

**THERMODYNAMIQUE****I. Le gaz parfait:****1°) Définitions****a) le système**

Un **gaz parfait** est tel que ses molécules peuvent être considérées comme quasi ponctuelles et qu'il n'y a pas d'interaction à distance entre celles-ci autre que les actions de contact intervenant lors des chocs. On considèrera de plus que les chocs à plus de deux molécules sont hautement improbables. La distribution des vitesses de molécules suit la loi de Maxwell si le gaz parfait est à l'équilibre.

Un **système** est l'ensemble des corps situés à l'intérieur d'une surface fermée. Le reste de l'univers constitue le milieu extérieur.

Un système est **isolé** s'il ne peut rien échanger avec le milieu extérieur.

Un système est **fermé** s'il n'échange pas de matière avec le milieu extérieur. Dans le cas contraire, il est **ouvert**.

**b) l'état du système**

On appelle **variables d'état indépendantes** l'ensemble des  $n$  paramètres nécessaires et suffisants à la description du système. L'**état macroscopique** du système est donné si l'on fixe la valeur numérique des  $n$  variables d'état indépendantes.

Une variable d'état est **extensive** si elle dépend du volume de l'échantillon de matière considéré ( ex: volume, masse, énergie, charge électrique, nombre total de particules...)

Une variable d'état est **intensive** si elle ne dépend pas du volume de l'échantillon de matière considéré ( ex: température, pression, molarité, masse volumique...)

L'**équation d'état** d'un système est la relation expérimentale liant les diverses variables d'état caractérisant le système (ex:  $pV=nRT$  pour un GP,  $F=k \cdot (l-l_0)$  pour un ressort dans la limite d'élasticité).

**c) l'équilibre**

Un système est en **équilibre** lorsque toutes ses variables d'état demeurent constantes au cours du temps.

*Rem. 1:* Tout système soumis à des conditions extérieures **uniformes et constantes** évolue vers un état d'équilibre qu'il ne peut plus quitter ensuite spontanément. Si les conditions extérieures sont constantes mais pas uniformes, l'état du système sera stationnaire mais pas à l'équilibre (ex: barre dont les deux extrémités sont maintenues à deux températures différentes et constantes).

*Rem. 2:* L'état d'équilibre atteint par le système ne dépend que des conditions extérieures et de la constitution de celui-ci; il ne dépend pas de l'histoire du système ( pas de phénomène d'hystérésis).

**d) Transformations d'un système**

Une **transformation** d'un système est une modification qui amène le système d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final.

Une transformation est **quasi-statique** si elle est effectuée par une suite d'états infiniment voisins d'états d'équilibres. Elle est lente par rapport au temps de relaxation du système (ex: dans un moteur tournant à 3000tr par mn, les compressions sont quasi statiques car la vitesse de déplacement du piston est lente par rapport aux vitesses des molécules).

Une transformation est **réversible** si elle est quasi-statique et si par renversement du temps, le système **et** le milieu extérieur repassent par tous leurs états antérieurs (ex: on étire lentement un ressort: tant qu'on reste dans la limite d'élasticité de celui-ci la transformation est réversible, au-delà elle n'est plus que quasi-statique).

Une transformation est **cyclique** s'il l'état initial est identique à l'état final.

**II. Les gaz réels:**

**1°) Limitations du modèle du gaz parfait**

Dans un gaz réel, il y a contrairement au gaz parfait des **interactions intermoléculaires** qui peuvent provenir par exemple de l'action des moments dipolaires des molécules entre eux (cas de l'eau ou de l'ammoniac par exemple). Même en l'absence de moment dipolaire, il y a une interaction résiduelle attractive en  $1/r^7$  (donc de faible portée) qui se superpose aux forces de répulsion entre nuages électroniques.

De plus dans un gaz réel, le volume des molécules n'est plus négligeable comme dans le cas du gaz parfait. Il faudra retrancher du volume du récipient, un covolume représentant le volume occupé par les molécules du gaz réel. Aux faibles pressions, le comportement des GR tend vers celui du GP ( propriété qu'on retrouve sur l'équation d'état).

**2°) Les coefficients thermoélastiques**

Pour étudier les gaz réels, on dispose d'un jeu de coefficients qui permettent soit de trouver l'équation d'état régissant le GR à partir de son comportement expérimental soit de prédire le comportement du GR au vu de son équation d'état. Ces coefficients sont au nombre de 3:

- $\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$  coefficient de dilation isobare
- $\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$  coefficient d'augmentation de pression isochore
- $\chi_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$  coefficient de compressibilité isotherme

Ces trois coefficients sont liés par la relation:  $\alpha = p \cdot \beta \cdot \chi_T$  .

**3°) Le gaz de Van der Waals**

Il s'agit d'une modélisation parmi d'autre d'un comportement de gaz réel. L'équation d'état pour une mole est :

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) \cdot (v - b) = RT$$

où b est le covolume et  $\frac{a}{V^2}$  la pression interne.

Rem.1: pour n moles, l'équation d'état devient:  $\left( p + \frac{n^2 a}{v^2} \right) \cdot (v - nb) = nRT$  .

Rem.2: l'énergie interne d'une mole d'un gaz de VdW est  $dU = c_v \cdot dT + \frac{a}{v^2} \cdot dv$  . Elle est supérieure à celle d'un GP ce qui est normal car il faut pour séparer les molécules vaincre les forces attractives.

**III. Bilans énergétiques – Premier principe de la thermodynamique:**

**1°) Energie interne**

En mécanique, on montre en appliquant le théorème de Koenig à une assemblée de n particules que le théorème de l'énergie mécanique s'écrit:  $\Delta (K + E_{cm} + E_{pm}) = W_{exterieur}$  où  $K = \frac{1}{2} \left( \sum_i m_i \right) v_G^2$  est l'énergie cinétique du mouvement d'ensemble ( celle du centre de masse affectée de toute la masse du système),  $E_{cm}$  est l'énergie cinétique d'agitation désordonnée ( mouvement des particules par rapport à G centre de masse) et  $E_{pm}$  l'énergie potentielle dont dérive les forces d'interaction entre particules.

En s'inspirant de cette formulation et en supposant que pour une assemblée de molécules les forces d'interaction dérivent d'une énergie potentielle ( énoncé microscopique du premier principe), on définit l'**énergie interne** d'un système de particules par la somme de l'énergie cinétique d'agitation désordonnée et de l'énergie potentielle d'interaction:

$$U = E_{cm} + E_{pm}$$

U est une **fonction d'état**: sa variation ne dépend que des états initial et final mais pas du chemin suivi lors de la transformation. U est une grandeur **additive**. dU est une différentielle totale exacte: elle satisfait au critère de Schwartz.

A partir de U, on définit une autre fonction d'état, l'enthalpie H par  $H = U + pV$

**2°) Le travail**

Le travail élémentaire des forces de pression s'exprime par  $\delta W = -p_{ext} \cdot dV$ . Ce n'est pas une fonction d'état (sauf dans quelques cas particuliers): son expression dépend de la manière dont on effectue la transformation (on traduit ceci par un  $\delta$  à la place du d dans la variation élémentaire de W).

Si la transformation est quasi-statique, on a à chaque instant  $p_{ext}=p_{int}=p$ . Le travail élémentaire sera alors  $\delta W = -p \cdot dV$  où p est la pression du gaz dans le système.

Si la transformation est irréversible alors  $p_{ext}=p_{final}$  et le travail élémentaire sera:  $\delta W = -p_{final} \cdot dV$ .

*Rem.1:* dans le cas d'un cycle, le travail est l'aire du cycle représenté dans le diagramme de Clapeyron affecté du signe dû au sens de parcours.

*Rem.2:* si on cherche le travail fourni par un opérateur agissant sur un piston, il faut tenir compte des forces de pression exercées sur chacune des faces du piston:  $\delta W = -\delta W_{opérateur} = -(p - p_{ext}) \cdot dV$

*Rem.3:* s'il y a des travaux autres que ceux dus aux forces de pression, il faut en tenir compte avec les expressions usuelles ( $\delta W = -V \cdot dq$  pour un travail électrique par exemple...)

**3°) Le transfert thermique**

On peut constater sur un exemple simple (compression isotherme d'un GP) qu'un bilan du type énergie mécanique n'est pas satisfaisant:  $\Delta(U + K) \neq W_{ext}$ . En effet, dans ce bilan mécaniste, on ignore le processus d'interaction thermique (transfert d'énergie cinétique par agitation thermique au travers des parois d'un récipient par exemple). Il manque donc un terme dans le bilan.

On appelle **transfert thermique** l'énergie échangée par un système thermodynamique autrement que sous forme de travail d'une force extérieure: c'est l'énergie transférée par interaction thermique. On la note Q et elle s'exprime en Joules. Ce n'est pas une fonction d'état sauf dans quelques cas particuliers.

**4°) Le premier principe**

La variation d'énergie interne d'un système fermé au cours d'une transformation est égale à la somme du travail des forces extérieures et du transfert thermique:  $\Delta(U + K) = W + Q$  où K est l'énergie cinétique de mouvement d'ensemble.

Sous forme élémentaire et s'il n'y a pas de mouvement d'ensemble, on a:  $dU = \delta W + \delta Q$

**5°) Bilans énergétiques**

On introduit les deux coefficients calorimétriques  $c_v$  et  $c_p$  capacités thermiques respectivement à volume constant et à pression constante. Ces coefficients peuvent être soit massiques soit molaires. Dans la suite, on les considérera comme molaires.

- $c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$   $c_v$  représente l'énergie interne reçue par une mole (ou 1kg) d'un corps lorsqu'on le chauffe d'un Kelvin. C'est aussi le transfert thermique reçu si le chauffage est isochore. On a donc  $dU = n c_v dT$
- $c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$   $c_p$  représente l'enthalpie reçue par une mole (ou 1kg) d'un corps lorsqu'on le chauffe d'un Kelvin. C'est aussi le transfert thermique reçu si le chauffage est isobare. On a donc  $dH = n c_p dT$
- Pour un gaz parfait, on a la relation de Mayer:  $c_p - c_v = R$
- On pose  $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ . Pour un gaz parfait, on aura donc:  $c_v = \frac{R}{\gamma - 1}$  et  $c_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$ .

Pour étudier une transformation donnée appliquée à un gaz parfait (pour le gaz de VdW voir plus haut), on a peut donc à l'aide du premier principe trouver deux expressions du transfert thermique:

- Si la transformation est réversible alors  $\delta Q_{rev} = n c_v dT + p dv$  et  $\delta Q_{rev} = n c_p dT - v dp$
- Si la transformation est irréversible alors les expressions ne sont guère simples:  $\delta Q_{rev} = n c_v dT + p_{ext} dv$  et  $\delta Q_{rev} = n c_p dT + p_{ext} dv - v dp - p dv$

Le choix entre les diverse expressions sera guidé par la nature de la transformation (si la transformation est isobare, on choisira celle où on peut écrire que  $dp=0$ ...)

Transformation		Travail	Transfert Thermique	Energie interne ( ou remarques)
Evolution isochore		$W=0$	$Q_v = \Delta U = n c_v (T_f - T_i)$	$\Delta U = n c_v (T_f - T_i)$
Evolution isobare		$W = -p_0 (V_f - V_i)$	$Q_p = \Delta H = n c_p (T_f - T_i)$	$\Delta U = n c_p (T_f - T_i) - p_0 (V_f - V_i)$
Evolution isotherme	réversible	$W = nRT \ln \left( \frac{V_i}{V_f} \right)$	$Q = -W = -nRT \ln \left( \frac{V_i}{V_f} \right)$	$\Delta U = 0$
	irréversible	$W = -p_f (V_f - V_i)$	$Q = -W = p_f (V_f - V_i)$	$\Delta U = 0$
Evolution adiabatique	réversible	$W = \Delta U = n c_v (T_f - T_i)$	$Q = 0$	Lois de Laplace: $p \cdot V^\gamma = Cte$ ; $T \cdot V^{\gamma-1} = Cte_2$ $T^\gamma \cdot p^{1-\gamma} = Cte_3$
	irréversible	$W = \Delta U = n c_v (T'_f - T_i)$	$Q = 0$	<b>L'état final n'est pas le même que dans le cas réversible!!</b>

**IV. Entropie – Machines thermiques:**

**1°) Entropie – Second principe**

Le premier principe ne permet pas de prédire le sens d'évolution d'un système. Or expérimentalement, on constate que certaines transformations ne se produisent que dans un sens donné.

Historiquement, certains énoncés ont tenté assez tôt de rendre compte de ces constatations.  
Par exemple:

- **Il n'existe pas de moteur perpétuel de première espèce** (i.e. ne puisant son énergie nulle part): celui-ci se comprend à l'aide du premier principe.
- **Il n'existe pas de moteur perpétuel de deuxième espèce** (i.e. fonctionnant de manière cyclique et qui produise du travail à partir d'une seule source de chaleur): cet énoncé est déjà moins facile à cerner d'où l'idée de chercher une fonction permettant de trouver le sens d'évolution d'un système.

Il faut pour cela faire appel à la mécanique statistique et à la notion d'état accessible.

On arrive à l'énoncé suivant:

**Tout système est caractérisé par une fonction d'état S appelée entropie. Lorsqu'un système isolé est le siège de transformations irréversibles, son entropie augmente. Lorsque le maximum est atteint, le système est en équilibre.**

On pose par définition  $S = k \ln \Omega$  où k est la constante de Boltzmann et  $\Omega$  le nombre de micro-états susceptibles de réaliser l'état macroscopique dans lequel se trouve le système.

Cette définition montre comme l'entropie est reliée au «désordre» d'un système: en effet, plus le désordre est important, plus le nombre de micro-états permettant de réaliser le macro-état du système sera important. Par contre, cette définition n'est pas utilisable directement. On démontre en mécanique statistique (après avoir introduit un troisième principe à savoir **S tend vers 0 quand T tend vers 0**) l'identité thermodynamique:  $dU = TdS - pdV$ . Or le premier principe nous donnait que:  $dU = \delta Q - p_{ext} dV = \delta Q_{rev} - pdV$ .

On obtient donc que:  $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ .

Rem.1: une transformation adiabatique réversible est isentropique

Rem.2: pour une transformation réversible, il suffit d'utiliser  $\delta Q_{rev} = n c_v dT + pdv$  et  $\delta Q_{rev} = n c_p dT - vdp$  dans dS puis d'intégrer.

Rem.3: pour une transformation irréversible, on imaginera une transformation réversible de même nature amenant le système du même état initial au même état final. En utilisant les expressions ci-dessus, on obtiendra une valeur de  $\Delta S$  identique puisque S est une fonction d'état. **Attention, pour une transformation adiabatique irréversible, il n'est pas possible de trouver une transformation de même nature conduisant au même état final à partir du même état initial!!**

Rem.4: lorsqu'on fait un bilan entropique, c'est le  $\Delta S_{ext}$  qui change entre évolution réversible et irréversible:

Evolution réversible	$\Delta S = \int_{E_{initial}}^{E_{final}} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$	$\Delta S_{ext} = \int_{E_{initial}}^{E_{final}} \frac{\delta Q_{échangée}}{T} = -\Delta S$	$\Delta S_{univers} = 0$
Evolution irréversible	$\Delta S = \int_{E_{initial}}^{E_{final}} \frac{\delta Q_{rev}}{T}$	$\Delta S_{ext} = \int_{E_{initial}}^{E_{final}} \frac{\delta Q_{échangée}}{T} \neq -\Delta S$	$\Delta S_{univers} = \Delta S_{ext} + \Delta S > 0$

Rem.5: on peut aussi utiliser le formalisme  $dS = \delta S_e + \delta S_c$  où  $\delta S_e$  est l'entropie échangée par le système et  $\delta S_c$  l'entropie créée lors de la transformation. Il est facile de voir que  $S_e = -\Delta S_{ext}$  et que  $S_c = \Delta S_{univers}$ .

**2°) Machines thermiques**

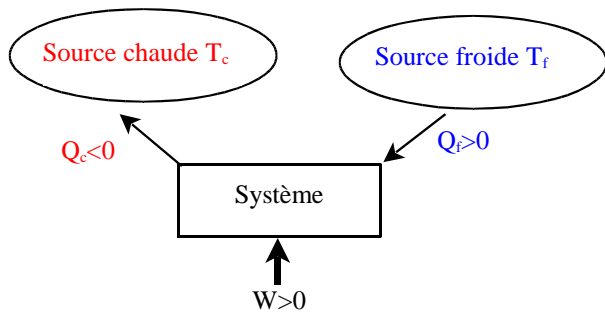
On considère une machine fonctionnant entre une source chaude de température  $T_c$  et une source froide de température  $T_f$ . Une source thermique est telle que sa température ne varie pas quelle que soit l'énergie qu'elle échange avec le système.

Pour faciliter l'étude, on démontre à partir du second principe l'inégalité de Carnot Clausius: si au cours d'un cycle un système échange de l'énergie  $Q_i$  avec n sources thermiques de températures  $T_i$  alors  $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$ . L'égalité a lieu dans le cas réversible.

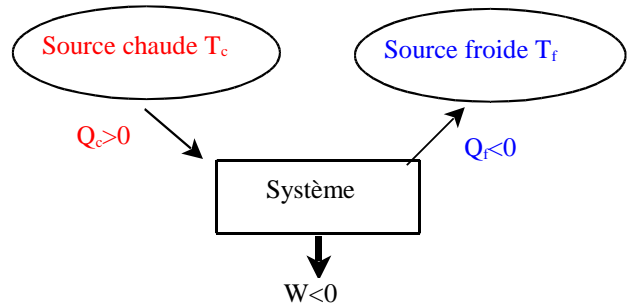
Pour une machine à deux sources, on a donc 3 relations:

- $T_f < T_c$
- $W + Q_f + Q_c = 0$  premier principe
- $\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0$  deuxième principe

Sachant que  $W$ ,  $Q_f$  et  $Q_c$  peuvent être positifs ou négatifs, il y a a priori 8 possibilités. En fait, il ne reste que deux possibilités intéressantes: les moteurs thermiques et les machines thermiques.



**MACHINE FRIGORIFIQUE**



**MOTEUR THERMIQUE**

**a) Moteurs thermiques**

On dit qu'un système parcourt un **cycle de Carnot** lorsqu'il n'exerce de transfert thermique qu'avec deux sources et que toutes les transformations sont réversibles. Le cycle de Carnot est constitué de deux isothermes et de deux adiabatiques. On définit le rendement par  $r = \frac{-W}{Q_c}$ .

On peut alors facilement démontrer le théorème de Carnot:

*Le rendement d'un moteur réel est inférieur au rendement d'un moteur réversible fonctionnant entre les deux mêmes sources. Le rendement du moteur réversible qui ne dépend que des températures  $T_c$  de la source chaude et  $T_f$  de la source froide et non de l'agent de transformation a pour expression:*  $r = 1 - \frac{T_f}{T_c}$ .

**b) Machines frigorifiques**

Le principe des réfrigérateurs ou de l'air conditionné est que le système (fréon, ammoniac...) reçoit un travail (fourni par un compresseur) afin de prélever de l'énergie à la source froide (intérieur du réfrigérateur ou intérieur de la zone climatisée) tout en la restituant à la source chaude (extérieur du réfrigérateur ou extérieur de la zone climatisée). Comme  $W > 0$ ,  $Q_f < -Q_c$ : le système restitue plus d'énergie à la source chaude qu'il n'en prélève à la source froide.

On définit l'efficacité par  $\eta = \frac{Q_f}{W}$ . On montre facilement que pour une machine frigorifique:  $\eta \leq \frac{T_f}{T_c - T_f}$ .

L'égalité n'est obtenue que dans le cas réversible. L'efficacité peut être supérieure à 1.

Le principe des pompes à chaleur est que le système (fréon, ammoniac...) reçoit un travail (fourni par un compresseur) afin de prélever de l'énergie à la source froide (extérieur de la zone chauffée) tout en la restituant à la source chaude (intérieur de la zone chauffée). On comprend le fonctionnement réversible pompe à chaleur – climatisation de ces appareils suivant que l'intérieur de la maison est source froide ou chaude!

On définit l'efficacité par  $\eta' = \frac{-Q_c}{W}$ . On montre facilement que pour une pompe à chaleur:  $\eta' \leq \frac{T_c}{T_c - T_f}$ .

L'égalité n'est obtenue que dans le cas réversible. L'efficacité peut être supérieure à 1.

Attention dans la démonstration  $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0$  donne  $\frac{Q_f}{Q_c} \geq -\frac{T_f}{T_c}$  car  $Q_c < 0$  !