixée par

$$\mu_S(P_Y, T_Y) = \mu_L(P_Y, T_Y) = \mu_G(P_Y, T_Y) .$$

2.3) Lors d'une transition de phase de **premier ordre**, les dérivées du potentiel chimique par rapport à la température et à la pression présentent une discontinuité en sorte que le volume molaire v et l'entropie molaire σ varient brusquement.

Pour une transition de phase de **second ordre**, ce sont les dérivées secondes qui présentent une discontinuité à l'instar de la capacité calorifique molaire à pression constante

$$C_{m,P} = T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_P .$$

3) Chaleur latente de changement d'état.

3.1) Par définition, la chaleur latente molaire associée à la transition d'un corps pur de la phase 1 à la phase 2 est la variation de l'enthalpie molaire associée

$$L_m(1 \rightarrow 2) = h_2 - h_1 = \Delta h_{12} = T(\sigma_2 - \sigma_1) .$$

La chaleur latente associée à une transition du premier ordre n'est pas nulle et traduit la modification profonde de structure et donc d'entropie que subit le corps. Par contre, L est nulle pour une transition de second ordre.

| Corps | H ₂ O | NH ₃ | C ₆ H ₆ | Sn | Hg | O ₂ |
|-------------------------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|-----|--------|----------------|
| Δh_f (kJ kg ⁻¹) | 334 | 452 | 126 | 59 | 23 | 13,8 |
| T_f (K) | 273,15 | 198 | 278,55 | 505 | 234,15 | 54 |

| Gaz | H ₂ O | CCl ₂ | NH ₃ | C ₆ H ₆ | Hg | N ₂ | O ₂ | H ₂ |
|-------------------------------------|------------------|------------------|-----------------|-------------------------------|-----|----------------|----------------|----------------|
| Δh_v (kJ kg ⁻¹) | 2257 | 167 | 1369 | 394 | 272 | 197 | 213 | 20,8 |
| T_v (K) | 373,15 | 243 | 258 | 353 | 630 | 77,4 | 90 | 4,2 |

3.2) La formule de Clapeyron se dérive en imposant l'égalité des potentiels chimiques le long de la courbe d'équilibre dans le plan (P, T)

$$L_m(1 \rightarrow 2) = \Delta h_{12} = T(v_2 - v_1) \frac{dP_{12}}{dT} .$$

3.3) Propriétés des courbes de saturation.

(i) Considérons un corps pur susceptible d'exister sous forme solide (S), liquide (L) ou gazeuse (G). Dans la mesure où les enthalpies de changement d'état

$$\Delta h_{SL} \approx \Delta h_{SG} \approx \Delta h_{LG}$$

sont du même ordre de grandeur, nous en déduisons que la pente de la courbe $P_{SL}(T)$ est en valeur absolue bien plus forte que pour la sublimation ou la vaporisation.

(ii) Au point triple, nous avons $\Delta h_{SG} = \Delta h_{SL} + \Delta h_{LG} > \Delta h_{LG}$ en sorte que la pente de la courbe de sublimation $P_{SG}(T)$ y est supérieure à celle de la vaporisation $P_{LG}(T)$.

(iii) Remarquons finalement que la courbe de fusion seule peut avoir une pente **négative** si le liquide est plus dense que le solide, donc si $v_S > v_L$. C'est le cas de l'eau pour laquelle on présentera l'expérience du pain de glace traversé par un fil de fer auquel deux poids sont suspendus.

3.4) Enthalpie de vaporisation et formule de **Dupré-Bertrand**.

Considérons l'équilibre entre un gaz et son liquide. Nous montrerons tout d'abord que la transition de phase est du **second ordre** au point critique C où nous avons de surcroît

$$\frac{d\Delta h_{LG}}{dT} = T \left\{ \frac{dv_G}{dP} - \frac{dv_L}{dP} \right\} \left(\frac{dP}{dT} \right)^2 \rightarrow -\infty .$$

Loin du point du critique, nous admettrons que l'enthalpie de vaporisation varie comme

$$\Delta h_{LG} = L_0 - BT ,$$

et nous retrouverons naturellement la loi de **Dupré-Bertrand**

$$\lg\left(\frac{P_{LG}}{1 \text{ bar}}\right) = 17,443 - \frac{2795}{T} - 3,868 \lg T ,$$

qui relie la pression de vapeur saturante P_{LG} à la température T dans le cas de l'eau. Cette relation est valable entre 273 K et 473 K.

3.5) Finalement, nous montrerons que la capacité calorifique C_{Sat}^G sur la courbe de rosée est reliée à la capacité calorifique C_p^G du gaz à pression constante par

$$C_{\text{Sat}}^G = C_p^G - \frac{\Delta h_{LG}}{T} ,$$

alors que sur la courbe d'ébullition

$$C_{\text{Sat}}^L = C_p^L .$$

Chapitre 4

Théorie cinétique des gaz parfaits de Maxwell

La théorie cinétique des gaz a été élaborée par **James C. Maxwell** en 1859 dans le cas des gaz parfaits. Elle s'appuie sur le modèle moléculaire de la représentation des gaz proposé par le chimiste italien **Amadeo Avogadro** en 1811 ainsi que sur des considérations statistiques. Chaque mole de matière contient en effet un nombre considérable de molécules

$$N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} .$$

1) Hypothèses statistiques et gaz parfait.

1.1) Hypothèses statistiques.

A l'équilibre, les composantes des vecteurs positions et des vecteurs quantités de mouvement des molécules suivant trois directions orthogonales sont distribuées au hasard : c'est le **chaos moléculaire** caractéristique de l'équilibre.

a) Uniformité de la répartition des molécules en l'absence de champ extérieur

$$n = \frac{N}{V} .$$

b) L'isotropie des vitesses traduit l'égalité des différentes directions. La probabilité qu'une molécule ait le module de sa vitesse compris entre v et $v + dv$ est donnée par la fonction statistique $f(v)$ normée à 1

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1 .$$

On définit la vitesse quadratique moyenne comme

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv .$$

Le nombre de molécules par unité de volume dont la vitesse pointe dans l'angle solide $d\Omega$ avec un module compris entre v et $v + dv$ est donc

$$d^2n = n \frac{d\Omega}{4\pi} f(v) dv .$$

1.2) Modèle du gaz parfait.

L'hypothèse du chaos moléculaire est valable même pour des gaz réels. Un gaz parfait est caractérisé par deux conditions supplémentaires.

- a) La taille des molécules est négligeable devant la distance moyenne les séparant.
- b) L'énergie potentielle d'interaction entre molécules est négligeable devant leur énergie cinétique. Les interactions se réduisent alors à des chocs comme si chaque molécule était une sphère dure. Les collisions ont cependant lieu et permettent d'établir le chaos moléculaire.

Remarque : Un gaz réel dilué se comporte comme un gaz parfait. Notre étude n'est donc pas inutile !

2) Origine microscopique de la pression.

En 1738, Daniel Bernouilli propose pour la première fois que la pression d'un gaz sur une paroi est due au bombardement par les molécules du gaz.

En considérant une surface unité, on montre que la quantité de mouvement cédée à la paroi par les molécules qui rebondissent élastiquement s'écrit

$$P = \int_0^{\infty} dn \frac{1}{3} pv \quad \text{où} \quad dn = n f(v) dv .$$

On en déduit que

$$P = n \frac{\overline{mv^2}}{3} .$$

3) Energie interne d'un gaz parfait et notion de température.

3.1) L'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique se résume à l'énergie cinétique des molécules le constituant

$$U = N \frac{\overline{mv^2}}{2} .$$

3.2) La température T est définie par

$$kT = m \overline{v_x^2} = m \overline{v_y^2} = m \overline{v_z^2} = \frac{1}{3} m \overline{v^2} .$$

3.3) On retrouve alors la loi des gaz parfaits $PV = N kT = \nu RT$, où $R = N_A k = 8,314 \text{ J K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits.

A partir de l'équation d'état précédente, on retrouve les lois historiques sur les gaz parfaits qui ont été établies expérimentalement à partir de gaz réels suffisamment dilués.

Loi de Boyle et Mariotte

A température constante, le produit PV de la pression par le volume est constant.

Loi d'Avogadro

Des volumes égaux de gaz parfaits, à la même pression et à la même température, contiennent le même nombre de moles.

Loi de Gay-Lussac

A pression constante, le volume occupé par une quantité déterminée de gaz parfait est proportionnel à la température absolue T .

Loi de Charles

A volume constant, la pression d'une quantité déterminée de gaz parfait est proportionnelle à la température absolue T .

Loi de Dalton

La pression totale d'un mélange de deux gaz parfaits est la somme des pressions partielles, c'est à dire la somme des pressions qu'aurait chaque gaz s'il occupait seul le volume total.

Si

$$P_1V = \nu_1 RT \text{ et } P_2V = \nu_2 RT ,$$

alors

$$PV = (\nu = \nu_1 + \nu_2) RT \equiv (P_1 + P_2)V .$$

4) Distribution Maxwellienne des vitesses.

Si l'on suppose que la répartition des vitesses moléculaires suivant une direction ne dépend que de la vitesse suivant cette direction, alors la probabilité de trouver une molécule dont la vitesse est donnée par ses composantes (v_x, v_y, v_z) à $\{dv_x, dv_y, dv_z\}$ près peut s'écrire

$$\frac{d^3n}{n} = P(v^2) dv_x dv_y dv_z ,$$

où

$$P(v^2) = P\left(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2\right) = p\left(v_x^2\right)p\left(v_y^2\right)p\left(v_z^2\right) .$$

On montre alors que

$$p\left(v_x^2\right) = A \exp\left(-Bv_x^2\right) .$$

En exigeant que ces fonctions de probabilité soient normalisées à 1 et en reliant la vitesse quadratique moyenne à la température, on détermine les constantes A et B .

On arrive à

$$p(v_x^2) = \left\{ \frac{m}{2\pi kT} \right\}^{1/2} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right),$$

ainsi qu'à

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

et

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

5) Gaz réel.

Les molécules occupent un certain volume. Elles interagissent via un potentiel proposé par Van der Waals en 1873 et qui lui valut le prix Nobel en 1910

$$U_p(r) = 4E_0 \left\{ \left(\frac{r_1}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_1}{r}\right)^6 \right\}.$$

L'équation d'une mole de gaz s'en trouve modifiée en

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT,$$

où b est le covolume (c'est à dire le volume total occupé par une mole de molécules) et où a/V^2 représente la pression effective due à l'attraction des molécules.

$$a_{H_2} = 2,48 \times 10^{-2} \text{ J m}^3 \text{ mol}^{-2} \text{ et } b_{H_2} = 2,66 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1},$$

et

$$a_{O_2} = 13,8 \times 10^{-2} \text{ J m}^3 \text{ mol}^{-2} \text{ et } b_{O_2} = 3,18 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Quelques compléments mathématiques indispensables

1) Notion de dérivée.

1.1) Dérivée d'une fonction d'une seule variable.

La dérivée de la fonction $f(x)$ en x_0 est mathématiquement définie par

$$f'(x_0) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{f(x_0 + \varepsilon) - f(x_0)}{\varepsilon} .$$

Elle correspond physiquement au rapport de l'accroissement $df = f(x_0 + \varepsilon) - f(x_0)$ de la fonction à l'accroissement $dx = \varepsilon$ de la variable et est alors notée

$$f'(x) = \frac{df}{dx} .$$

1.2) Dérivée partielle d'une fonction de plusieurs variables.

La dérivée partielle par rapport à x d'une fonction $f(x, y)$ de deux variables est la dérivée simple par rapport à la variable x en bloquant la variable y . Si l'on définit la fonction $g(x) = f(x, y_0)$, la dérivée partielle de f en (x_0, y_0) est alors définie par

$$f'_x(x_0, y_0) \equiv g'(x_0) .$$

On note également

$$f'_x \equiv \frac{\partial f}{\partial x} \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y .$$

1.3) Egalités des dérivées secondes croisées.

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} .$$

2) Notion de différentielle.

2.1) Définition de la différentielle d'une fonction et interprétation. Exemple.

La différentielle d'une fonction $f(x, y)$ de deux variables est une application linéaire de \mathfrak{R}^2 dans \mathfrak{R} qui associe au couple (u_1, u_2) le réel

$$df(u_1, u_2) = f'_x u_1 + f'_y u_2 .$$

On montre alors que

$$df = f'_x dx + f'_y dy = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy .$$

La fonction f s'accroît de $df_1 = f'_x dx$ lorsque x seul augmente de dx et de $df_2 = f'_y dy$ lorsque y seul augmente de dy . Les accroissements df_1 et df_2 s'ajoutent alors pour donner df .

2.2) Relation entre les dérivées partielles de trois variables liées entre elles par une relation du type $f(x, y, z) = 0$. On montrera que

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = 1 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1 .$$

2.3) Forme différentielle de degré 1. Exemple.

Soient $P(x, y)$ et $Q(x, y)$ deux fonctions des deux variables x et y . La quantité

$$\delta C = P(x, y) dx + Q(x, y) dy$$

est une forme différentielle de degré 1. En général, si l'on se donne la valeur de C en un point $A(x_1, y_1)$, la valeur de C en $B(x_2, y_2)$ dépend du chemin suivi pour intégrer les variations élémentaires δC de A à B . La quantité C ne peut donc être une fonction des variables x et y .

2.4) Différentielle totale exacte et égalité de Maxwell. Exemple et intégration de la fonction correspondante.

Une condition nécessaire et suffisante pour que C se comporte comme une fonction, autrement dit pour que la variation ΔC entre deux points A et B ne dépende pas du chemin suivi, est que les fonctions P et Q vérifient l'égalité de Maxwell

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x} \right)_y .$$

En ce cas, la variation ΔC est égale à la différence $\Delta C = C(x_2, y_2) - C(x_1, y_1)$ et la forme différentielle δC s'identifie à la différentielle dC de la fonction C .

3) Calcul de quelques intégrales utiles.

3.1) Intégrales impaires d'une gaussienne.

$$G_1 = \int_0^{\infty} u \exp(-a u^2) du = \frac{1}{2a} .$$

De même

$$G_3 = \frac{1}{2a^2} \quad \text{et} \quad G_5 = \frac{1}{a^3} .$$

3.2) Intégrales paires d'une gaussienne.

$$2G_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-a u^2) du = \sqrt{\frac{\pi}{a}} .$$

De même

$$2G_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-a u^2) u^2 du = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$$

et

$$2G_4 = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-a u^2) u^4 du = \frac{3}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}} .$$

3.3) Intégrales de Boltzmann.

$$B_n = \int_0^{\infty} u^n \exp(-a u) du = \frac{n!}{a^{n+1}} .$$

Fiche de renseignement
UE de physique_403 L2
Année 2009_2010 – semestre S4

Nom :

Coller ici une photo

Prénom :

Date de naissance :

Lycée d'origine :

Type de bac :

Filière :

Projet professionnel :