

Cours de thermodynamique

Introduction

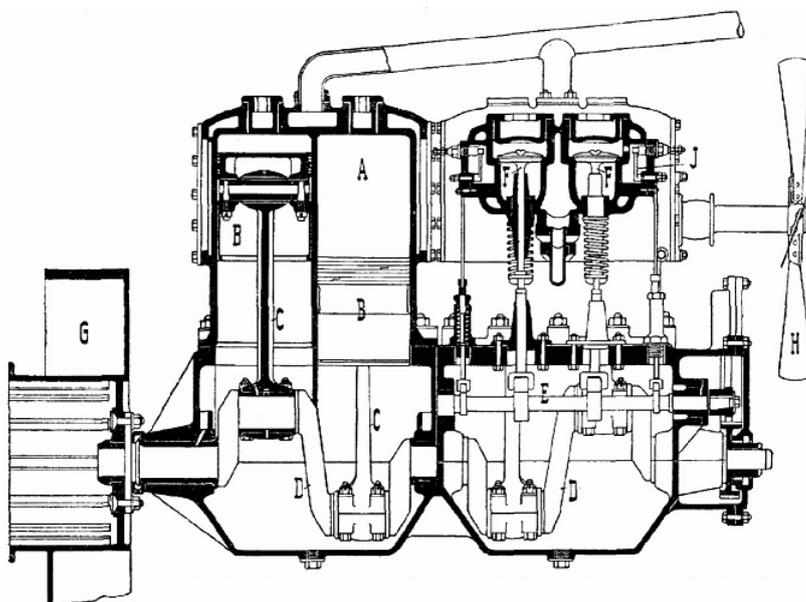


Ci-dessus :
moteur thermique pré-industriel.

Ci-contre :
moteur thermique industriel.

Thermodynamique classique :

La "thermo + dynamique" *prolonge la mécanique en prenant en compte les phénomènes thermiques* : c'est la science des « *machines thermiques* ». SADI CARNOT (1796-1832) publie en 1824 ses « *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance* ».



Cela implique de *définir rigoureusement la température* qui est resté longtemps une notion très subjective, car en pratique, l'étude d'un système quelconque (mécanique, électrique, chimique, etc.) relève de la thermodynamique *dès lors qu'intervient la notion de température*.

☛ Dans le SI, la **température absolue** T , en kelvins (K), est une grandeur mesurable définie à partir du comportement macroscopique des gaz sous faible pression ; elle est liée à la température usuelle θ , repérée sur une échelle en degrés celsius ($^{\circ}C$) par : $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273,15$.

Thermodynamique statistique :

Systématiquement, *la thermodynamique classique réduit l'étude des systèmes complexes à celle d'un petit nombre de paramètres macroscopiques*, sans nécessairement connaître la structure microscopique des systèmes étudiés.

Cette approche simplificatrice est habituelle dans toutes les branches de la physique (résistance électrique d'un composant, distance focale d'une lentille, raideur d'un ressort...).

La thermodynamique statistique, issue des travaux de Ludwig Boltzmann (1844-1906) dans le cadre du modèle atomique de la matière, permet de retrouver les lois macroscopiques à partir de modèles de comportement des systèmes au niveau microscopique, assortis de traitements statistiques permettant d'obtenir les paramètres d'état macroscopiques.

Des simulations pour mieux comprendre :

<http://subaru.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/mnthermo.html>

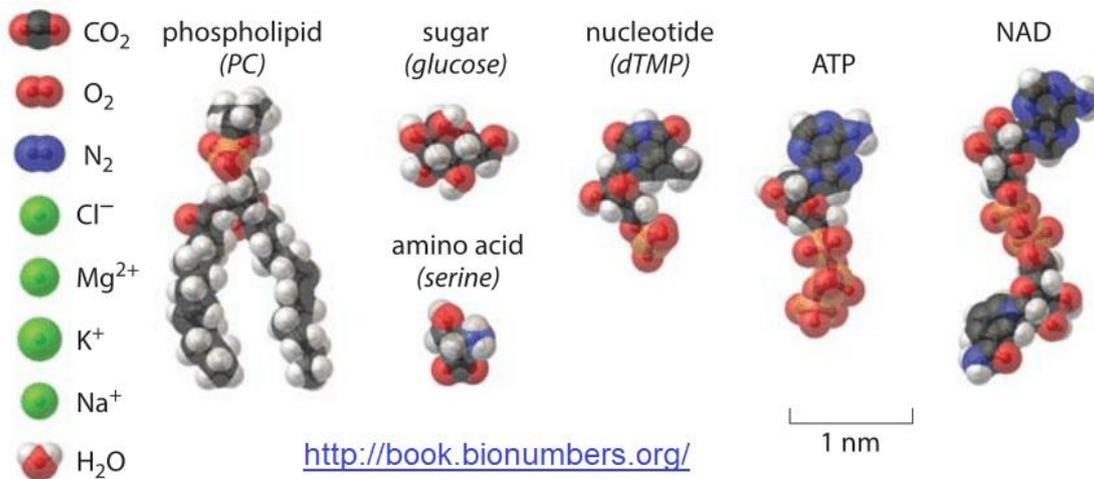
<u>Systemes à l'équilibre</u>	p.3
Du microscopique au macroscopique.....	p.3
Système thermodynamique	p.9
La pression	p.13
La température	p.16
Le modèle macroscopique du gaz parfait	p.19
Forces de pression et équilibre des systèmes	p.22
<u>Systemes diphasés</u>	p29
États de la matière	p.29
Diagramme $P(T)$	p.33
Diagramme $P(v)$	p.37
Stockage des fluides	p.40
<u>Modèle microscopique du gaz parfait</u>	p43
<u>Transformations et échanges d'énergie (systèmes fermés)</u>	p.47
Description énergétique des systèmes	p.47
Transformations	p.51
Échanges d'énergie : transferts thermiques	p.55
Échanges d'énergie : le travail de la pression	p.58
<u>Premier principe. Bilans d'énergie</u>	p.61
Premier principe	p.61
Transformations des gaz parfaits	p.64
La fonction d'état enthalpie	p.69
Applications de type calorimétrique	p.73
<u>Deuxième principe. Bilans d'entropie</u>	p.75
Interprétation statistique de l'entropie	p.76
Processus irréversibles - transferts thermiques	p.80
Énoncé et conséquences du 2nd principe	p.82
La fonction d'état entropie	p.85
Bilans entropiques	p.91
<u>Machines thermiques</u>	p.95
Définitions et principes	p.96
Machines dithermes	p.100
Réalisation pratique	p.106
La détérioration de l'énergie	p.110

1^{re} partie : Du microscopique au macroscopique

1.1) Échelles microscopique et macroscopique

L'échelle microscopique est celle des constituants "élémentaires", dans un contexte donné : par exemple, dans de l'eau salée : molécules d'eau H₂O, ions H₃O⁺, OH⁻, Na⁺, Cl⁻.

(mais pour un physicien ou chimiste quantique, un atome est composé : électrons et nucléons...)



L'échelle microscopique atomique ou moléculaire est de 10^{-10} m (= 1Å = 100 pm) pour les atomes et molécules simples, 1 nm = 10^{-9} m (et plus) pour des molécules complexes (protéines ...)

L'échelle macroscopique est celle à laquelle nous observons et manipulons des systèmes qui se voient facilement à l'œil nu, que l'on peut tenir en main ou embrasser ; leur taille caractéristique est de l'ordre du centimètre au mètre, leur masse de l'ordre du kilogramme.

Un système macroscopique contient un très grand nombre d'entités microscopiques, typiquement le **nombre d'Avogadro** N_A , qui est le nombre d'entités contenues **dans une mole**.

C'est par définition le nombre d'atomes contenus dans 12 g de ¹²C et il vaut :

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad \text{Nombre d'Avogadro} = \text{nombre de constituants dans une mole.}$$

1.2) Distance caractéristique entre entités microscopiques

Il est facile de relier une grandeur expérimentalement très accessible, la **masse volumique** μ , à la **distance moyenne** entre deux constituants élémentaires de **masse individuelle** m .

Si a représente la distance moyenne entre les particules, nous pouvons imaginer de les placer toutes à la distance a les unes des autres, selon les trois dimensions, ce qui revient au même que si chaque particule était contenue dans une petite boîte cubique d'arête a .

En entassant N de ces boîtes, on obtient un volume macroscopique $V = Na^3$, ce qui conduit à la masse volumique du matériau : $\mu = \frac{Nm}{Na^3} = \frac{m}{a^3}$; NB : on n'a pas besoin de connaître N .

On accède ainsi à la distance moyenne entre particules, soit $a = \sqrt[3]{m/\mu}$.

NB : pour des **corps purs** : $m = M/N_A$, ce qui permet d'écrire aussi $a = \sqrt[3]{V_{molaire}/N_A}$.

Exemples : - fer ^{56}Fe → densité 7,9 soit $\mu = 7,9 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$; $a = \sqrt[3]{\frac{m}{\mu}} = \sqrt[3]{\frac{56 \cdot 10^{-3} / 6 \cdot 10^{23}}{7,9 \cdot 10^3}} \cong 0,23 \text{ nm}$.

- eau liquide → $\mu = 1,0 \text{ kg/L}$ (c'est fait pour !) ; $a = \sqrt[3]{\frac{m}{\mu}} = \sqrt[3]{\frac{18 \cdot 10^{-3} / 6 \cdot 10^{23}}{1 \cdot 10^3}} \cong 0,31 \text{ nm}$.

- eau vapeur, conditions ambiantes → $\mu \cong 0,73 \text{ kg/m}^3$ (loi GP) et $a \cong 3,5 \text{ nm}$.

Ces valeurs sont à comparer à la taille de l'atome de fer et de la molécule d'eau, soit $\cong 10^{-10} \text{ m}$.

Ces calculs illustrent la différence entre les états de la matière (cf. p29) :

- **état dense** : dans un liquide ou un solide, **les distances interparticulaires** moyennes sont typiquement **de l'ordre de la taille des particules**, soit $\cong 10^{-10} \text{ m}$.

- **état peu dense** : dans un gaz, typiquement dix fois moins dense, **les distances interparticulaires** moyennes sont **de l'ordre de dix fois la taille des particules**.

1.3) L'agitation thermique

Les composants microscopiques de la matière, quel qu'en soit l'état, ne sont jamais immobiles : ils sont continuellement animés de mouvements désordonnés qui s'amplifient lorsque la température augmente : c'est **l'agitation thermique**, qui ne cesse(ra)it qu'au zéro absolu de température.

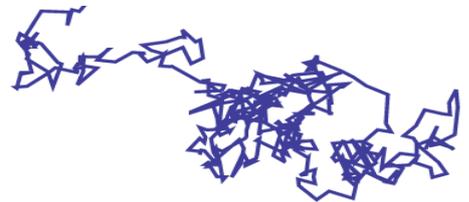
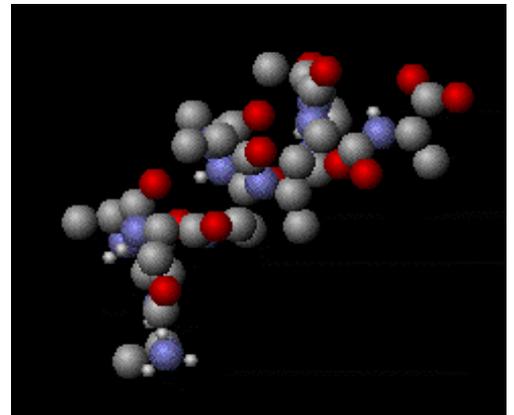
Ex. : vibrations thermiques d'une protéine (wikipedia).

Ces mouvements ne sont pas directement visibles, mais on en perçoit des manifestations, par exemple *la dilatation* des solides et liquides, ou *le mouvement brownien*¹ : lorsqu'on observe des particules de taille de l'ordre du micromètre, en suspension dans un liquide, ces particules suivent des trajectoires erratiques (ci-contre).

Attention, ce n'est pas ce mouvement visible (au microscope optique) qui est l'agitation thermique, celle-ci agissant au niveau des molécules de fluide ! Mais le mouvement brownien *révèle cette agitation*, car il résulte des chocs permanents exercés sur les particules observées par les molécules en agitation désordonnée. Voir le mouvement filmé, puis sa modélisation :

http://www.canal-u.tv/video/cerimes/le_mouvement_brownien.10217

<http://subaru.univ-lemans.fr/AccesLibre/UM/Pedago/physique/02/thermo/brown.html>



¹ décrit en 1827 par le botaniste Robert Brown, théorisé en 1905 par Albert Einstein, étudié expérimentalement par Jean Perrin en 1907-1909 pour valider l'approche d'Einstein et mesurer le nombre d'Avogadro.

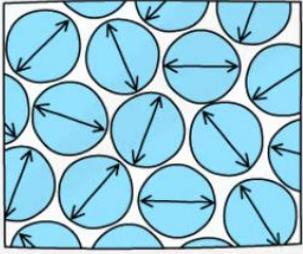
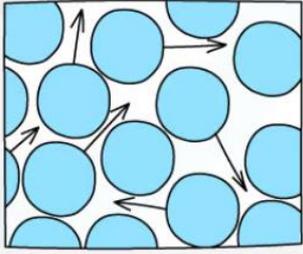
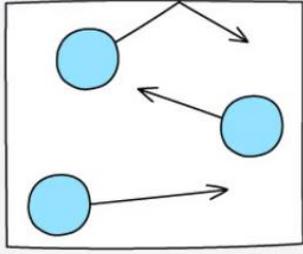
1.4) Libre parcours moyen

Le **libre parcours moyen** l.p.m. est la distance moyenne parcourue par une particule mobile entre deux chocs successifs avec d'autres particules, ou les parois du récipient.

Dans un solide, cette notion n'a pas de sens puisque les particules ne peuvent qu'osciller autour d'une position fixe, avec une amplitude inférieure à la distance des particules voisines.

Cette grandeur est pertinente pour *les liquides (denses)* et surtout *les gaz (peu denses)* :

- **dans un liquide** : les distances interparticulaires étant du même ordre de grandeur que la taille des particules, ce sera aussi l'ordre de grandeur du l.p.m. : $\approx 10^{-10}$ m.
- **dans un gaz** : le l.p.m. est inversement proportionnel à la densité particulaire, et par conséquent à la pression du gaz ; dans les conditions ambiantes, on montre : l.p.m. ≈ 100 nm.

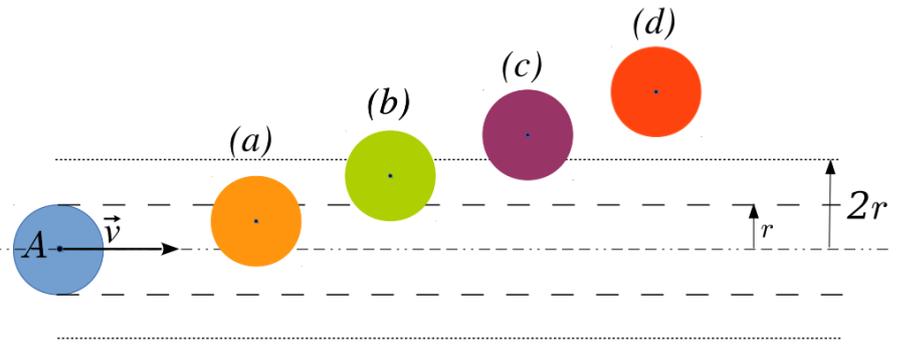
State	Solid	Liquid	Gas
Density	High	Medium	Low
Arrangement of particles	Regular pattern	Randomly arranged	Randomly arranged
Movement of particles	Vibrate around a fixed position	Move around each other	Move quickly in all directions
Energy of particles	Low energy	Greater energy	Highest energy
2D diagram			

Copyright © Save My Exams. All Rights Reserved

Calcul simplifié du libre parcours moyen dans un gaz

On considère une particule assimilée à une sphère dure de centre A et de rayon r , en mouvement parmi d'autres particules identiques mais immobiles.

La sphère mobile A percutera une autre sphère si le centre de cette dernière est situé à une distance inférieure à $2r$ de l'axe défini par le centre de A et la direction de sa vitesse : il y aura choc avec une sphère en position (a) ou (b), mais pas pour les positions (c) ou (d).



Le fait qu'il y a un choc lorsque A avance d'un l.p.m. (noté ici L) signifie que le cylindre balayé par la sphère A, pour une longueur L égale au l.p.m., contient le centre d'une autre particule ; en notant n^* le nombre de particules par unité de volume, on a simplement :

$$\pi(2r)^2 L n^* = 1$$

Il s'agit ici d'un modèle de sphères dures ; on généralise en utilisant comme base du cylindre la *section efficace* σ d'interaction, c'est-à-dire la surface "contrôlée" par la particule A, et on a donc :

$$L = \frac{1}{\sigma n^*}$$

A.N. : les molécules N_2 et O_2 (composant l'air à 99%) ont un diamètre de l'ordre de 300 pm, d'où la valeur $\sigma \approx 3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$. En utilisant le modèle du gaz parfait dans les conditions ambiantes, on calcule $n^* = \frac{1}{V} \left(N_A \frac{PV}{RT} \right) \approx 2,4 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$, et donc $L \approx 0,15 \text{ }\mu\text{m}$.

Cet ordre de grandeur est convenable, mais nécessite une correction pour tenir compte du mouvement des autres particules, ce qui conduit à cette expression :
(rq : la détermination du terme correctif est hors programme)

$$L = \frac{1}{\sqrt{2} \sigma n^*}$$

En résumé :

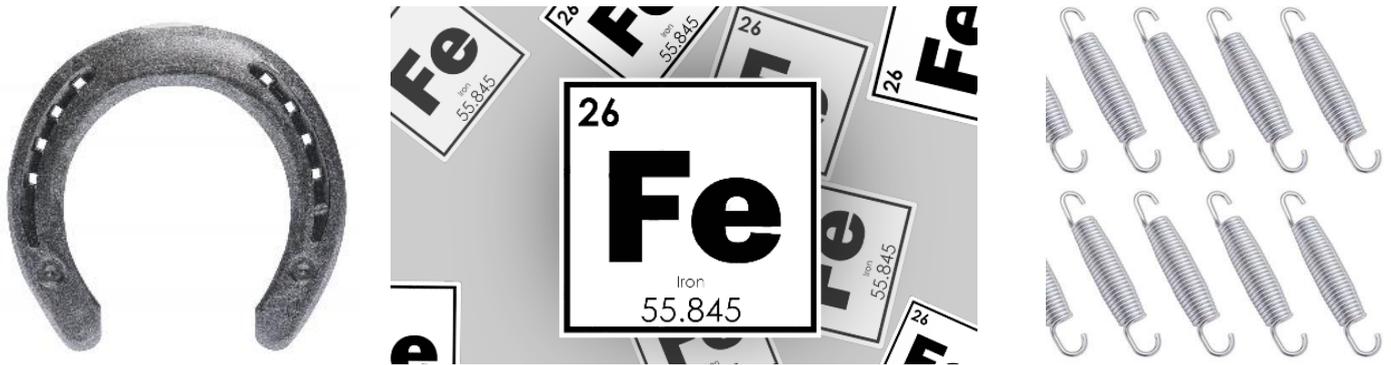
- **dans un liquide**, le l.p.m. est de l'ordre de la taille moléculaire, soit $\approx 10^{-10} \text{ m}$.
- **dans un gaz**, pour des conditions usuelles de température et de pression², il faut retenir que la densité particulaire étant environ 1000 fois plus faible que dans un liquide, le l.p.m. est 1000 fois plus grand, soit $\approx 100 \text{ nm}$ ou $0,1 \text{ }\mu\text{m}$.

Thermalisation : dans un gaz, sauf si la pression diminue beaucoup, le l.p.m. reste inférieur aux dimensions du récipient (éventuel), ce qui signifie que les molécules subissent essentiellement des chocs entre elles, ce qui entraîne des échanges d'énergie cinétique incessants : c'est la *thermalisation*, qui répartit l'énergie selon une distribution statistique qui permet de définir la température.

² dans le milieu interstellaire, beaucoup plus vide que les vides de laboratoire (de 1 à 10 atomes de H par cm^3), le l.p.m. entre atomes de gaz peut atteindre des milliards de kilomètres !

1.5) Introduction de l'échelle mésoscopique

Le comportement des **objets macroscopiques** manifeste des propriétés qui résultent de la façon dont les **entités microscopiques** constitutives sont assemblées. Exemple :



les objets constitué de fer comportent un très grand nombre d'atomes, dont l'assemblage fait apparaître des propriétés utiles : *masse volumique, dureté, conductivités thermique et électrique...*

Il est nécessaire de définir et connaître ces propriétés, *caractéristiques du fer métallique indépendamment des objets considérés*, mais ces propriétés n'existent pas au niveau d'un atome isolé !

Elles apparaissent quelque part entre le microscopique et le macroscopique : la masse d'un L d'eau est de 1 kg, celle d'un mL est 1 g... à partir de quelle dimension ce calcul est-il valable ?

Si l'on veut pouvoir définir les propriétés physico-chimiques des systèmes macroscopiques, il faut pouvoir raisonner sur un **volume assez grand pour contenir un nombre significatif d'entités microscopiques**, de façon à s'affranchir des irrégularités et fluctuations statistiques.

D'autre part, si l'on veut pouvoir décrire finement l'évolution spatiale de ces propriétés, il faut étudier **des volumes assez petits pour que leur localisation ait un sens**.

Il faut donc utiliser une échelle *intermédiaire*, grande devant celle des atomes et petite devant celle de la totalité du système : c'est ce qu'on appelle **l'échelle mésoscopique**.

Nous pourrons aussi décrire les forces à cette échelle intermédiaires : **forces volumiques** (réparties en volume) et forces **surfiques** (réparties en surface).

Présentation des trois échelles d'étude d'un système δ :

<i>échelle :</i>	<i>microscopique</i>	<i>mésoscopique</i>	<i>macroscopique</i>
niveau :	les constituants individuels de δ	"grande" devant micro "petite" devant macro	l'observateur
taille caract :	$\approx 10^{-10}$ m	$\approx 10^{-6}$ m	≈ 1 m
aspect de δ :	particules individualisées	ensemble de particules suffisamment grand pour y définir des <i>grandeurs moyennes</i> , mais suffisamment petit pour apparaître comme "infiniment petit" pour l'observateur	milieu continu

ex. : le nombre d'atomes dans $1(\mu\text{m})^3$ de métal cuivre est du même ordre de grandeur que le nombre d'étoiles dans la Galaxie : $\approx 10^{11}$; les deux conditions sont satisfaites pour ce $(\mu\text{m})^3$.

1.6) Modèle du milieu continu

L'échelle mésoscopique présente l'intérêt de permettre une description spatialement précise (pour un observateur macroscopique), tout en rassemblant un nombre de particules suffisant pour définir des grandeurs moyennées, affranchies des fluctuations statistiques.

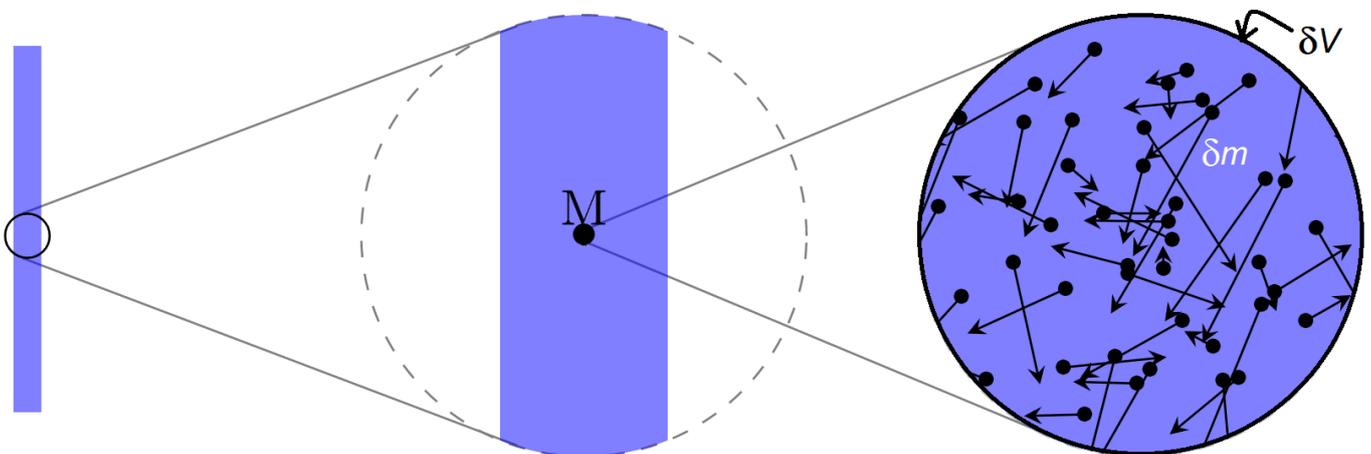
Par exemple, un cube de côté 10^{-6} m d'eau liquide a un volume $\delta V = 1 \mu\text{m}^3 = 10^{-18} \text{m}^3$.

Ce volume est "infinitement petit" à l'échelle macroscopique (une imprimante à jet d'encre éjecte des gouttelettes d'environ 1 pL, soit 10^{-15}m^3), mais il contient $3,3 \cdot 10^{10}$ molécules (facile à vérifier).

Ce nombre est suffisamment grand pour ne plus voir la structure moléculaire individuelle.

☞ Ainsi, en considérant que la matière occupe continûment tout le volume, on décrit ses propriétés par des fonctions continues de l'espace, définies en tout point, ce qu'on appelle « valeur en A » étant en fait une *moyenne sur un volume mésoscopique* autour de A.

Par exemple, pour un volume δV autour de M, contenant la masse δm (somme des masses des particules), la masse volumique "en M" sera $\mu(\mathbf{M}) = \delta m / \delta V$.



Compte tenu de l'agitation moléculaire désordonnée dans les fluides, ou des irrégularités de structure dans les solides, ce calcul est significatif si un nombre de particules suffisant permet de "lisser" les fluctuations individuelles.

☞ Dans la suite, **les grandeurs** utilisées seront supposées **mesurables au niveau mésoscopique**.



Ludwig BOLTZMANN (1844-1906)

du microscopique au macroscopique...

2^e partie : Système thermodynamique

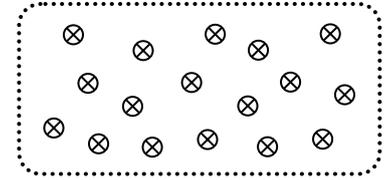
2.1) Définition

Un **système** \mathcal{S} est une partie de l'Univers délimitée par une **surface fermée**, matérialisée ou non. Le système \mathcal{S} interagit avec le reste de l'Univers qui est appelé : **extérieur** de \mathcal{S} .

Système et milieu extérieur peuvent être de même nature mais se différencier par leur rôle : c'est par exemple le cas d'un volume de gaz fictivement isolé au sein de l'atmosphère.

Le système n'est pas non plus nécessairement connexe : par exemple les gouttes de liquide dans un brouillard définissent un système.

NB : en pratique, "l'extérieur" se limite aux autres *systèmes proches* de \mathcal{S} , et qui sont susceptibles d'interagir avec lui dans le cadre des processus étudiés.



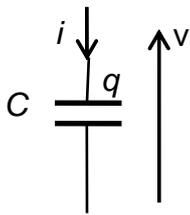
À travers la surface qui le limite, le système peut **échanger** (ou non) :

de la matière...

de l'énergie...

de l'information...

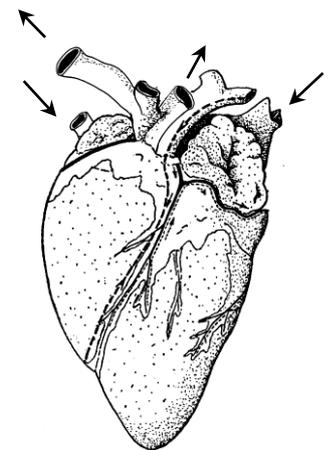
Les grandeurs échangées sont comptées algébriquement, en convention récepteur : positives si effectivement reçues par \mathcal{S} , négatives si effectivement cédées.



Exemple : soit un condensateur soumis à une ddp v positive ; il porte une charge $q = Cv$. S'il est parcouru par un courant $i = dq/dt$, il *reçoit* une puissance algébrique $P = u i$, donc un travail électrique $\delta W = u i dt = v dq$ pendant dt . Pendant une phase d'augmentation effective de la charge q , $\delta W > 0$; pour une phase de décharge, $\delta W < 0$.

Nous serons amenés à distinguer différents types de systèmes :

- **système fermé** : sans échange de matière avec l'extérieur (par exemple une lampe de poche) ;
- **système ouvert** : avec échange de matière avec l'extérieur (une pompe dans un circuit hydraulique, un être vivant qui respire, s'alimente...) ;
- **système isolé** : aucun échange de quelque nature que ce soit ; c'est donc un "univers" à lui seul ! L'évolution d'un système isolé à partir de conditions initiales données est dite **évolution spontanée**. Le système isolé est un idéal parfois pertinent en première approche (exemple une bouteille thermos fermée, supposée n'échanger aucune énergie avec l'extérieur).



2.2) Variables d'état

On décrit l'état d'un système par un nombre restreint de *paramètres mesurables qui rendent compte de l'état du système* : les **variables d'état** ou **paramètres d'état**.

C'est l'expérience qui détermine les grandeurs d'état nécessaires : par exemple (charge, intensité, tension) en électrocinétique. Dans le cadre de ce cours où on s'intéresse principalement aux fluides et en particulier aux gaz, les fonctions d'état usuelles sont : *température T , pression p , volume V* , et bien sûr la quantité de matière, soit en thermodynamique classique le *nombre de moles n* .

Les notions d'*équilibre* et de *transformations* des systèmes reposent sur l'observation de leurs variables d'état, qui sont des *fonctions de l'espace et du temps* : $f(M, t)$.

Un système, ou une partie d'un système, est **homogène** si sa composition et l'état physique de ses constituants sont, à l'échelle mésoscopique, les mêmes en tous points.

NB : **mesurer** des paramètres d'état suppose qu'ils soient *accessibles et stables* aux échelles *temporelles et spatiales de l'instrumentation employée*, échelles qui peuvent être très variées.

2.3) Équations d'état - Variance

Une **équation d'état** est une relation entre les variables d'état retenues pour un système. Exemples : $q = C.u$ pour un condensateur ; $p.V = n.R.T$ pour un gaz parfait ; $F = k.|L - L_0|$ pour un fil élastique ; longueur d'une barre en matériau dilatable : $L = L_1 + \alpha.(T - T_1)$; etc.

L'existence des équations d'état *diminue le nombre de paramètres d'états intensifs nécessaires à la connaissance complète du système* ; ce nombre est la **variance**. Ainsi, dans un gaz, la variance est égale à deux : on peut *choisir P et T* , mais dans ce cas le volume molaire est $V_{\text{mol}} = f(p, T)$.

Dans la suite de ce cours, nous rencontrerons des **systèmes monovariants ou divariants**.

2.4) Variables extensives et intensives

Les variables d'état **extensives** (ou additives) d'un système sont *proportionnelles à la quantité de matière considérée*. Si on réunit deux sous-systèmes, la grandeur est la somme des grandeurs associées à chacun d'eux : $G(\mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2) = G(\mathcal{S}_1) + G(\mathcal{S}_2)$.

Critère pratique : si on réunit deux systèmes semblables, la grandeur double.

Exemples d'extensivité : masse m , longueur L , volume V , nombre de moles n , charge électrique q .
Ces grandeurs liées à la quantité de matière ne renseignent pas sur son état thermodynamique.

Les variables d'état **intensives** d'un système sont *indépendantes de la quantité de matière considérée* : si $G(\mathcal{S}_1) = G(\mathcal{S}_2)$, alors $G(\mathcal{S}_1 + \mathcal{S}_2) = G(\mathcal{S}_1) = G(\mathcal{S}_2)$.

En pratique, si on réunit deux systèmes semblables, la grandeur est inchangée.

Exemples d'intensivité : tension électrique U , température T , pression P ... et aussi des grandeurs définies par **le rapport de deux grandeurs extensives**, qui forme une grandeur intensive : par ex. volume molaire V_{mol} , masse volumique μ , volume massique $v = 1/\mu$, concentration molaire C ...

Ces grandeurs intensives renseignent sur l'état du système, indépendamment de sa quantité.

Notations normalisées : si G est extensive, on note les grandeurs intensives associées :

- g la **valeur massique** (par kg ou par g) ;
- G_m la **valeur molaire** (par mol).

2.5) Équilibre – Régime transitoire – Régime stationnaire – ARQS

Un système est en **équilibre thermodynamique** si :

- ses variables d'état sont *constantes*
- et *uniformes* dans toute partie homogène du système.

Si les grandeurs d'état varient dans le temps, le système est en **évolution** ou **régime transitoire**.

Cette évolution conduit un système à *rejoindre un état d'équilibre physico-chimique compatible avec les contraintes subies* (cf. § suivant).

☞ *En particulier, un système soumis à des contraintes uniformes et constantes évolue vers un régime permanent où toutes les grandeurs concernées par ces contraintes sont constantes.*

On peut aussi avoir des systèmes en **régime stationnaire**, avec des *grandeurs d'état constantes* en tout point mais *non uniformes*, déséquilibre maintenu par des *échanges avec l'extérieur*.

Exemple : la température interne du mur séparant l'intérieur d'une maison chauffée ($T_{int} = c^{ste}$) de l'extérieur ($T_{ext} = c^{ste} < T_{int}$) est non uniforme mais constante en tout point, c'est un *régime stationnaire*.

Si l'on coupe le chauffage, la température du mur décroît progressivement : *régime transitoire*. Au bout d'un temps suffisamment long, la température du mur tend à être uniforme et constante, égale à T_{ext} : le mur sera alors en *état d'équilibre thermique*.

- ☛ L'évolution vers l'équilibre peut être longue par rapport à la durée d'observation ; ce n'est pas parce qu'un état est observé durant « un certain temps » qu'il est état d'équilibre. Exemple : le niveau d'eau dans un verre ne change pas à vue d'œil, pourtant l'eau liquide s'évapore dans les conditions ambiantes, c'est ce qui permet par exemple au linge mouillé de sécher !

NB : Les notions d'échelles spatiale et temporelle conditionnent les raisonnements. Par exemple, le système 'atmosphère' ou le système 'lac Léman', pris dans leur ensemble, ne sont pas en équilibre ; mais dans un domaine limité de l'espace et du temps (ici quelques mètres ou dizaines de mètres, quelques minutes pour le temps), on aura des situations d'**équilibre thermodynamique local**, permettant de définir, *hic et nunc*, des grandeurs d'état dans le système.

Au niveau temporel, on peut introduire la notion d'**ARQS** : si les grandeurs auxquelles on s'intéresse évoluent lentement par rapport aux possibilités de mesure, *on pourra les définir à chaque instant, et les mesurer de la même façon que si elles étaient constantes*.

2.6) Évolution et équilibre : critères relatifs aux paramètres intensifs

Rappel : les grandeurs intensives caractérisent l'état d'un système.

Étant définies dans le cadre de l'équilibre thermodynamique local en un point A et à une date t , elles sont associées dans des modèles continus à des fonctions $f(A, t)$.

On observe que :

- **Un système isolé**, non homogène à un instant donné, évolue spontanément (mais plus ou moins vite !) vers un état d'équilibre dans lequel ses grandeurs physico-chimiques intensives sont constantes et uniformes.
Les causes d'évolution sont dans ce cas les hétérogénéités internes initiales de ces grandeurs : pression, température, concentration...
- **Un système fermé non isolé** évolue lorsque du point de vue du paramètre intensif considéré, il n'y a pas équilibre, à la frontière, entre le système et l'extérieur. Exemples : réchauffement d'un aliment sorti du réfrigérateur, perte de pression d'un pneu crevé, etc.
- **L'évolution** d'un système non isolé se fait **dans le sens de l'équilibrage des paramètres intensifs au niveau de la frontière** : équilibre de température, de pression...
- **La durée caractéristique de ces évolutions** dépend des paramètres concernés ; en général, *l'équilibrage thermique est beaucoup plus lent que l'équilibrage mécanique*.

système isolé en équilibre (interne) \Leftrightarrow variables intensives constantes et uniformes.

système non isolé en équilibre \Leftrightarrow équilibre interne **et** équilibre avec l'extérieur

\Leftrightarrow les variables d'état intensives du système et de l'extérieur sont égales et constantes (au moins à la frontière).

déséquilibre des paramètres intensifs à la frontière \Rightarrow évolution contrainte du système.

NB : L'extérieur d'un système non isolé peut ainsi :

- *maintenir constante* une grandeur intensive comme la pression (c'est le cas de l'atmosphère au-dessus d'un béccher), ou la température (bain-marie, étuve...),

mais aussi, au contraire,

- *provoquer l'évolution* si la contrainte appliquée à la frontière au système change.

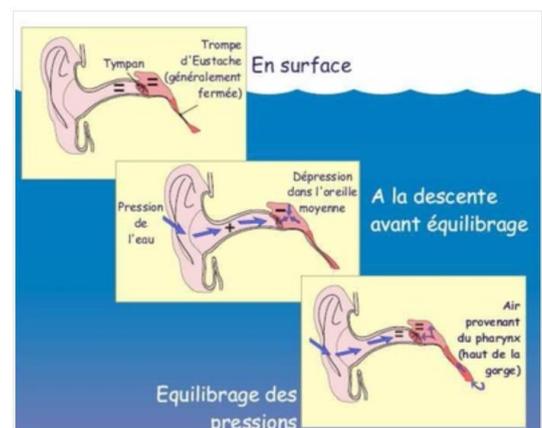
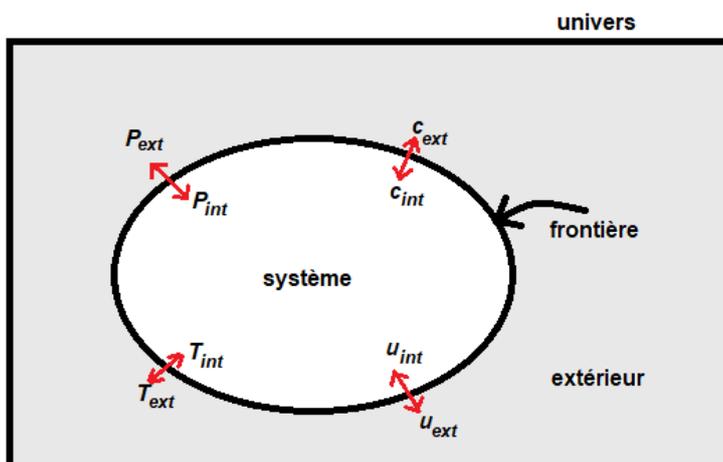


Schéma des différences de pressions dans l'oreille en descente

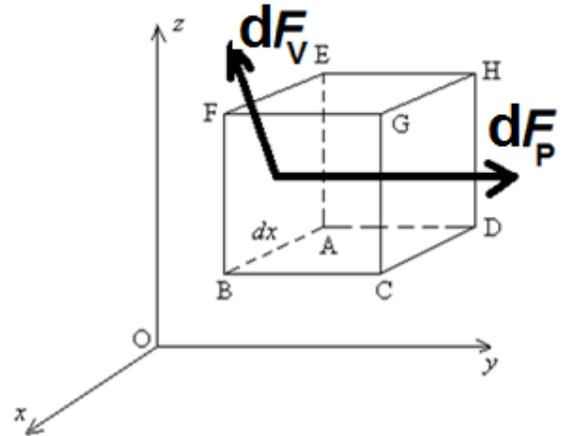
3^e partie : La pression, aspects macroscopiques

3.1) Forces de contact dans un fluide (forces réparties)

Nous isolons par la pensée le système \mathcal{S} constitué par les particules fluides situées à un instant donné à l'intérieur d'une surface fermée de taille mésoscopique. Prenons par exemple une surface en forme de cube, de volume "infinitement petit" $\delta V = dx \cdot dy \cdot dz$. Le bilan des forces extérieures exercées sur \mathcal{S} comprend a priori le poids (force répartie en volume), et les forces de contact exercées par le fluide entourant \mathcal{S} (exercées sur les surfaces délimitant \mathcal{S} , donc superficielles ou surfaciques). Sur chacune des surfaces, la la force de contact est la somme :

- d'une composante normale à la surface, dirigée vers l'intérieur de \mathcal{S} , appelée **force pressante** dF_P ;
- d'une composante tangentielle à la surface, due aux frottements, appelée **force de viscosité** dF_V .

Sur la figure, les composantes dF_P et dF_V sont représentées pour la face ABFE du cube délimitant \mathcal{S} .



Lorsque dF_V est "grande", le fluide est dit "visqueux". Cependant, dans la plupart des fluides, dF_V s'annule lorsque le fluide est à l'équilibre mécanique, donc *au repos*, dans un référentiel galiléen : ces fluides sont qualifiés de **fluides newtoniens** ; on peut même affirmer, avec une excellente approximation, que dans les fluides peu visqueux (l'eau, les hydrocarbures...), la force de viscosité est nulle, même lorsque le fluide n'est pas au repos : ces fluides sont qualifiés de **fluides parfaits**. En résumé :

$d\vec{F}_{\text{contact}} = d\vec{F}_P \perp \text{surface}$ (dirigée vers l'intérieur de \mathcal{S})	- dans les fluides parfaits en toutes circonstances ; - dans les fluides newtoniens au repos.
---	--

ex. de fluides non newtoniens : peintures, miel, ketchup... dont la viscosité dépend de la contrainte.

3.2) Forces pressantes au repos ; pression

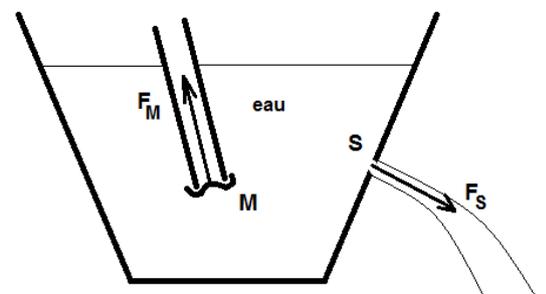
Nous nous intéressons maintenant, et dans toute la suite, uniquement au cas où la force de contact est perpendiculaire à la surface et où le fluide est au repos. Cette partie de la physique s'appelle la **statique des fluides**. On utilise aussi le terme **hydrostatique**, par référence à l'eau, qui est très proche d'un fluide parfait.

On montre (ci-dessous) que sur une petite surface dS en contact avec le fluide s'exerce une force de contact df telle que **le rapport df/dS est indépendant de l'orientation de dS** , et ne dépend donc que de la position de dS dans le fluide. Ce rapport définit la pression du fluide :

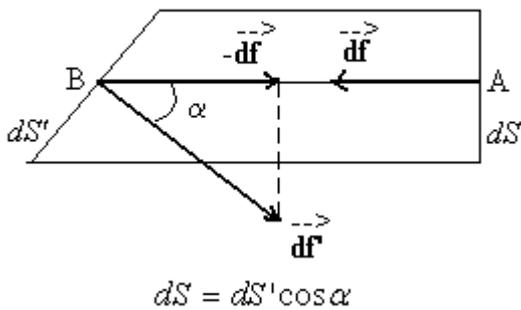
$d\vec{F}_P(M) = p(M) dS \vec{n}$	$d\vec{F}_P$: force pressante sur un élément de surface dS autour de M $p(M)$: pression en M , indépendante de l'orientation de dS \vec{n} : vecteur unitaire <u>normal</u> ($\perp dS$), <u>orienté du fluide vers</u> dS .
-----------------------------------	--

Approche expérimentale :

- la déformation de la membrane élastique M ne dépend pas de son orientation ;
- en franchissant une ouverture S , l'eau s'écoule perpendiculairement à la paroi.



Approche par l'équilibre dynamique :



Prenons pour surface délimitant \mathcal{V} un cylindre de révolution d'axe AB *horizontal* et dont les bases sont : en A une section droite dS , en B la surface plane dS' dont la normale fait un angle α avec l'axe AB.

À l'équilibre de \mathcal{V} , la somme des forces extérieures étant nulle, les forces pressantes ont une *résultante verticale opposée au poids*, et une *résultante horizontale nulle*.

D'après les observations précédentes, les forces df et df' exercées sur les bases dS et dS' du volume élémentaire sont normales à celles-ci, donc $df = df' \cdot \cos \alpha$, mais par ailleurs $dS = dS' \cdot \cos \alpha$, d'où : $\frac{df}{dS} = \frac{df' \cdot \cos \alpha}{dS' \cdot \cos \alpha} = \frac{df'}{dS'}$: ce rapport est donc indépendant de l'orientation de la surface, nous l'appellerons la **pression du fluide** au point considéré, notée p . C'est une grandeur scalaire positive.

- Rq :**
- la notion de pression n'a de sens que dans un fluide ; en effet, les forces de pression s'exercent perpendiculairement à tout élément de surface parce qu'un fluide se déforme sous le moindre effort (le vent sur la mer, la cuiller dans le café...);
 - pour un solide, le problème est plus complexe car un solide résiste aux efforts qu'on exerce sur lui en fonction de sa structure microscopique : on parle plutôt de *forces de contraintes*.
 - **NB :** *une paroi indéformable ne transmet pas la pression* ; les pressions de part et d'autre sont alors *indépendantes* (bouteille de champagne, sous-marin, vaisseau spatial...).

3.3) Unités et ordre de grandeur des pressions

L'unité du système international est le pascal (symbole Pa, du nom de Blaise Pascal) :

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2} = 1 \text{ J m}^{-3}$$

1 Pa est une valeur faible, une force de 1 N correspondant au poids d'une masse de $\approx 100 \text{ g}$.

La masse de l'atmosphère terrestre est $M \approx 5,3 \cdot 10^{15}$ tonnes, donc la masse d'air située au-dessus d'une surface $s = 1 \text{ m}^2$ au sol est $m = M \cdot s / 4\pi R^2$ ($R \approx 6400 \text{ km}$ est le rayon terrestre). Le poids de cette colonne d'air exerce sur la surface une pression p_0 qui vérifie $p_0 s = m g$, soit $p_0 \approx 10^5 \text{ Pa}$: c'est la **pression atmosphérique** "au niveau de la mer". À une altitude $z > 0$ donnée, le raisonnement est le même en considérant la colonne d'air au-dessus de cette altitude, d'où la décroissance de $p(z)$.

Une masse de 1 kg posée sur un doigt exerce une force de contact d'intensité égale à son poids, donc une pression de l'ordre de $1 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2} \approx 10^5 \text{ Pa}$.

On utilise souvent $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ (par déf.) ou ses multiples : $1 \text{ mbar} = 1 \text{ hPa}$ (cf. météo).

$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$	$p^0 = 1 \text{ bar}$ est la pression retenue comme référence (standard)
-----------------------------------	--

NB : une grandeur X définie à cette pression de 1 bar est dite "**grandeur standard**" et notée X^0 .

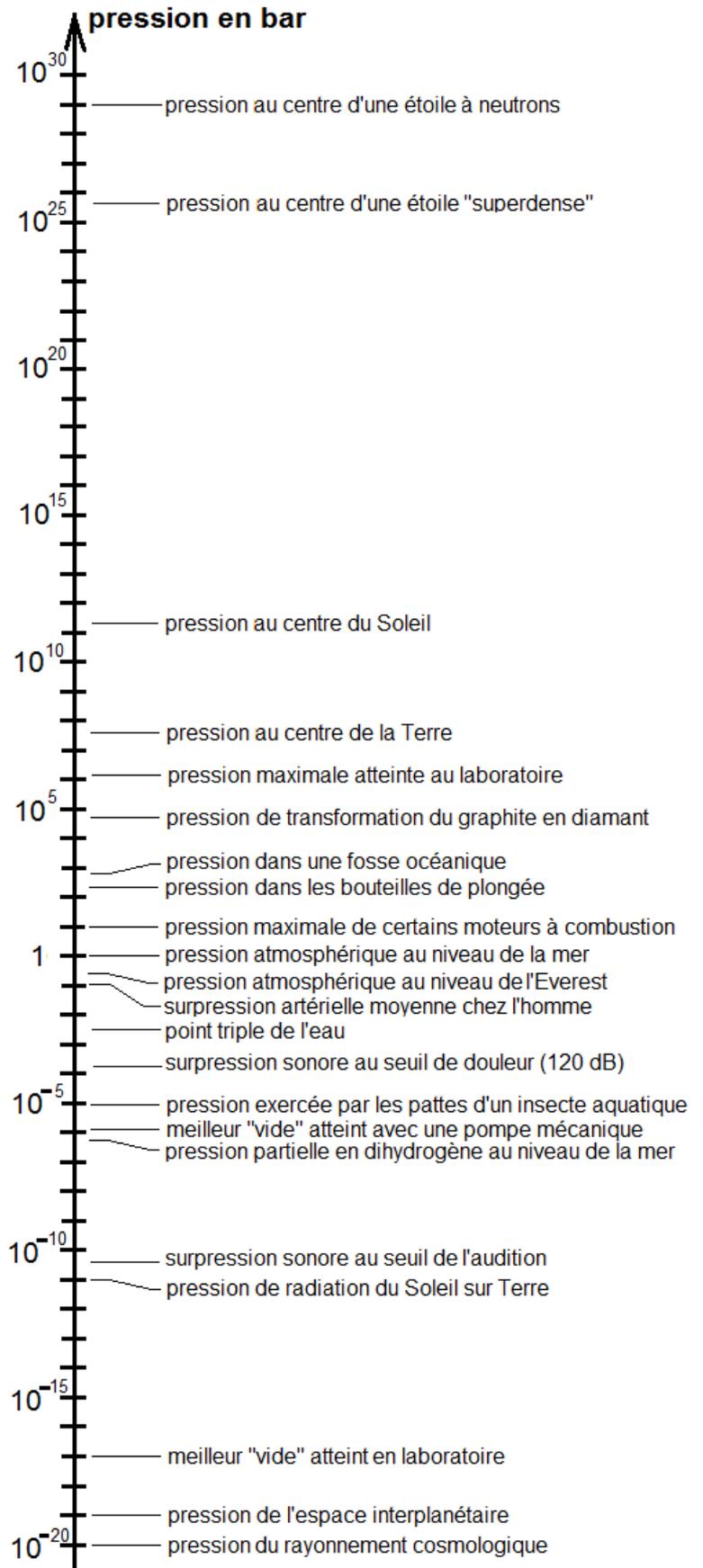
D'autres unités subsistent :

1 mm Hg = 133,3 Pa (voir plus loin)

1 bar = 760 mm Hg

1 atm = 101325 Pa = 1,01325 bar

Le tableau ci-contre donne quelques idées de pression dans des conditions très variées. Il montre aussi que la notion de milieu continu est fructueuse, puisqu'elle permet d'explorer la matière sur près de 50 ordres de grandeur différents !



4^e partie : La température, aspects macroscopiques

"Il fait chaud", "il fait froid", "ce café est tiède"... ces expressions courantes illustrent le fait que la température fait partie de notre quotidien, mais ne nous disent pas de quoi il s'agit ! La première notion de température est physiologique, sensitive.

L'objet de la **thermométrie** est de *repérer les températures sur une échelle* permettant de les *ordonner* les unes par rapport aux autres.

NB : il n'est pas besoin pour cela de comprendre ce qu'est fondamentalement la température !

4.1) Principe zéro de la thermodynamique

Il est ainsi numéroté car tellement "évident" qu'on ne l'a posé en principe que tardivement, et tellement fondamental qu'on a voulu ensuite le placer avant les trois autres principes déjà formulés.

Même en en disposant que de notions très subjectives de "chaud" et de "froid", on constate une tendance naturelle des corps mis en contact à équilibrer leurs températures : le corps "chaud" se refroidit, le corps "froid" se réchauffe, jusqu'à l'égalité des "températures" (quelle que soit la définition de celle-ci) : des corps mis en contact thermique finissent par atteindre un **équilibre thermique**. Les vêtements, les isolants divers, les systèmes de chauffage ou de climatisation servent à ralentir ou à contrebalancer cette *tendance spontanée*.

On dit donc que deux corps sont en équilibre thermique s'ils sont à la même "température" (quelle que soit la définition pratique de celle-ci). Le principe zéro prolonge ainsi cette observation :

deux corps en équilibre thermique avec un troisième sont/seraient en équilibre entre eux.

Ce principe fonde l'utilisation d'un thermomètre, que l'on mettra successivement en contact avec différents corps : si le thermomètre indique la même valeur pour deux corps A et B, c'est que A et B sont dans le même état thermique ; cela permet en particulier d'obtenir des conditions de température reproductibles (cuisson d'un rôti, surveillance de la fièvre...).

4.2) Grandeurs thermométriques

A ce stade, la "température" n'est associée à aucune loi physique, ce n'est qu'une notion subjective ; un **thermomètre** est simplement un instrument de visualisation basée sur une **grandeur thermométrique**, c'est-à-dire une grandeur physique – ou une fonction monotone arbitraire de cette grandeur – *évoluant de façon monotone* avec la "température" subjective.

On dispose pour cela d'une grande variété de propriétés utilisables : *mécaniques* (dilatation...), *électriques* (résistance, fem induite...), *optiques* (spectre...). L'exemple le plus connu est l'utilisation de la dilatation d'une colonne de liquide dans un tube de verre.

On utilise aussi les **sondes à résistance de platine**, qui présentent une résistance variant linéairement avec la température, suivant une loi : $R(T) = R_0.[1 + \alpha(T - T_0)]$.

Citons également les **thermistances**, constituées de semi-conducteurs dont la résistance est très sensible à la température, ce qui permet le *suivi de faibles variations*.

NB : ces sondes et thermistances sont des **capteurs** : elles *convertissent une température en tension*, ce qui ouvre la voie à la numérisation.

Dans tous les cas il faut **étalonner le thermomètre** grâce à des phénomènes physiques reproductibles qui servent de **points fixes**, et choisir une **échelle de repérage**.

4.3) Échelles usuelles de repérage des températures

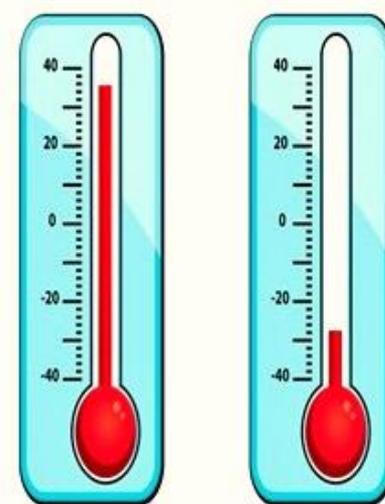
À ce stade, la "température" n'est pas encore définie comme une grandeur physique ; en utilisant un thermomètre, on ne peut pas dire qu'on « mesure » la température comme on mesure une grandeur réelle (la masse, la longueur...). En effet, si sur l'échelle choisie la "température" passe du degré 10 au degré 20, ça ne veut pas dire qu'une certaine grandeur physique a doublé sa valeur ; de même la "température" repérée par 0 ne correspond pas à la nullité d'une grandeur réelle.

Historiquement, plusieurs échelles ont été utilisées. Leurs unités sont appelées **degrés**, comme dans les échelles centigrades, où on fixe respectivement à 0° et 100° les "températures" de deux points de référence. Les **points de référence** doivent correspondre à des phénomènes physiques facilement reproductibles ; par exemple la résistance ou la longueur d'un fil de platine immergé dans un mélange de glace et d'eau sous une pression donnée est indépendante des masses d'eau et de glace en présence et reprend toujours la même valeur si on refait le mélange, la pression étant inchangée. On utilise essentiellement des **points fixes fondamentaux** qui correspondent à des changements d'état (fusion, ébullition, vaporisation).

L'**échelle Celsius** est une échelle centigrade dans laquelle, sous pression standard, la glace fond à 0°C tandis que l'eau bout à 100°C .

Pour aller plus loin, il faudra définir ensuite la température en tant que *grandeur physique*, ce qui permettra non seulement repérage et comparaison, mais aussi *mesure*.

Nous définirons alors la **température absolue**.

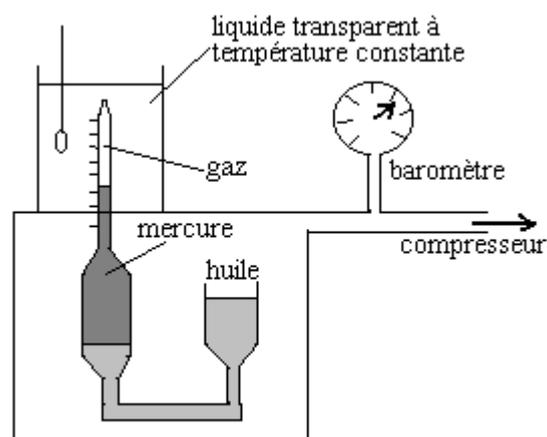


Thermomètre à liquide

4.4) Courbe de compressibilité isotherme des gaz

Les gaz sont **compressibles** (leur volume dépend de la pression) et **dilatables** (leur volume dépend de la température). Il suffit d'une échelle quelconque de température pour contrôler celle-ci : on peut ainsi faire en sorte de maintenir constante la température d'un milieu qui est alors dit **thermostaté**.

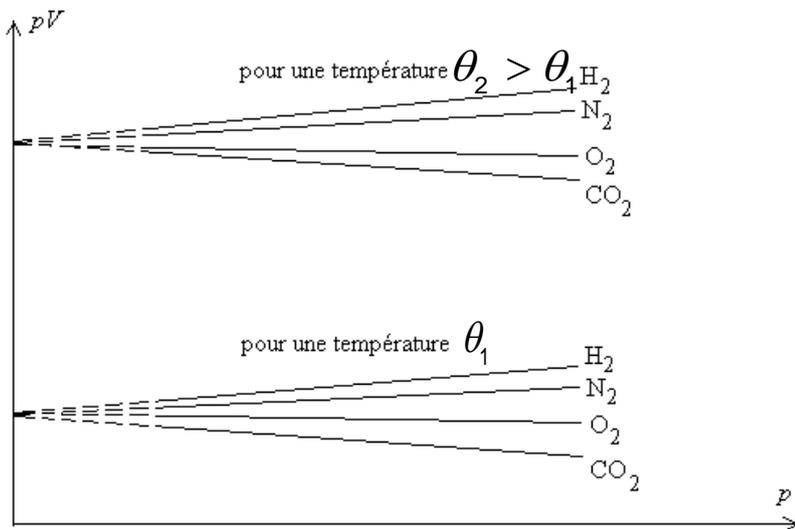
Dès le 17^e siècle, Mariotte en France et Boyle en Angleterre ont mené des expériences de **compressibilité isotherme**, en mesurant le volume V d'une quantité de gaz donnée, en fonction de la pression p , pour une "température" imposée.



Ils constatèrent qu'alors p varie (approx.) comme $1/V$; c'est la loi de Boyle-Mariotte.

Ces mesures ont été reprises aux 19^e et 20^e siècle avec une précision accrue, sur tous les gaz connus, dans des domaines de température et de pression plus étendus.

Les résultats sont présentés en **coordonnées d'Amagat**, c.-à-d. : **p en abscisse, pV en ordonnée**. Pour des masses bien choisies des différents gaz, et pour des pressions maximales de quelques bars, on obtient les courbes ci-après :



NB :

Les tirets signifient qu'on *extrapole* les résultats de mesure aux très faibles pressions pour obtenir une valeur de $\lim_{p \rightarrow 0} (p.V)$.

La "température" notée θ est à prendre au sens des § précédents, c'est-à-dire comme une température repérée sur une échelle quelconque.

On fait les constatations suivantes :

- lorsque la pression $p \rightarrow 0$, le produit $(p.V)$ tend vers une limite finie non nulle, ce qui montre que le volume tend vers l'infini ;
- $\lim_{p \rightarrow 0} (p.V)$ est une fonction strictement croissante de θ ;
- $\lim_{p \rightarrow 0} (p.V)$ est indépendante de la nature du gaz si le nombre de moles est le même : ainsi 2 g de H_2 , 28 g de N_2 , 32 g de O_2 ou 44 g de CO_2 donneront les courbes ci-dessus.

On peut résumer ces résultats sous la forme : $\lim_{p \rightarrow 0} (p.V) = n f(\theta)$ où n est le nombre de moles et $f(\theta)$ est une fonction strictement croissante, *indépendante du gaz considéré*.

4.5) Définition de la température absolue

On définit la température absolue T en utilisant comme grandeur thermométrique $\lim_{p \rightarrow 0} (p.V)$:

$$T = \frac{1}{nR} \lim_{p \rightarrow 0} (p.V)$$

T : température absolue (en kelvin, symbole K)
 p : pression (Pa), V : volume (m^3) ; n : nombre de moles (mol) ;
 pour un gaz quelconque R est la "constante des gaz parfait" : $R = 8,31448 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Cette définition présente l'avantage de ne pas dépendre du gaz étudié, et de n'exiger que le respect de la condition de faire tendre la pression vers 0.

La valeur de R est déterminée à partir d'un **point fixe de référence**, le point triple de l'eau, point pour lequel il y a équilibre des trois phases solide, liquide et gazeuse du corps pur H_2O ; en effet, lorsqu'un tel équilibre est réalisé, la température en est fixée (voir cours ultérieur sur les changements d'états). La température absolue du point triple de l'eau est prise égale à $T_T = 273,16 \text{ K}$, ce qui conduit à calculer la valeur $R = 8,31448 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (approche indépendante de k_B et N_A).

NB : La valeur numérique $T_T = 273,16 \text{ K}$ a été choisie pour des raisons historiques, de telle sorte la température absolue soit reliée à l'échelle Celsius par une relation simple, tout en maintenant cent divisions entre les points fixes de l'échelle Celsius ($\theta = 0^\circ\text{C}$ et $\theta = 100^\circ\text{C}$) pour la fusion de la glace et la vaporisation de l'eau dans les conditions standards. On a ainsi :

$$T = \theta + 273,15$$

T : température absolue (en K) ; θ : sur échelle Celsius (en $^\circ\text{C}$).

4.6) Le « zéro absolu »

Toutes les grandeurs entrant dans la définition de T étant positives, il existe une température minimale $T = 0 \text{ K}$ (ou $\theta = -273,15^\circ\text{C}$), appelée le **zéro absolu**. Nous verrons dans le cours de thermodynamique statistique que cette situation correspond à un état pour lequel les atomes ou les molécules dont le système est constitué sont dans leur état fondamental, et n'ont pratiquement plus d'agitation thermique. C'est une limite asymptotique qu'il est impossible d'atteindre.

En pratique, on atteint aujourd'hui couramment $T \approx 0,2 \text{ K}$ en faisant évaporer de l'hélium préalablement liquéfié, mais une autre méthode (appelée « désaimantation adiabatique » et utilisant les propriétés magnétiques des corps) permet d'obtenir en laboratoire des températures encore plus basses, jusqu'à 10^{-6} K .

Pour aller plus près du zéro absolu, il faut « manipuler » un (très) petit nuage d'atomes (quelques milliers) que l'on ralentit jusqu'à presque les immobiliser, grâce à des lasers ou des champs magnétiques... le record actuel (2021) est de 38 pK , pendant deux secondes.

5^e partie : Le modèle macroscopique du gaz parfait

5.1) Définition du gaz parfait

Dans ce contexte, le **gaz parfait est un gaz qui aurait, à toute pression, le comportement qu'ont les gaz réels lorsque $p \rightarrow 0$.**

Un gaz parfait vérifierait donc à toute pression l'équation $pV = nRT$ qu'on appelle **équation d'état du gaz parfait** :

$pV = nRT$ pour un gaz parfait	T : température absolue (en K) ; p : pression (Pa), V : volume (m^3) ; n : nombre de moles (mol) ; $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
-----------------------------------	--

Dans le diagramme d'Amagat, les isothermes du gaz parfait sont des demi-droites horizontales. Ce diagramme est donc un outil commode pour comparer les gaz réels aux gaz parfaits.

On constate pour des pressions inférieures ou de l'ordre de 1 bar, l'écart relatif entre $p.V$ et $\lim_{p \rightarrow 0} (p.V)$ est pour la plupart des gaz connus inférieurs à 1%.

Le modèle du gaz parfait constitue donc, en première approximation, une description très acceptable des gaz réels, à condition que la pression ne dépasse pas quelques bars.

5.2) Propriétés des gaz parfaits

L'équation d'état du gaz parfait permet de fixer quelques ordres de grandeurs :

- le **volume molaire** V_{mol} est le volume d'une mole de gaz. Il ne dépend pas de la nature de celui-ci (dès lors qu'il est parfait), mais dépend de p et de T suivant l'expression :

$$V_{\text{mol}} = V/n = RT/p$$

ce qui traduit le caractère fortement **compressible** ($V = f(p)$) et **dilatable** ($V = f(T)$) du gaz.

Pour $p = 1,013 \text{ bar}$, on obtient $V_{\text{mol}} = 22,4 \text{ L mol}^{-1}$ pour $T = 273,15 \text{ K}$ ($= 0^\circ\text{C}$) et $24,5 \text{ L}$ à 25°C .

- la **masse volumique** μ dépend également de p et T ; comme $n = m/M$, on a :

$$\mu = pM/RT$$

de l'ordre du **kg/m³** pour les gaz usuels dans les conditions "habituelles".

- on utilise aussi fréquemment le **volume massique** :

$$v = V/m = 1/\mu = RT/pM.$$

qui est donc de l'ordre du m³/kg pour les gaz usuels dans les conditions "habituelles".

Il faut savoir *retrouver rapidement* toutes ces relations :

Gaz parfait :	Volume molaire :	Masse volumique :	Volume massique :
$pV = nRT \Rightarrow$	$V_{\text{mol}} = RT/p$	$\mu = pM/RT$	$v = RT/pM$

5.3) Mélanges idéaux de gaz parfaits

Les gaz sont miscibles entre eux : on parle de **mixage** pour l'action de mélanger et de **mélange gazeux** pour l'état obtenu, sous-entendu à *l'équilibre*, avec en particulier une température T unique.

La **pression partielle** p_i d'un gaz i dans un mélange à l'équilibre est la pression qu'il exercerait s'il était seul dans le volume offert : pour un gaz parfait, on a donc :

$$p_i = \frac{n_i RT}{V_{\text{total}}}.$$

Un mélange de gaz parfaits est idéal s'il suit la **loi de Dalton** : $p = \sum_{\text{gaz}} p_i$.

p est la pression mesurée avec un manomètre, appelée « pression totale ».

Cette situation est obtenue lorsque *les molécules des espèces mélangées n'interagissent pas entre elle*. Comme $p = n_{\text{total}} RT / V_{\text{total}}$, le mélange se comporte comme un gaz parfait avec :

$$n_{\text{total}} = \sum_{\text{gaz}} n_i.$$

On appelle **fraction molaire** x_i d'un constituant i dans un mélange le rapport de sa *quantité de matière* n_i sur la quantité de matière totale du mélange :

$$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}}. \text{ Pour un mélange idéal de gaz parfaits, on a donc aussi : } x_i = \frac{p_i}{p_{\text{total}}}.$$

Mélange idéal de gaz parfaits { n_i moles}, de pression p , volume V_{total} , température T		
Fractions molaires :	$x_i = \frac{n_i}{n_{\text{total}}}$	$n_{\text{total}} = \sum_{\text{gaz}} n_i$
Pressions partielles :	$p_i = \frac{n_i RT}{V_{\text{total}}} = x_i p$	$p = \sum_{\text{gaz}} p_i$

5.4) Gaz parfait associé à l'atmosphère

Le prototype du mélange idéal de gaz parfait est bien sûr l'air, composé approximativement de 78% de N₂, 21% de O₂, 1% de Ar, et de traces d'autres gaz ; retenir a minima : **80% N₂, 20% O₂**.

On calcule aisément la **masse molaire de l'air** :

$$M_{\text{air}} = 0,21.M_{\text{O}_2} + 0,78.M_{\text{N}_2} + 0,01.M_{\text{Ar}} = \mathbf{29 \text{ g mol}^{-1}}.$$

On définit la **densité d'un gaz par rapport à l'air** par la relation : $d = \mu_{\text{gaz}} / \mu_{\text{air}}$, les deux masses volumiques étant calculées dans les mêmes conditions de température et de pression.

On obtient immédiatement : $d = \mu_{\text{gaz}} / \mu_{\text{air}} = M_{\text{gaz}} / M_{\text{air}}$.

Rq : les gaz plus denses que l'air (comme CO₂, de masse molaire 0,029 kg.mol⁻¹) ont tendance à descendre, et inversement pour les gaz moins denses comme l'hélium par exemple.

Voir les drames entraînés par les purges de lacs chargés en CO₂ : lac Nyos par exemple.

https://fr.wikipedia.org/wiki/Catastrophe_du_lac_Nyos

5.5) Des gaz parfaits aux gaz réels

Les isothermes présentés ci-dessus pour définir la température absolue (coordonnées d'Amagat), ainsi que d'autres expériences (en particulier les détentes dites "de Joule") montrent des écarts entre les gaz réels et leur modèle parfait, *écarts qui s'amplifient lorsque la pression augmente*, ce qui donne des pistes pour chercher à améliorer le modèle (comme aurait dit Boris Vian).

(1) correction de volume

À T donnée, un gaz parfait aurait un volume nul pour une pression infinie. C'est irréaliste car les gaz réels sont composés de *molécules dotées d'un volume propre*. Ainsi, à haute pression, le volume minimal occupé par un gaz réel tend vers une *valeur caractéristique du volume occupé par les molécules du gaz* lorsqu'elles sont en contact les unes avec les autres. Cette limite est appelée **covolume** et c'est une grandeur extensive. En conséquence, la première correction de l'équation d'état est :

$$P(V - nb) = nRT, \text{ où } b \text{ est le covolume molaire et } V \text{ le volume libre.}$$

Remarquons qu'une estimation de b est donnée par le liquide correspondant. Ainsi pour l'eau : $b \approx V_{\text{mol}} = M_{\text{eau}} / \mu_{\text{eau}} = 0,018 \text{ kg mol}^{-1} / 10^3 \text{ kg m}^{-3} \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 / \text{mol}$, soit $\approx 20 \text{ mL/mol}$.

Cette valeur dépend de la taille des molécules concernées, mais reste dans un rapport $b/V_{\text{mol}} \approx 10^{-3}$ par comparaison au volume molaire d'un gaz dans les conditions ambiantes, soit environ 25 L.

(2) correction de pression

D'autre part, les *forces attractives entre les molécules* font que *la pression d'un gaz réel est inférieure* à la pression d'un gaz idéal (les chocs sont moins violents...). Il n'est pas facile de modéliser ces interactions et de relier les modèles aux comportements observés, ce qui explique le prix Nobel attribué au néerlandais Van der Waals en 1910 pour sa modélisation des interactions à courte distance dans les liquides et les gaz (cf. cours de chimie sur les liaisons faibles).

Dans le cadre du modèle de Van der Waals, l'équation d'état obtenue est :

$$\begin{array}{ll} \text{pour une mole :} & \text{pour } n \text{ moles :} \\ \left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT & \left(P + n^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \end{array}$$

NB : on passe de la première équation à la seconde en remplaçant V par (V/n) , question classique !

Il y a d'autres modèles, *qui ont en commun de coïncider avec le GP aux faibles pressions*.

6^e partie : Forces de pression et équilibre des systèmes

6.1) Théorème d'Archimède

Soit un objet \mathcal{S} de volume V_{objet} de surface-frontière Σ , entièrement immergé dans un fluide au repos. On appelle V_{objet} le « volume déplacé » de fluide. On appelle **poussée d'Archimède**, notée A , la résultante des forces pressantes exercées sur \mathcal{S} .

Il est possible d'exprimer A par un calcul intégral :

$$A = - \iint_{\Sigma} p \cdot dS \cdot \mathbf{u} \text{ (intégrale double vectorielle)}$$

Mais il est plus simple de « remplacer par la pensée » \mathcal{S} par le même volume V_{objet} de fluide, en conservant la même surface Σ . Le nouveau système \mathcal{S}' ainsi

obtenu est alors à l'équilibre (alors que \mathcal{S} ne l'était pas forcément), et comme A ne dépend que de Σ , \mathcal{S}' est soumis à la même poussée d'Archimède que \mathcal{S} (mais les poids sont indépendants). On a donc : $A + \langle \mu_{\text{fluide}} \rangle \mathbf{g} = \mathbf{0}$ (avec $\langle \mu_{\text{fluide}} \rangle$ la masse volumique moyenne du fluide).

En général, le fluide est homogène, au moins de manière approchée, et on obtient :

$$A = - \mu_{\text{fluide}} \cdot V_{\text{objet}} \mathbf{g}$$

A est la poussée d'Archimède, résultante des forces pressantes exercées sur un corps entièrement immergé dans le fluide,

μ_{fluide} : masse volumique moyenne du fluide,

V_{objet} : volume déplacé (de l'objet immergé).

On peut considérer que le **point d'application** de cette poussée est le **centre d'inertie du fluide déplacé** ; on l'appelle **centre de poussée**.

Conséquences :

- si $\mu_{\text{objet}} > \mu_{\text{fluide}}$, le poids $\mu_{\text{objet}} V_{\text{dép}} \mathbf{g}$ de \mathcal{S} est supérieur à la poussée d'Archimède, et en l'absence d'autres forces, le corps s'enfonce dans le fluide ;

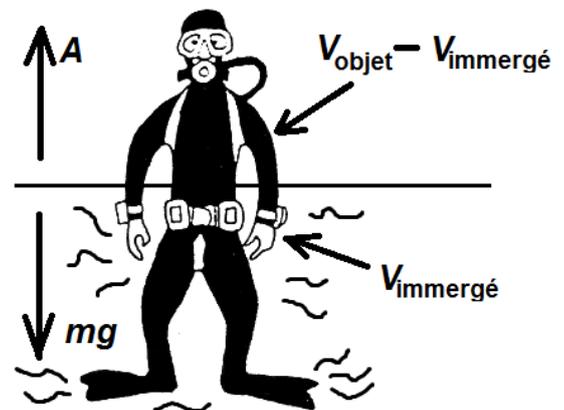
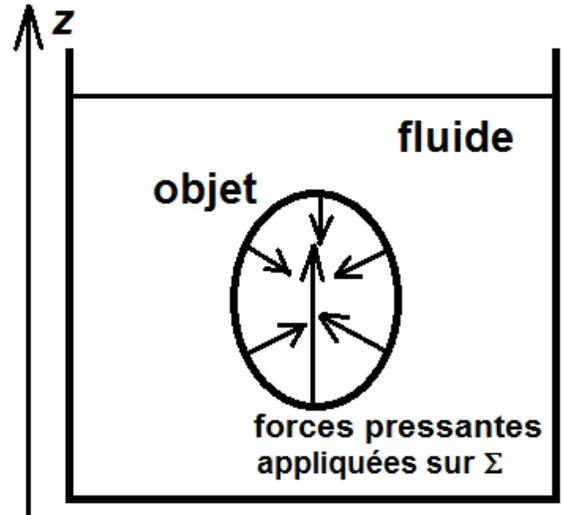
- si $\mu_{\text{corps}} < \mu_{\text{fluide}}$, le poids de \mathcal{S} est inférieur, et le corps monte dans le fluide ;

- si le corps est immergé dans deux fluides, le calcul de $\langle \mu_{\text{fluide}} \rangle$ montre que :

$$A = - \mu_{\text{fluide}} V_{\text{immergé}} \mathbf{g} - \mu_{\text{air}} (V_{\text{objet}} - V_{\text{immergé}}) \mathbf{g}.$$

L'équilibre entre A et le poids du corps permet de déterminer quelle portion de celui-ci est immergée (d'autant plus facilement que μ_{air} est souvent négligeable devant μ_{fluide} , ce qui entraîne alors, pour des volumes immergé et émergé comparables : $0 = m\mathbf{g} + A \approx (m - \mu_{\text{fluide}} V_{\text{immergé}}) \mathbf{g}$).

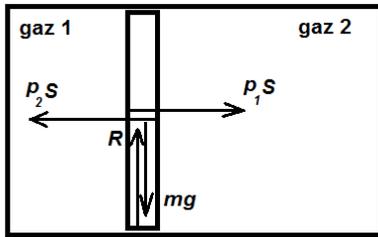
Application : volumes émergé et immergé d'un iceberg ?



6.2) Équilibre mécanique d'un piston séparant deux fluides

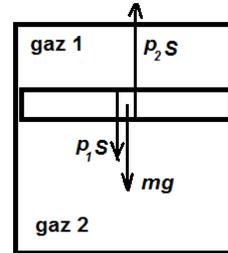
Cette situation est fréquemment rencontrée, par exemple sous la forme de deux compartiments remplis de gaz, séparés par un piston de masse m et de section S mobile sans frottement :

Piston vertical, mobile horizontalement :



Les forces exercées sur le piston sont mg et R qui se compensent, ainsi que les forces pressantes $p_1 S \mathbf{u}_x - p_2 S \mathbf{u}_x = 0$, donc ici $p_2 = p_1$.

Piston horizontal, mobile verticalement :



Les forces exercées sur le piston sont ici :

$$mg - p_1.S.u_z + p_2.S.u_z = 0,$$

$$\text{donc ici } p_2 = p_1 + mg/S.$$

Rq : il faudrait 1kg/cm^2 pour que mg/S représente une pression de 1 bar ; le poids surfacique du piston est souvent nettement inférieur à cette valeur, ce qui explique qu'en pratique la masse des pistons soit souvent négligée dans les calculs de pression.

NB : l'un des compartiments pourra être l'atmosphère, qui de par son étendue *garde une pression constante quand le piston se déplace*.

Elle agit alors comme une **source de pression** (ou un "pressostat", mais le terme est plutôt utilisé dans des domaines technologiques).

6.3) Équilibre entre deux fluides non miscibles :

Soit deux *fluides non miscibles au repos, formant deux phases homogènes distinctes*, dans un référentiel galiléen ; ces deux systèmes ont en commun une surface-frontière qui joue le rôle de piston, car en imaginant à la surface de séparation une fine membrane déformable, l'équilibre de celle-ci implique l'égalité des pressions de part et d'autre : c'est la condition d'équilibre mécanique à la surface de contact entre deux fluides : il y a donc **continuité de la pression au changement de fluide**.

Si le poids est seul en cause, la pression ne dépend que de l'altitude z , donc **la frontière est horizontale**, la phase de masse volumique la plus faible se trouvant bien sûr au-dessus de l'autre.

Exemple fondamental : la surface de l'eau liquide, au repos, en contact avec l'atmosphère, est localement horizontale, et immédiatement sous la surface la pression de l'eau est égale à la pression atmosphérique (proche de 1 bar au niveau de la mer).



Fig. de gauche : "principe" des *vases communicants*.

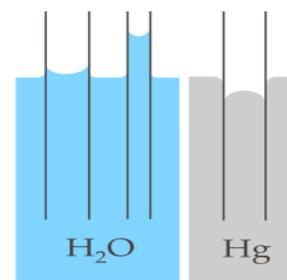


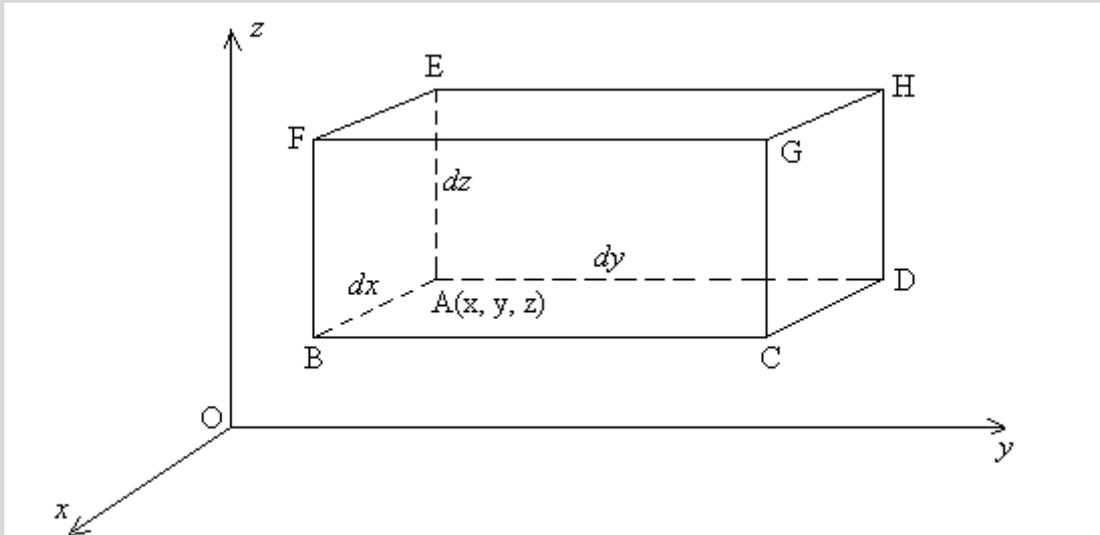
Fig. de droite : *capillarité*.

Rq : les *interactions moléculaires attractives entre liquide et paroi* déforment nettement les surfaces libres dans les tubes de faible diamètre, c'est la **capillarité**.

6.4) Condition locale d'équilibre d'un fluide dans le champ de pesanteur

La situation la plus simple est celle d'un fluide soumis à son seul poids, dans un référentiel galiléen. Soit une portion mésoscopique \mathcal{V} d'un fluide au repos, de volume $d\tau$ (infinitement petit du point de vue macroscopique de l'observateur). Le système \mathcal{V} est donc soumis à son poids et à la résultante des forces pressantes, et puisqu'il y a équilibre la somme de ces forces s'annulent.

Pour expliciter cette condition, considérons un parallélépipède rectangle de dimensions dx , dy et dz à partir du point A de coordonnées x , y et z (donc de volume $d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$) :



Soit $\langle x \rangle$ la valeur moyenne de x sur une face du parallélépipède non perpendiculaire à Ox ; de même pour $\langle y \rangle$ (face non \perp à Oy) et $\langle z \rangle$ (face non \perp à Oz).

Alors, sur la surface rectangulaire ABFE, la pression est $p(\langle x \rangle, y, \langle z \rangle)$, et sur la surface rectangulaire DCGH, la pression est $p(\langle x \rangle, y+dy, \langle z \rangle)$. Il en est de même sur les autres faces du parallélépipède rectangle en permutant les coordonnées. Le poids de \mathcal{V} est $\mu(A) \cdot d\tau \cdot g$ avec $\mu(A)$, la masse volumique au point A.

En projetant le théorème du centre d'inertie sur les trois axes ; on obtient :

- suivant x :
$$p(x, \langle y \rangle, \langle z \rangle) \cdot dy \cdot dz - p(x+dx, \langle y \rangle, \langle z \rangle) \cdot dy \cdot dz = 0$$

$$\Rightarrow -\frac{\partial p}{\partial x} dx \cdot dy \cdot dz = 0 \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \Rightarrow p \text{ indépendante de } x ;$$

- suivant y :
$$p(\langle x \rangle, y, \langle z \rangle) \cdot dx \cdot dz - p(\langle x \rangle, y+dy, \langle z \rangle) \cdot dx \cdot dz = 0$$

$$\Rightarrow -\frac{\partial p}{\partial y} dx \cdot dy \cdot dz = 0 \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial y} = 0 \Rightarrow p \text{ indépendante de } y ;$$

- suivant z :
$$p(\langle x \rangle, \langle y \rangle, z) \cdot dx \cdot dy - p(\langle x \rangle, \langle y \rangle, z+dz) \cdot dx \cdot dy - \mu \cdot g \cdot dx \cdot dy \cdot dz = 0$$

$$\Rightarrow -\frac{\partial p}{\partial z} dx \cdot dy \cdot dz - \mu \cdot g \cdot dx \cdot dy \cdot dz = 0 \Rightarrow \frac{dp}{dz} = -\mu \cdot g$$

C'est la **relation locale de la statique des fluides**, dite aussi **loi de l'hydrostatique** :

p ne dépend que de z

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

p est la pression, ($\text{Pa} = \text{kg m}^{-2} = \text{J m}^{-3}$)

μ est la masse volumique du fluide (kg m^{-3})

z est la **verticale ascendante** (m).

☛ Le signe change si l'axe est descendant ; vérifier que le bon sens est satisfait !

- ☛ Comme $p = p(z)$ seulement, les *plans horizontaux* sont des **surfaces isobares** du fluide.
- ☛ Le gradient de pression est une réaction, ici au poids du fluide supporté à une altitude donnée ; mais par le biais de l'agitation thermique microscopique des particules, la pression s'exerce sur une surface quelle que soit son orientation.

Ordres de grandeur :

- **dans les liquides**, μ est de l'ordre de 10^3 kg m^{-3} , donc $dp/dz \approx -10^4 \text{ Pa m}^{-1} = -0,1 \text{ bar m}^{-1}$.

Ceci entraîne que la pression évolue significativement avec la profondeur ; par exemple, en plongée sous-marine, la pression subie augmente de 1 bar tous les 10 m.

- **dans les gaz**, dans les conditions "habituelles", μ est de l'ordre de 1 kg m^{-3} , donc :

$dp/dz \approx -10 \text{ Pa m}^{-1} = -10^{-4} \text{ bar m}^{-1}$: la pression évolue très peu à l'échelle du laboratoire.

Pour des hauteurs "faibles" (jusqu'à quelques 10 m), la pression d'un gaz est uniforme.

NB : ne pas confondre **densité d** et **masse volumique μ** . La densité, rapport de deux masses volumiques, est une grandeur relative sans dimension :

- densité d'un solide ou liquide : $d = \mu(\text{corps}) / \mu(\text{eau})$ où $\mu(\text{eau}) \approx 10^3 \text{ kg m}^{-3}$; pour les solides les plus denses (l'or, le platine...), $d_{max} \approx 20$.

Rq : il faut préciser la température de travail l'eau car les corps sont dilatables ; on donne souvent la densité à 4°C où se situe le maximum de masse volumique de l'eau sous 1 bar.

- densité d'un gaz : $d = \mu(\text{gaz}) / \mu(\text{air})$ dans les mêmes conditions de T et de p ; le modèle des gaz parfaits donne alors $d = M(\text{gaz}) / M(\text{air})$, avec $M(\text{air}) \approx 29 \text{ g mol}^{-1}$.

6.5 Évolution de la pression dans un fluide incompressible (un liquide)

☞ Ne pas confondre :

- **compressibilité** : variabilité du volume d'un corps en fonction de la pression subie ;
- **dilatabilité** : variabilité du volume d'un corps en fonction de la température.

Les gaz sont fortement compressibles et dilatables.

Les liquides et les solides sont très faiblement compressibles (surtout les solides), et plus ou moins dilatables (cf. bouteille au congélateur !).

Exemple : un rail de 30 m de long, de température -20°C en hiver et 40°C en été, s'allonge d'environ 22 mm, entre les deux saisons, ce qui impose de prévoir un jeu suffisant entre les rails aboutés.

Il est intéressant d'interpréter la dilatation par la dissymétrie des potentiels d'interaction entre entités microscopique, qui entraîne une augmentation de la distance moyenne entre entités lorsque l'énergie disponible augmente (cf. cours et exercices de mécanique).

À titre culturel, on pourra lire :

<https://planet-terre.ens-lyon.fr/ressource/montee-mer.xml>

https://fr.wikipedia.org/wiki/Dilatation_thermique

mais les coefficients thermoélastiques ne sont pas au programme.

Soit un liquide de température homogène, dans l'approximation incompressible : sa masse volumique μ est alors uniforme. Avec $|\Delta z| \ll R_T$ de sorte que g est également uniforme, on a :

$$\frac{dp}{dz} = -\mu g \Rightarrow p(z) = p(z_0) - \mu g(z - z_0).$$

Ce qui peut aussi se retenir sous la forme suivante : entre deux altitudes séparées de $h > 0$ dans le fluide incompressible de masse volumique μ , la différence de pression est :

$$p_{bas} = p_{haut} + \mu g h.$$

Cette relation explique qu'on puisse mesurer la pression par une hauteur de liquide, comme dans les baromètres à colonne de mercure.

Principe du tube de Torricelli (1608-1647)

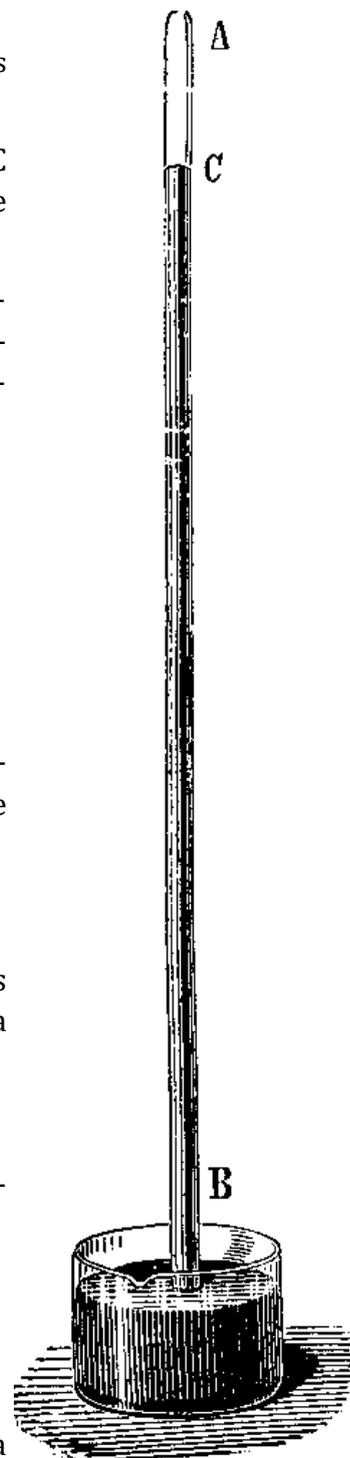
La partie AC du tube étant vide, en bas du tube on a : $P_B = \mu g BC$.

Par ailleurs, le mercure communiquant entre le tube et le récipient, P_B est la même que celle de la surface libre de même altitude, soit la pression atmosphérique P_{atm} .

Ainsi la hauteur de mercure dans le tube indique-t-elle la pression atmosphérique : $P_{atm} = \mu g BC$.

Comme la densité du mercure vaut 13,6 : **$BC \approx 76 \text{ cm}$ pour $1,013 \text{ bar}$ de pression.**

Avec de l'eau le principe est évidemment de même, mais il faudrait un tube de plus de dix mètres !



6.6) Évolution de la pression dans un gaz parfait

Équation locale

Soit un gaz parfait, dans un domaine d'altitude tel que $|\Delta z| \ll R_T$ de sorte que g soit uniforme. Il faut tenir compte de la compressibilité du gaz par l'intermédiaire de sa **masse volumique**

$$\mu = pM/RT$$

qu'il faut introduire dans l'équation d'équilibre local :

$$\frac{dp}{dz} = -\mu g = -\frac{p(z)M}{RT(z)}g \Leftrightarrow \frac{dp/dz}{p(z)} = -\frac{Mg}{RT(z)}$$

Telle quelle, cette équation réunit deux fonctions inconnues et ne peut donc être résolue de manière générale, *il faut fixer un modèle de température.*

Les deux modèles utiles sont :

- température uniforme, pour les faibles étendues, ou la stratosphère de 10 à 20 km d'altitude ;
- gradient de température constant : $\frac{dT}{dz} = -a$; c'est le cas de la troposphère, étant négligées les variations locales, avec $a \approx 6 \text{ }^\circ\text{C/km}$ (ou 6 K/km).

Équilibre isotherme

Ce modèle est adapté lorsque l'énergie thermique est uniformément répartie dans le gaz.

L'équation différentielle de l'équilibre s'écrit pour T et g uniformes :

$$\frac{dp}{dz} = -\mu g = -\frac{pMg}{RT} \text{ (avec Oz vertical ascendant),}$$

et se résout comme suit : $\frac{dp}{p} = -\frac{Mg}{RT} dz \Rightarrow \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{Mg}{RT} z.$

D'où le résultat suivant (à retrouver) :

$$\text{Dans un volume de gaz isotherme : } p(z) = p_0 e^{-z/H} \text{ avec } H = \frac{RT}{MG} \approx 9 \text{ km.}$$

H est la hauteur caractéristique des variations de pression :

- pour des dénivellations ne dépassant pas quelques mètres ou dizaines de mètres, la pression est pratiquement uniforme dans le gaz ;
- pour une augmentation d'altitude de 1 km, la diminution de pression relative est de $\approx 10\%$.

Équilibre adiabatique \rightarrow à gradient de température uniforme

Ce modèle suppose au contraire qu'il n'y a pas d'échanges d'énergie thermique au sein du gaz.

Il conduit à résoudre (cf. TD) :

$$\frac{dp/dz}{p(z)} = -\frac{Mg}{RT_0} \frac{1}{1 - az}$$

Pression dans l'atmosphère terrestre

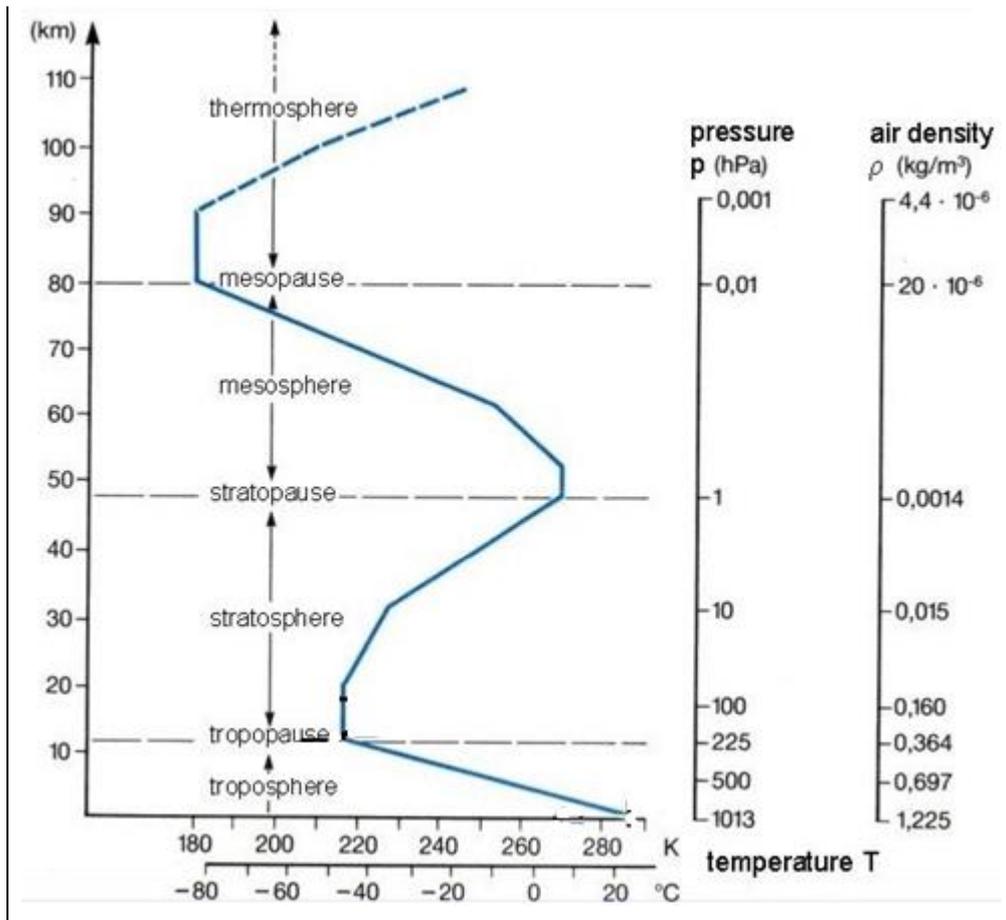
Les mesures de la pression atmosphérique se sont d'abord déroulées au sol, puis au sommet des montagnes, puis dans des *ballons-sondes* allant à très haute altitude, permettant de découvrir l'existence de la stratosphère en 1899, puis enfin depuis des engins spatiaux jusqu'aux limites de l'atmosphère (au-delà de 100 km). La courbe ci-dessous donne le résultat de ces mesures.

Elles montrent que l'atmosphère n'est pas isotherme à grande échelle, donc la loi $\rho(z) = \rho_0 \exp\left(-\frac{z}{H}\right)$ ne peut servir que dans des domaines restreints.

La linéarisation du profil de température permet d'utiliser l'intégration évoquée ci-dessus dans les différentes parties qui apparaissent.

NB : entre le sol et environ 10 km, la plus basse couche, la *troposphère* (couche "changeante" selon son étymologie), est à **gradient de température uniforme**, ce qui rend facile le calcul de $p(z)$ (cf. TD).

On peut retenir que la *pression au niveau du sol est divisée par deux à une altitude de l'ordre de 5 000 m*, qui correspond à peu près à la limite de la présence humaine permanente.



<https://www.youtube.com/watch?v=vu-6wWvUyIw> (ballon avec caméra, jsq env. 30 km)

1.1) Distances inter-atomiques dans quelques systèmes (cf. p3)

En considérant que les molécules occuperaient le même volume si elles étaient empilées régulièrement dans les trois directions de l'espace, avec une distance d_v entre voisines, on obtient :

$$d_v \approx \sqrt[3]{\frac{M}{N_A \mu}} \approx 0,31 \text{ nm dans H}_2\text{O (liquide).}$$

Reprenons maintenant ce calcul, dans l'air (gaz parfait, $M = 0,029 \text{ kg mol}^{-1}$), dans des conditions de température et de pression habituelles ($T = 300 \text{ K}$ et $p = 10^5 \text{ Pa}$) :

$$\mu = \frac{pM}{R.T} \Rightarrow d_v \approx \sqrt[3]{\frac{M}{N_A \mu}} \approx \sqrt[3]{\frac{R.T}{N_A p}} \approx 3,5 \text{ nm.}$$

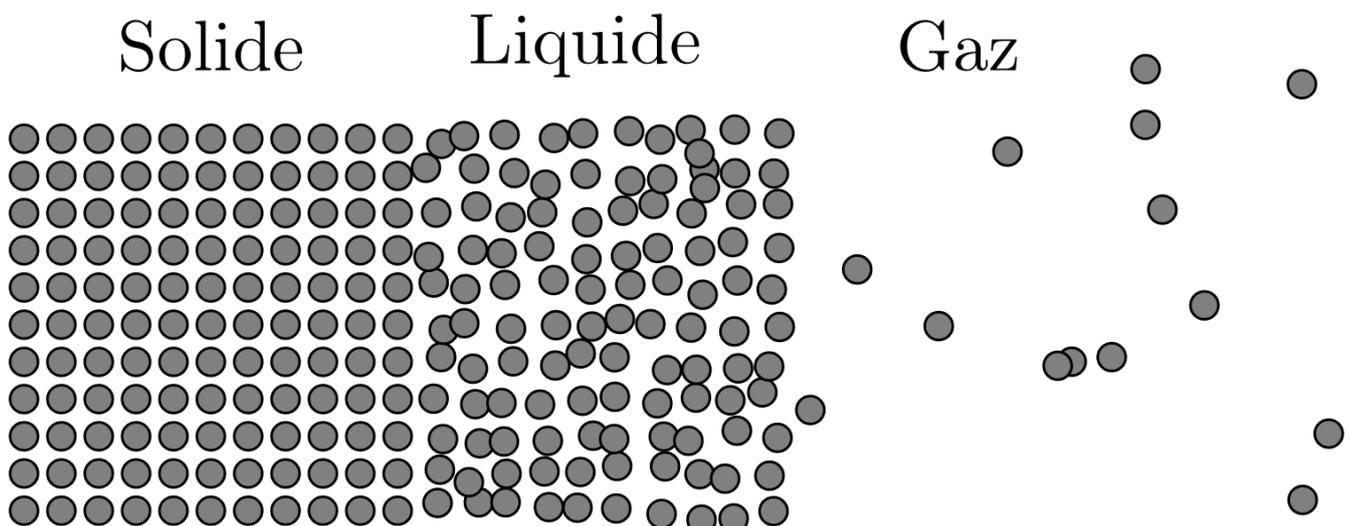
- dans le cas du liquide, les distances intermoléculaires sont proches de la taille caractéristique de chaque molécule. On parle de **phase condensée**, et le calcul valide l'hypothèse du § précédent qui décrivait cet état de la matière condensée comme celui dans lequel les atomes « se touchent ».

- dans le second cas, la taille caractéristique de chaque molécule est environ dix fois plus petite que les distances intermoléculaires, ce qui signifie que le volume propre de chaque molécule est 10^3 fois plus petit que le volume constitué de « vide » entre les molécules : **phase diluée**.

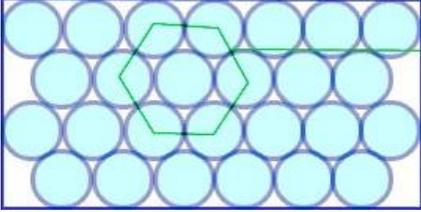
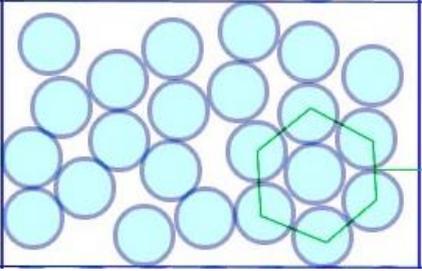
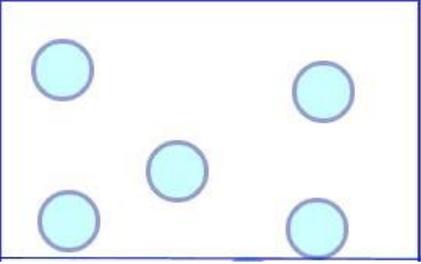
1.2) Différents états de la matière

Un tel calcul ne distingue pas les solides des liquides, car les distances sont du même ordre.

Solides et liquides diffèrent par *leurs propriétés dynamiques* : comme les liquides « s'écoulent » facilement, nous sommes amenés à considérer que les liaisons intermoléculaires y sont plus faibles, permettant aux molécules de se déplacer facilement les unes par rapport aux autres. En revanche, comme les solides sont peu déformables, on considère que les liaisons intermoléculaires y sont plus importantes, et que les molécules (ou les atomes ou les ions) qui le constituent restent dans des positions fixes (en moyenne) les unes par rapport aux autres.



Toutes ces considérations permettent de classer les systèmes :

solide	liquide	gaz
 <p>entités fixes les uns par rapport aux autres, ordre à grande distance (solides cristallins)</p>	 <p>ordre à courte distance, mobilité des entités</p>	 <p>désordonné et sans contact</p>
<p>matière condensée : molécules ou atomes sont proches les uns des autres</p>		<p>matière diluée : molécules ou atomes éloignés les uns des autres</p>
<p>conséquence macroscopique : peu dilatable, très peu compressible</p>		<p>conséquence : très dilatable et compressible</p>
<p>indéformable : molécules ou atomes sont fortement liés les uns aux autres</p>	<p>fluide : molécules ou atomes sont faiblement liés les uns aux autres</p>	
<p>conséquence : volume et forme propre</p>	<p>conséquence macroscopique : pas de forme propre, écoulement facile</p>	

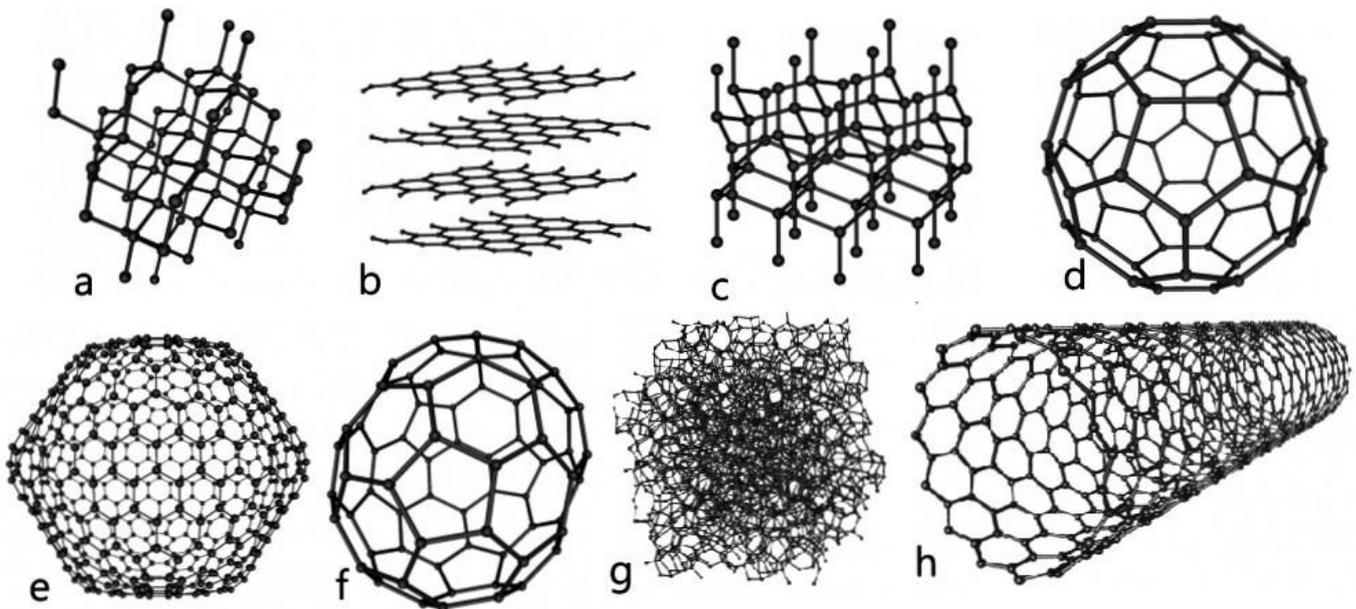
- La réalité est plus complexe et plus riche que ce qui est présenté. Citons quelques exemples :
- dans les solides, les atomes n'occupent les uns par rapport aux autres des positions figées qu'en *moyenne* : l'agitation thermique entraîne des vibrations des atomes autour de leur position moyenne, mais aussi des permutations de leurs positions ;
 - certains solides sont formés d'un empilement régulier de motifs : les **solides cristallins** ; mais d'autres présentent à l'échelle microscopique, une structure dans laquelle les positions respectives des atomes sont peu corrélées, ce qui fait que la structure ressemble à celle d'un liquide figé : ce sont les **verres**. Il y a aussi des **quasi-cristaux**...
 - toutes les situations *intermédiaires* existent entre solides et liquides : liquides très visqueux, matériaux qualifiés de « **matière molle** », la matière vivante...
 - lorsque l'on comprime fortement les gaz, leur état peut, dans certains cas, se rapprocher *continûment* de celui des liquides ; ce phénomène sera étudié plus en détails (cf. p33) ;
 - enfin, dans des conditions (de pression, de température) extrêmes, ou suivant les conditions de fabrications, il existe des états de la matière qui ne rentrent pas dans les catégories précédentes : plasmas, nanostructures, structures bidimensionnelles ou unidimensionnelles...

1.3) Définitions

Un corps pur (une seule espèce chimique) peut se trouver dans différents **états physiques**, à commencer par les trois états usuels *solide, liquide, gaz*.

On appelle **phase** toute partie d'un système qui est homogène (donc dans un état physique bien déterminé) : un glaçon flottant dans un verre d'eau constitue une phase solide dans une phase liquide ; en chimie, lorsque deux liquides ne sont pas miscibles, ils occupent des phases différentes (phase organique et phase aqueuse, la plus légère étant au-dessus, à cause de la poussée d'Archimède) ; un précipité forme une phase solide dans une phase aqueuse ; lorsque l'on « mélange » deux solides, ils peuvent également se présenter dans des phases différentes (mélange de calcaire et d'argile constituant le ciment), mais ils peuvent aussi se présenter dans la même phase (c'est le cas des alliages).

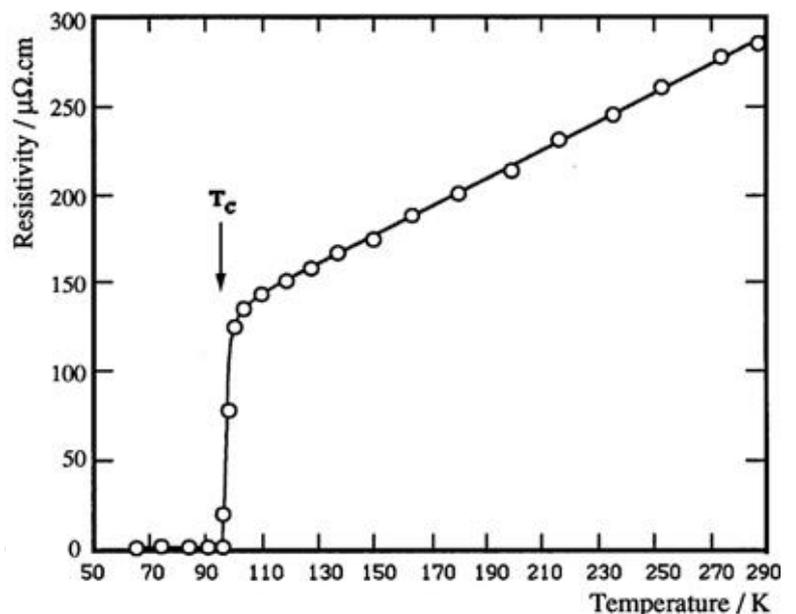
Il est à noter que l'état solide recouvre souvent des **variétés allotropiques** différentes, (du grec *allos* : autre et *tropos* matière), c'est-à-dire avoir des réseaux cristallins ou des structures moléculaires différentes suivant les conditions de température, de pression ; c'est le cas du fer (Fe α ou γ), de la glace (voir plus loin), ou encore du carbone : on connaît bien le graphite et le diamant, mais les figures ci-dessous font apparaître d'autres formes.



∴ Variétés allotropiques du carbone : (a) diamant (structure en tétraèdres), (b) graphite (empilement de structures planes hexagonales), (c) lonsdaléite (forme hexagonale), (d) fullerène C₆₀, (e) fullerène C₅₄₀, (f) fullerène C₇₀, (g) carbone amorphe, (h) nanotube de carbone mono-paroi.

∴ - certains matériaux présentent des propriétés magnétiques particulières (suivant la température ou le champ magnétique) et on parle également d'états physiques différents (état « ferromagnétique » ou « paramagnétique » des aimants) ;

∴ - il en est de même des propriétés relatives à la conduction électrique (on parle d'états « supraconducteur », « conducteur » ou « isolant » de certains matériaux) ; c'est ainsi que la figure ci-contre montre l'évolution de la résistivité avec la température, et fait apparaître une **tem-**



température critique T_c , en dessous de laquelle le matériau n'oppose plus aucune résistance au passage du courant électrique et devient **supraconducteur**.

- en dessous d'une température (appelée également température critique) $T_c = 2,1$ K, l'hélium liquide passe d'un état fluide à un nouvel état, dans lequel il s'écoule sans viscosité, traverse les capillaires, et peut même remonter le long des parois du récipient qui le contient pour en sortir : ce nouvel état est qualifié de **superfluide**.

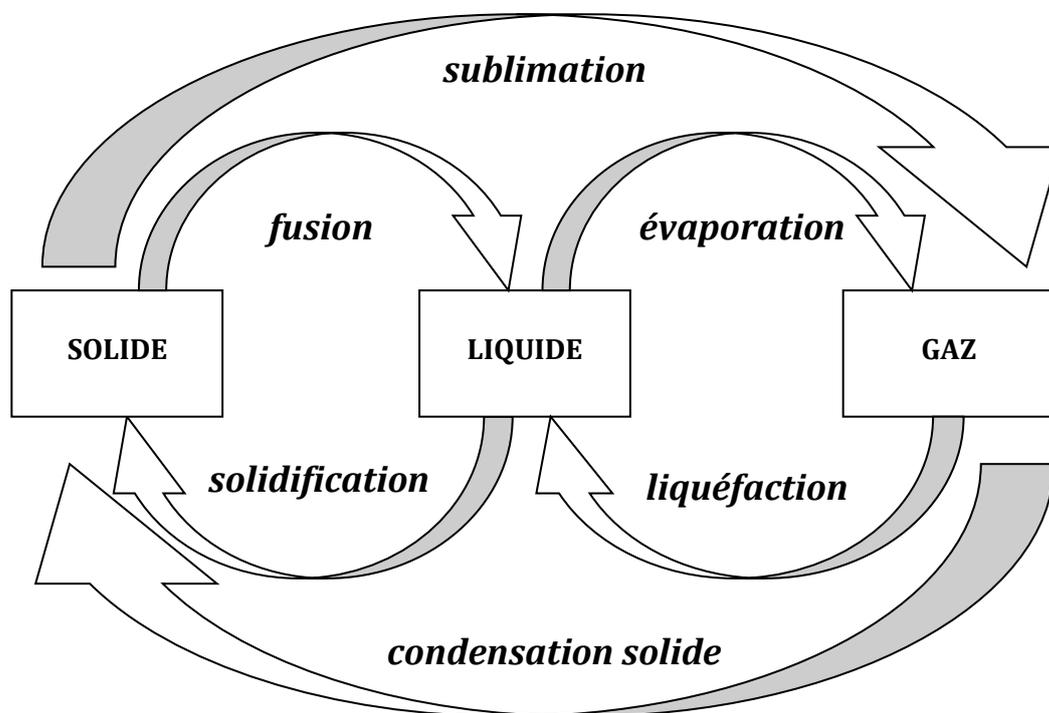
De façon générale, on appelle **changement d'état**, ou **changement de phase**, ou encore **transition de phase**, le passage d'une substance d'une phase à une autre : situation où un glaçon fond dans l'eau, où un matériau conducteur devient supraconducteur...

On distingue deux types de transitions :

- celles pour lesquelles, au **point de changement de phase**, les deux phases sont observables en présence l'une de l'autre, en équilibre, la matière passant éventuellement de l'une à l'autre ; ce sont les **transitions du premier type**, dont font partie les transitions « usuelles » entre solide, liquide et gaz, que nous étudions dans la suite ;

- celles pour lesquelles l'ensemble du matériau passe continûment d'une phase à l'autre, sans que les deux phases soient jamais en présence l'une de l'autre ; elles concernent la majorité des transitions magnétiques, des transitions vers l'état superfluide ou supraconducteur ; on les qualifie de **transitions du second type**.

1.4) Dénominations des changements de phase usuels



Ces définitions ne préjugent pas des moyens par lesquels se réalisent les changements d'état : par exemple, chauffer jusqu'à l'ébullition est un procédé d'évaporation parmi d'autres.

On utilise également les termes suivants :

vaporisation	évaporation provoquée par chauffage (sèche-linge...).
ébullition	état d'un liquide porté à sa température d'équilibre avec sa vapeur (voir plus loin) ; des bulles de gaz se forment et viennent éclater à sa surface.
condensation	liquéfaction d'un gaz en gouttelettes, par diminution de pression ou refroidissement (brouillard, rosée...).
congélation	passage d'une substance à l'état solide par l'action du froid.
déshydratation, dessiccation	évaporation de l'eau contenue dans une substance.
lyophilisation	déshydratation des substances congelées par sublimation.

Rqs :

L'emploi dans le langage courant de « vaporiser » signifiant « projeter en fines gouttelettes » est impropre devant le sens physique du terme, puisque les gouttelettes sont toujours liquides !

Les termes « liquéfaction » et « liquéfier » sont ambigus : dans la langue française non spécialisée, ils désignent de façon générale l'obtention de l'état liquide. Dans le cadre de la description précise des changements d'état, ils désignent de façon restrictive le passage de l'état gazeux à l'état liquide.

2^e partie : Diagramme P(T)

2.1) Diagramme des phases P(T) d'un corps pur

La **variance** est le nombre de paramètres d'états intensifs nécessaires à la connaissance complète du système. Nous constatons que la variance vaut 1 lorsqu'un corps pur se présente sous deux phases en équilibre. Par exemple, pour un glaçon en équilibre dans l'eau liquide sous $P = 1$ bar, la température est *toujours* 0°C. Si l'on change la pression, cette température change. On dit que le système est **monovariant** : on peut choisir la valeur de p , mais pas celle de T (ou inversement).

Les états sont représentés dans un **diagramme d'état** ou **diagramme des phases $P = f(T)$** :

- lorsque le système présente *deux phases en équilibre*, il est *monovariant*, et les deux variables sont liées (un seul choix) : le système se trouve représenté *sur une courbe* de changement d'état ;

- lorsque le système se présente sous *une seule phase*, il est *divariant* (deux choix) : on se trouve *dans une zone* du diagramme.

La forme la plus fréquente d'un diagramme d'état, à retenir, est figurée ci-contre.

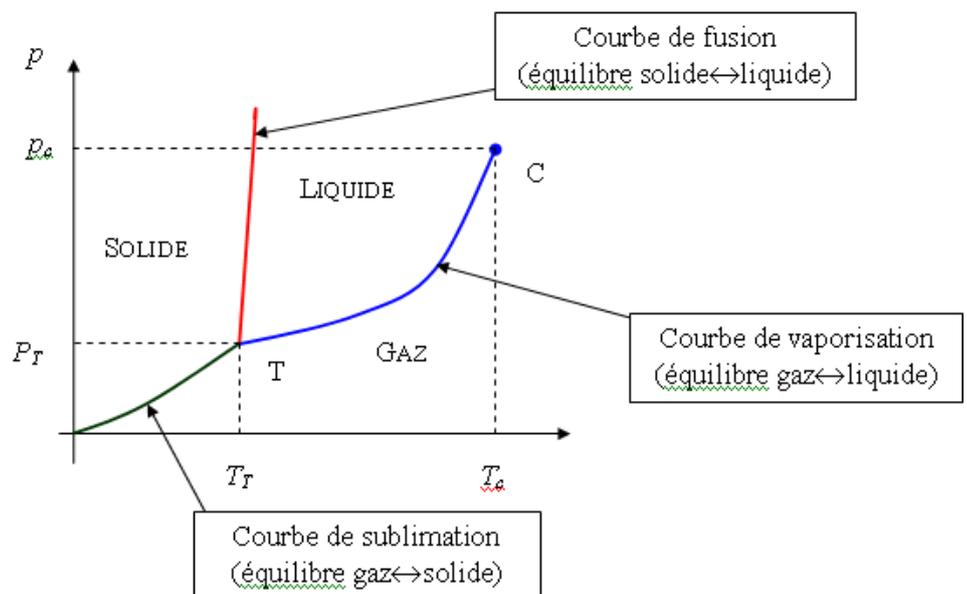


Diagramme d'état : forme courante avec une pente positive de la courbe de fusion.

- le **point triple** noté T correspond au point unique de variance nulle pour lequel coexistent les trois états solide-liquide-gaz ; c'est ce que l'on appelle en thermodynamique un « **point fixe** », car il permet de repérer de manière unique une situation donnée : on utilise le point triple de l'eau, à $T_T = 273,16$ K pour définir la température absolue (voir cours correspondant) ;

- à partir du **point critique**, il n'y a plus de distinction entre l'état liquide et l'état gazeux, dont les paramètres ont la même valeur (la masse volumique, indice de réfraction...) ; la courbe de fusion s'arrête et on peut donc passer continûment de l'état liquide à l'état gazeux en contournant ce point ; cela ne doit pas nous étonner outre mesure puisque nous savons que rien ne distingue la structure du gaz de celle du liquide, si ce n'est une différence de densité ; il n'est donc pas étonnant que pour des pressions élevées (pour lesquelles le gaz s'est considérablement comprimé, et le liquide beaucoup moins), les deux états ne fassent plus qu'un.

illustration avec CO2 : <https://www.youtube.com/watch?v=zu-S1GxmkCo>

2.2) Diagramme d'état de l'eau

Le diagramme d'état pour les pressions élevées fait apparaître l'allotropie de la glace :

Les flocons de neige sont une forme de glace hexagonale :

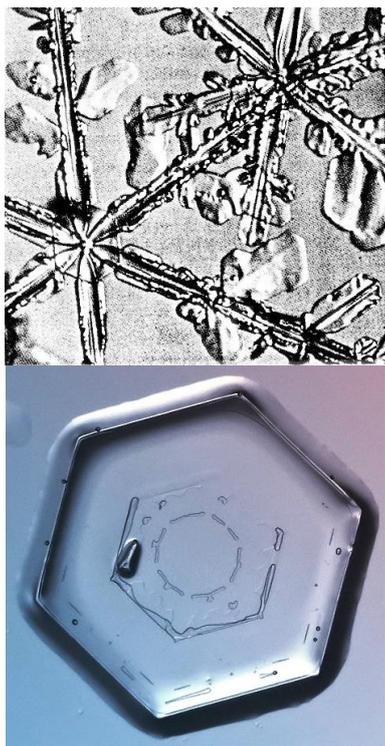
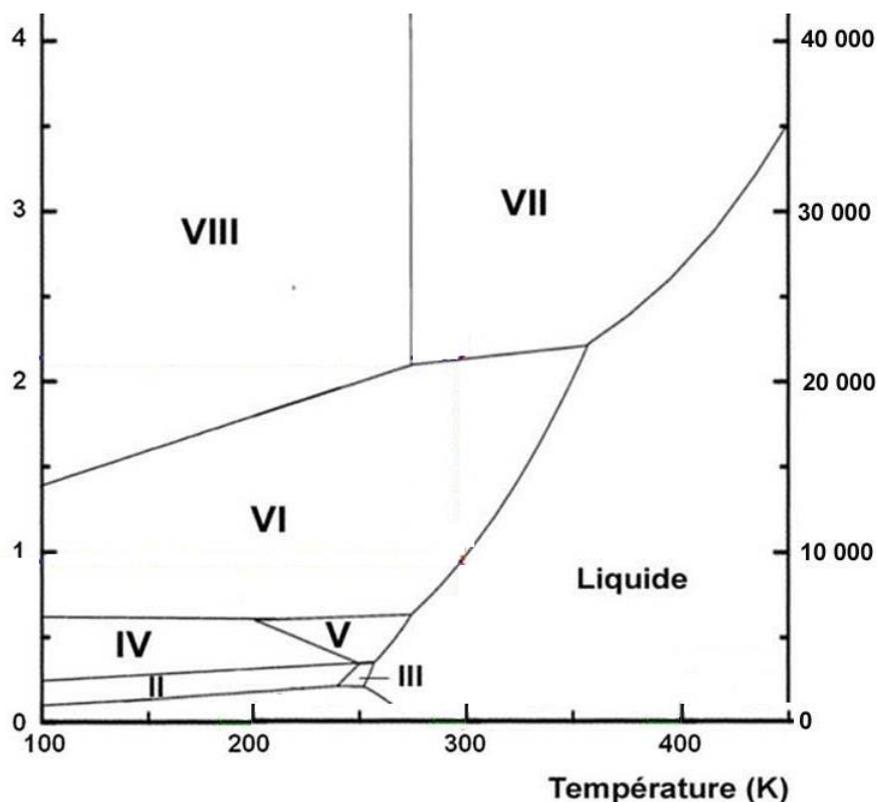
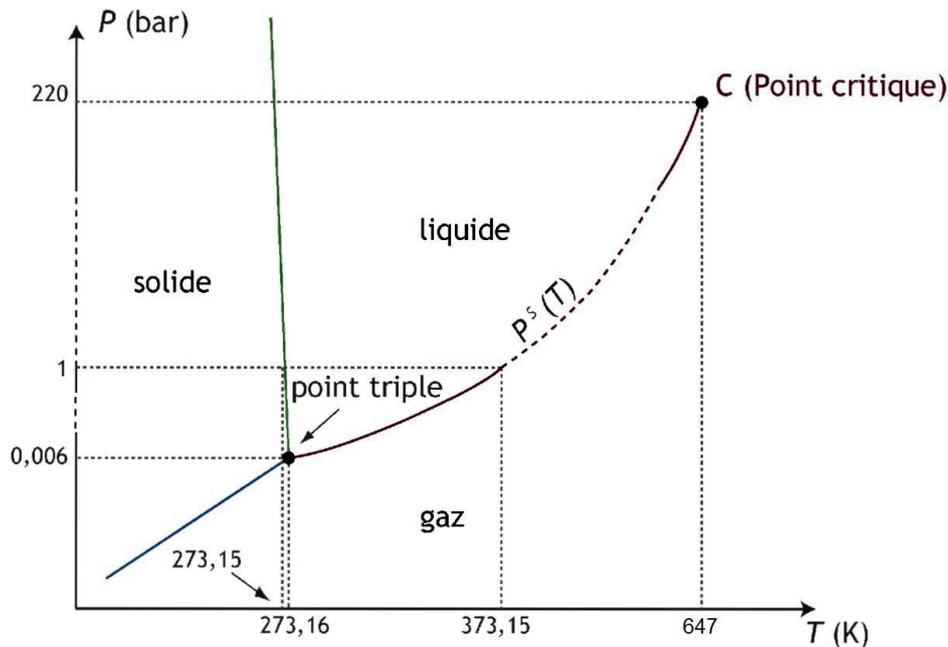


Diagramme d'état entre eau liquide et glaces I à VIII
P en GPa (à gauche) et en bar (à droite) :



C'est un diagramme complexe, qui montre que certaines formes de glace existent là où on ne s'y attend pas (à des températures élevées) ; nous allons cependant nous contenter du *diagramme simplifié* qui suit, qui suffira dans les situations courantes, et qui est en fait une dilatation du précédent dans la région des *basses pressions*.



☞ Ce diagramme est à connaître en complément de celui du §2.1), qui représentait le cas général.

Pour représenter correctement les parties qui nous intéressent, remarquons d'abord que l'axe des pressions ne respecte aucune échelle. Nous faisons les constatations suivantes :

- sous la pression standard ($p_0 = 1$ bar, domaine usuel) : l'eau est solide en dessous de 273,15 K (0°C), liquide entre 273,15 K et 373,15 K (100°C), et sous forme de vapeur au-delà ; pour tous les points situés en-dehors des courbes de délimitation des états, le système est divariant ;

- la courbe qui sépare le liquide du gaz, la **courbe de vaporisation**, donne la valeur de la pression de la vapeur qui se trouve *au-dessus* du liquide, en équilibre avec celui-ci. On note $p_s(T)$ cette pression, et on l'appelle la **pression de vapeur saturante** ; c'est aussi la pression à la surface du liquide ; la pression à l'intérieur du liquide est plus élevée car elle suit la loi de la statique des fluides, tout en respectant la continuité à la surface entre liquide et vapeur ; plus la température est élevée, plus la pression de vapeur saturante l'est aussi ;

- la courbe qui sépare le solide du liquide, la **courbe de fusion**, est *remarquable pour l'eau*, car elle a une *pente négative*, alors que celle-ci est généralement positive ; ceci est dû à la présence de nombreuses liaisons-hydrogène dans la glace (voir le cours de chimie), qui entraîne que la glace est moins dense que le liquide ; la conséquence est qu'une élévation de pression, à température constante, peut faire *fondre* la glace (par exemple sous les patins à glace, la pression est plus élevée, et la glace fond localement si la température n'est pas trop basse) ;

- rappel : le **point triple** à $T_T = 273,16$ K sert à définir la température absolue ;

- en-dessous du **point triple**, la courbe de sublimation sépare l'état solide de l'état vapeur ; cette situation n'est pas une vue de l'esprit, qui n'aurait d'importance qu'aux très basses pressions ($p < p_T = 611$ Pa) ; par exemple dans l'air, les parties « solides » des flocons de neige se subliment (p est alors la pression partielle de vapeur d'eau), majoritairement dans les zones convexes, puis se recondensent, majoritairement dans les zones concaves ; ce phénomène crée un transfert de matière et les flocons s'émeussent peu à peu, jusqu'à ce transformer en glace ordinaire. Autre exemple : du linge mouillé, étendu dehors par temps froid et sec, va geler puis sécher par sublimation de l'eau !

- un autre point remarquable apparaît pour $T_c = 647$ K et $p_c = 221,2$ bar, c'est le **point critique**, à partir duquel il n'y a plus de distinction entre l'état liquide et l'état gazeux ;

- dans la région $p > p_c$ ou $T > T_c$, il n'y a plus de changement d'état liquide-gaz, on dit qu'on a un **fluide supercritique** (https://fr.wikipedia.org/wiki/Fluide_supercritique).

Remarques :

- la vapeur d'eau est invisible, mais de fines gouttelettes d'eau liquide ou de petits cristaux de glace en suspension diffusent la lumière et c'est ainsi que *buée*, *brouillard*, *brume*, apparaissent blanchâtres ; les *nuages* sont également formés de gouttes d'eau et/ou de cristaux de glace ;

- en l'absence de « germes » de solidification, l'eau liquide pure peut se refroidir en dessous de 0°C sans se solidifier, c'est la **surfusion** ; le *givre* et le *verglas* résultent de la solidification immédiate de gouttelettes d'eau *surfondue* qui entrent en contact avec un corps froid (à une température inférieure à 0°C, sous pression standard). Ces phénomènes illustrent la différence qu'il y a entre ce que prévoit la thermodynamique (où l'on étudie essentiellement l'équilibre des systèmes), et la *dynamique* de ses systèmes (qui fait intervenir leurs temps de relaxation). Lorsqu'un système semble figé dans un état déterminé, sans que celui-ci soit l'état le plus stable du système, il est dans un **état métastable** (cf. aussi en la *thermochimie* et en *cinétique chimique*).

2.3) Équilibre liquide-vapeur de l'eau en présence d'une atmosphère inerte

Considérons le cas où de l'eau liquide est placée dans une atmosphère chimiquement inerte, de pression p_0 (par exemple dans l'atmosphère au niveau de la mer, avec $p_0 = 1$ bar).

1^{er} cas :

Si la température T est telle que $p_S(T) < p_0$ (donc $T < 100^\circ\text{C}$ si $p_0 = 1$ bar), c.-à-d. lorsque la pression de vapeur saturante (lue sur la courbe de vaporisation du diagramme d'état) est inférieure à la pression totale, alors, à l'équilibre thermodynamique, $p_S(T)$ est la *pression partielle* de vapeur dans le mélange air-vapeur. On a donc : $p_{H_2O} = p_S(T) < p_0$ à l'équilibre.

Si du liquide se transforme effectivement en vapeur, on dit qu'il y a **vaporisation** (ou **évaporation**), qui se produit à la *surface* du liquide (\neq ébullition).

Cette évaporation nécessite un apport d'énergie thermique, qui n'est pas toujours disponible : c'est pourquoi, *il est courant que la vitesse d'évaporation limitée ne permette pas d'atteindre l'équilibre du système* ; dans ce cas la pression partielle de vapeur est inférieure à la pression de vapeur saturante. On a alors : $p_{H_2O} < p_S(T) < p_0$ hors équilibre.

Le **taux d'humidité** est défini par le rapport $p_{H_2O} / p_S(T)$; un taux de 100% signifie que l'équilibre est atteint, et que la concentration en vapeur d'eau ne peut pas augmenter davantage.

Exemples (voir aussi https://fr.wikipedia.org/wiki/Humidit%C3%A9_relative)

- à 20°C, juste au-dessus d'une flaque d'eau suffisamment chauffée par le Soleil, l'évaporation est rapide, l'équilibre liquide-vapeur est atteint, la pression partielle en eau est alors égale à $p_S(20^\circ\text{C}) = 0,023$ bar et le taux d'humidité est de 100 % ;

- toujours à la température de 20°C, mais en l'absence de chauffage suffisant, l'évaporation est lente, la pression partielle en eau peut rester plus faible, par exemple $p_{H_2O} = 0,008$ bar ; dans ce cas on aura un taux d'humidité $p_{H_2O} / p_S(T) = 35$ % ;

- inversement, lorsque par exemple les masses d'air se refroidissent en franchissant une montagne, ou se refroidissent pendant la nuit, ce refroidissement diminue $p_S(T)$ et la pression partielle de vapeur d'eau dans l'atmosphère devient *supérieure* à $p_S(T)$: la vapeur d'eau se condense alors en gouttelettes, ce qui forme un nuage, du brouillard, ou la rosée du matin...

- dans un **autocuiseur**, la fermeture étanche permet à la pression totale p_{tot} d'augmenter ; la pression partielle en eau $p_{H_2O} = p_S(T)$ augmente elle aussi, donc la température dépasse 100°C, ce qui permet une cuisson plus rapide, en vertu de la loi d'Arrhénius ; cependant cette élévation de température se produit sans ébullition, car comme il y a de l'air contenu dans l'autocuiseur, $p_{tot} = p_{H_2O} + p_{air}$ et on a toujours $p_S(T) < p_{tot}$.

2^e cas :

Lorsque la température T est telle que $p_s(T) \geq p_0$ (donc $T \geq 100^\circ\text{C}$ si $p_0 = 1 \text{ bar}$), c.-à-d. lorsque la pression de vapeur saturante est supérieure ou égale à la pression totale, alors des bulles de gaz se forment à cette pression *dans* le liquide et viennent éclater à *sa surface*, libérant la vapeur. C'est le phénomène d'**ébullition**, phénomène d'autant plus brutal que $p_s(T)$ est élevé par rapport à p_0 . Ainsi, à la pression standard de 1 bar, l'eau bout à 100°C ; en altitude, la pression atmosphérique p_0 est plus faible, et la température d'ébullition est plus basse ($\approx 85^\circ\text{C}$ au sommet du Mont-Blanc).

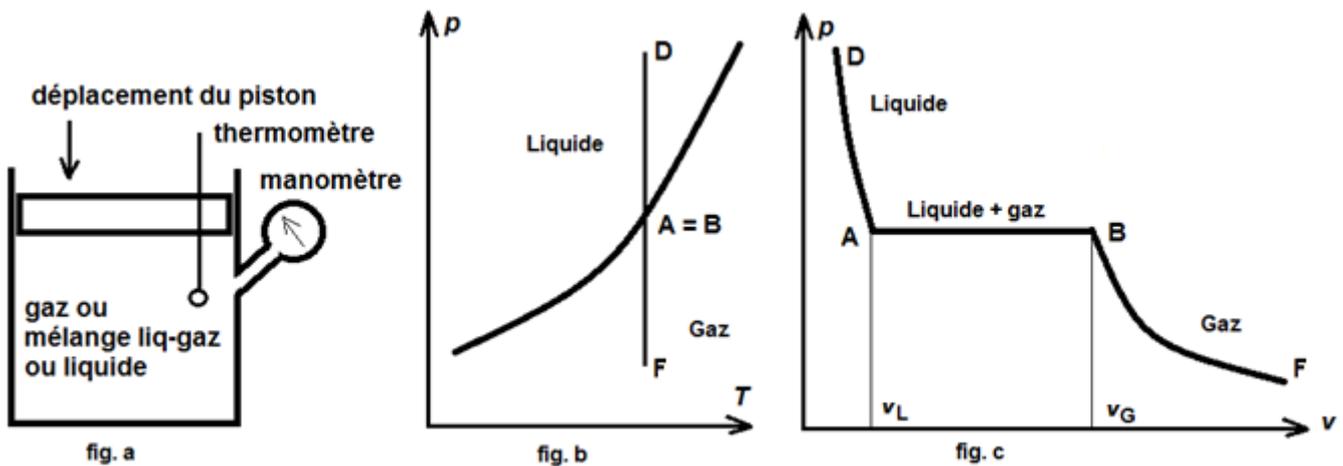
Présence de liquide, de vapeur et d'une atmosphère inerte, à T et p_0 :	
$p_{vap} = p_s(T) < p_0$	vaporisation à l'équilibre
$p_{vap} < p_s(T) < p_0$	vaporisation hors équilibre
$p_s(T) \geq p_0$	ébullition

3^e partie : **Diagramme $P(v)$**

3.1) Tracé d'une isotherme en coordonnées de Clapeyron

Supposons que l'on *comprime* une mole d'un gaz enfermé dans un cylindre de volume V , de manière *isotherme*, en partant d'un état d'équilibre initial A ; nous vérifions que la température reste bien constante, et nous mesurons simultanément V et la pression p dans le cylindre. Nous adopterons cette démarche expérimentale en T.P. avec un dispositif appelé **machine de Cailletet**, du nom de l'ingénieur qui fit cette expérience vers 1850.

L'évolution du système peut être suivie dans le diagramme d'état $P(T)$, mais sans information sur le volume. Nous pouvons aussi utiliser les **coordonnées de Clapeyron** : pression représentée en fonction du *volume massique* (v) ou du *volume molaire* (V_m).



Dans une première phase de la transformation, de F à B, il n'y a que du gaz dans le cylindre : nous avons $p < p_s(T)$. Le point représentatif dans le diagramme (p, T) monte *verticalement* (car $T = c^{ste}$), tandis que dans le diagramme (p, V) , il se déplace conformément à l'équation d'état du gaz (sur la portion d'hyperbole d'équation $p = R \cdot T / V$ pour le GP).

De F à B, le gaz est une **vapeur sèche**, car il y n'a que du gaz, en l'absence de liquide.

Au point B situé sur la courbe d'ébullition du diagramme d'état, nous avons $p = p_s(T)$, le gaz est une **vapeur saturante** : il est à la limite d'apparition du liquide car la pression partielle de vapeur ne peut plus augmenter. Par suite, dès que nous appuyons un peu plus sur le piston, une goutte de liquide apparaît dans le cylindre, dans lequel il y a alors **équilibre gaz-liquide**.

Si nous appuyons davantage sur le piston, de façon à diminuer encore le volume, le gaz ne peut se comprimer davantage, car l'équilibre impose $p = p_s(T) = c^{ste}$. La seule façon pour le système de faire diminuer V est de condenser peu à peu le gaz sous forme de liquide, car le liquide occupe un volume plus faible que le gaz : en conséquence, le point représentatif du système {liquide + gaz} se déplace *horizontalement* de **B** à **A** dans le diagramme (p, V) , et reste *fixe* dans (p, T) .

Que se passe-t-il lorsque nous atteignons le point A ? C'est le point où dans le mélange diphasé une dernière bulle de gaz disparaît, il ne reste plus que du **liquide saturant** dans le cylindre. En comprimant davantage le système, entre **A** et **D**, nous avons $p > p_s(T)$. Le point représentatif du système monte *verticalement* dans le diagramme (p, T) , tandis que dans le diagramme (p, V) , il se déplace conformément à l'équation d'état du liquide, avec une pente très forte car le liquide est quasiment incompressible.

La courbe que nous venons de tracer dans le diagramme de Clapeyron $P(v)$ s'appelle une courbe **isotherme d'Andrews**.

Rq : le diagramme est parfois tracé pour une quantité donnée de gaz, représentant alors $P(V)$, mais il est préférable d'utiliser un volume intensif en abscisse.

3.2) Diagramme d'Andrews de l'équilibre liquide-vapeur

En travaillant à différentes températures, on trace un **réseau d'isothermes** :

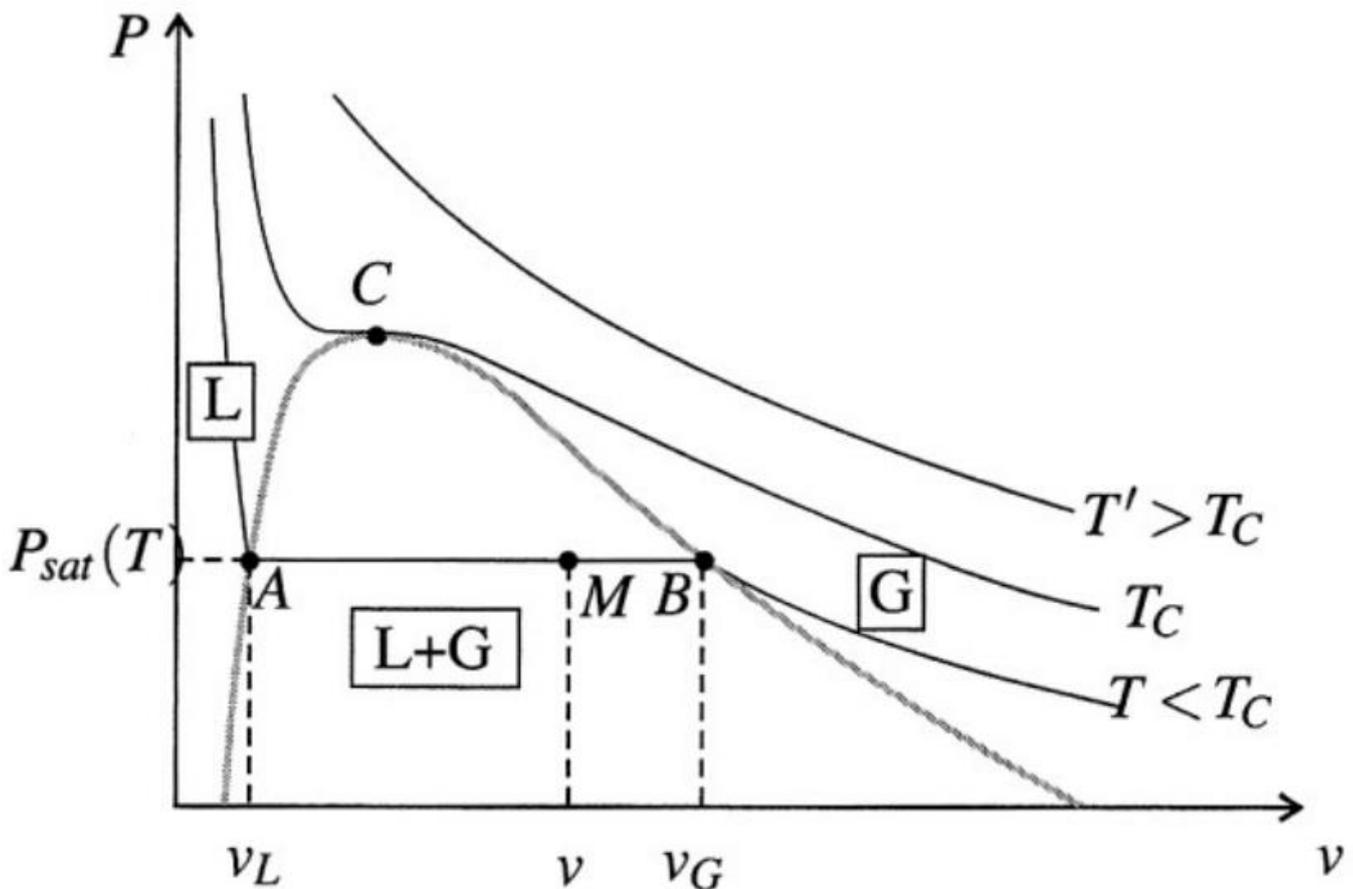


Diagramme d'Andrews liquide-gaz.

Le point C étant le **point critique**, on voit apparaître quatre zones dans le diagramme :

- la zone {gaz}, dans laquelle les isothermes vérifient à l'équation d'état du gaz ;
- la zone {liquide}, dans laquelle les isothermes vérifient l'équation d'état du liquide (segments presque verticaux pour un liquide quasi-incompressible ;

- la zone du **mélange diphasé** {liquide + gaz}, dans laquelle les isothermes correspondent à des segments de droite horizontaux, appelés **paliers de changement d'état**, d'équation $p_{diph} = p_s(T)$;
- la zone {supercritique}, qui correspond aux isothermes de température supérieure à T_c , et dans laquelle il n'y a plus de changement d'état liquide-vapeur ; on remarque que dans la zone {L+G}, plus on se rapproche du point critique, plus les volumes v_L et v_G (volumes intensifs aux points L et G correspondant respectivement au **liquide saturant** et à la **vapeur saturante**) se rapprochent, jusqu'à donner un unique état : <https://www.youtube.com/watch?v=V5juRhh1XaQ&t=205s> .

La courbe limitant le domaine {liquide+gaz} s'appelle la **courbe de saturation**, séparée en :

- **courbe de vaporisation** qui sépare le liquide du mélange liquide-gaz ; c'est le lieu A des dernières ou des premières bulles de gaz (selon le sens d'évolution) ;
- **courbe de rosée** qui sépare le gaz du mélange liquide-gaz ; c'est le lieu B des premières ou dernières gouttes de liquide (selon le sens d'évolution).

3.3) Composition du mélange liquide-vapeur en un point d'une isotherme

Considérons à nouveau le diagramme d'Andrews, l'abscisse pouvant être le volume molaire V_m ou le volume massique v .

Au point M d'un palier situé entre A (liquide saturant) et B (vapeur saturante), nous pouvons écrire une relation simple qui exploite l'*extensivité* du volume en traduisant le fait que *le volume total est la somme du volume occupé par le gaz et de celui occupé par le liquide*.

Soit x la **fraction molaire ou massique** d'une phase : x_G pour le gaz et $x_L = 1 - x_G$ pour le liquide :

grandeurs molaires :

si n est le nombre de moles total,

$$n_G = x_G \cdot n \text{ et } n_L = x_L \cdot n = (1 - x_G) \cdot n ;$$

$$V_{total} = n_G \cdot V_{mol,G} + (n - n_G) \cdot V_{mol,L}$$

$$\text{d'où } V_{mol} = x_G \cdot V_{mol,G} + (1 - x_G) \cdot V_{mol,L}$$

$$\Leftrightarrow x_G = \frac{V_{mol} - V_{mol,L}}{V_{mol,G} - V_{mol,L}}$$

grandeurs massiques :

si m est la masse totale,

$$m_G = x_G \cdot m \text{ et } m_L = x_L \cdot m = (1 - x_G) \cdot m ;$$

$$V_{total} = m_G \cdot v_G + (m - m_G) \cdot v_L$$

$$\text{d'où } v = x_G \cdot v_G + (1 - x_G) \cdot v_L$$

$$\Leftrightarrow x_G = \frac{v - v_L}{v_G - v_L}$$

ce qui se traduit géométriquement :

$$x_G(M) = \frac{AM}{AB} \text{ et } x_L(M) = \frac{MB}{AB} .$$

On appelle cette relation "**théorème des moments**", par analogie avec une balance en rotation autour du point M, avec des fléaux de longueur AM et MB inégales compensant l'inégalité des masses par la relation d'égalité des moments mécaniques : $m_G MB = m_L AM$.

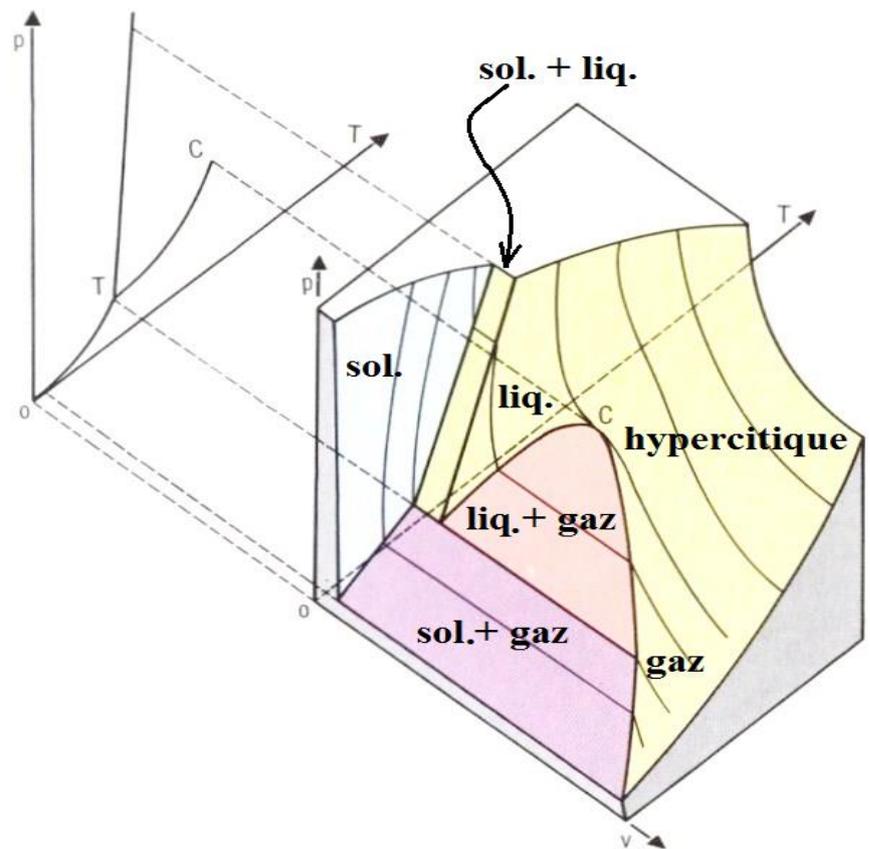
NB : en fait de théorème, il ne s'agit que d'une conséquence de l'*extensivité* !

Nous pourrions donc écrire *la même chose pour toute fonction extensive* associée au système (cf. plus loin enthalpie, entropie...).

3.4) Surface caractéristique

Comme nous avons tracé un diagramme d'état (p, T) d'une part, et un diagramme d'Andrews (p, v) d'autre part, en y faisant apparaître les régions des trois états et de leurs mélanges, il est tentant de représenter *dans l'espace*, la pression p en fonction du couple de variables (T, v).

Nous obtenons alors la **surface caractéristique** ci-contre (caractéristique d'un corps pur donné), dont les projections respectives dans les plans (p, T) et (p, v) sont les diagrammes précédents.



Surface caractéristique :

4^e partie : Stockage des fluides

On peut chercher à *conserver à long terme un fluide à température ambiante* (par ex. une bouteille « de gaz » pour la cuisine) ; on veut bien sûr en stocker la plus grande quantité possible, dans un volume le plus faible possible.

On peut aussi vouloir, durant quelques heures, *disposer d'un fluide à une température plus basse* destiné à refroidir d'autres substances (cryogénisation). Pour cela, on veut obtenir une température contrôlée et bien connue.

Précisons d'abord quelques valeurs numériques pour quelques fluides usuels :

	propane C ₃ H ₈	butane C ₄ H ₁₀	"neige" car- bonique CO ₂	oxygène O ₂	azote N ₂	hydrogène H ₂	hélium He
T critique : T_c (K)	370	425	304	155	126	33	5,2
P critique : p_c (bar)	42,4	37,8	73,6	50,6	33,9	12,9	2,27
T d'ébullition sous 1 bar T_{eb}^0 (K)	231	273	195 sublimation	90,2	77,3	20,3	4,21
Enthalpie de vapori- sation sous 1 bar : Δh_{vap}^0 en kJ/kg.	426	385	517 sublimation	213	198	445	20,7

1^{er} cas : stocker un fluide à température ambiante T , avec $T > T_c$:

C'est le cas de la conservation de O_2 , N_2 , H_2 ...

Pour disposer d'une grande quantité de gaz, il faut *stocker sous pression le fluide hypercritique* dans une solide bouteille métallique appelée un « **obus** ». On fait sortir le fluide suivant les besoins par un **détendeur**, grâce auquel il se transforme en gaz à température et pression ambiante.

Comme il n'y a pas de changement d'état (entre le fluide hypercritique et le gaz), les effets thermiques sont faibles et se limitent au refroidissement caractéristique d'une détente (voir plus loin).

Fig. : le sommet d'une bouteille d'oxygène à usage médical, et son détendeur à double manomètre.



2^e cas : stocker le gaz à température ambiante T , avec $T < T_c$:

C'est le cas du *propane* et du *butane*, couramment utilisés comme carburants.

Un récipient fermé contient *le liquide en équilibre avec sa vapeur saturante*, le volume massique étant déterminé lors du remplissage. Un détendeur permet au gaz de sortir à la pression souhaitée, le liquide se vaporisant au fur et à mesure pour maintenir l'équilibre entre liquide et gaz.

NB : Le gaz ne sort que si $p_s(T) > p_{ext}$ soit environ 1 bar, ce qui interdit l'emploi du butane en dessous de 0°C environ, alors que le propane reste utilisable pratiquement jusqu'à -40°C .

Ces gaz étant fortement inflammables, tout transfert thermique au niveau de la bouteille est dangereux : si le point représentatif du mélange initial est à droite de la verticale passant par C, comme M' sur le diagramme d'Andrews précédent, le chauffage entraîne qu'une proportion croissante de fluide se vaporise et lorsque la courbe de rosée est atteinte, le récipient contient une vapeur sèche dont le comportement sera celui d'un gaz, donc facilement compressible : le danger existe, mais il est limité. En revanche, si le point représentatif du mélange initial est à gauche de la verticale passant par C, comme le point M, le chauffage entraîne qu'une proportion croissante de fluide se liquéfie, et lorsque la courbe d'ébullition est atteinte, le récipient est rempli de liquide. Si le chauffage persiste, l'explosion est certaine, car les liquides sont dilatables mais très peu compressibles et la pression augmente alors très rapidement !

3^e cas : on veut une « source de froid » à température T faible, soit en pratique $T < T_c$:

On utilise comme **fluide cryogénique** CO_2 , N_2 , H_2 , ou He , suivant la température (de la plus élevée à la plus basse) souhaitée. L'utilisation de O_2 (et donc de l'air) est exclue pour des raisons de sécurité car l'oxygène liquéfié provoque des combustions spontanées (et ce que l'on appelle communément « l'air liquide » est en fait du diazote liquide).

On exploite la *lenteur de la vaporisation isotherme* pour conserver un certain temps, à pression ambiante, le liquide en train de s'évaporer. On peut le conserver d'autant plus longtemps qu'il est contenu dans une enceinte bien isolée thermiquement de l'extérieur, car la vaporisation nécessite d'apporter de l'énergie au système. On utilise donc un récipient à **parois athermanes** (pour limiter cet apport) mais cependant **ouvert** (car s'il était fermé, l'isolation n'étant pas parfaite, la vaporisation inévitable du liquide augmenterait peu à peu la pression, et on risquerait l'explosion).

On dispose ainsi d'un fluide à sa température d'ébullition sous 1 bar (voir tableau). L'intérêt est de pouvoir y « plonger » différents systèmes que l'on veut refroidir (des échantillons biologiques, des matériaux que l'on veut rendre supraconducteurs, etc.).

L'azote est très utilisé parce qu'il est très abondant, facile à liquéfier, et parce que sa conservation est aisée car sa chaleur latente de vaporisation est élevée.

Il sert souvent de pré-refroidissement à l'hydrogène ou à l'hélium.

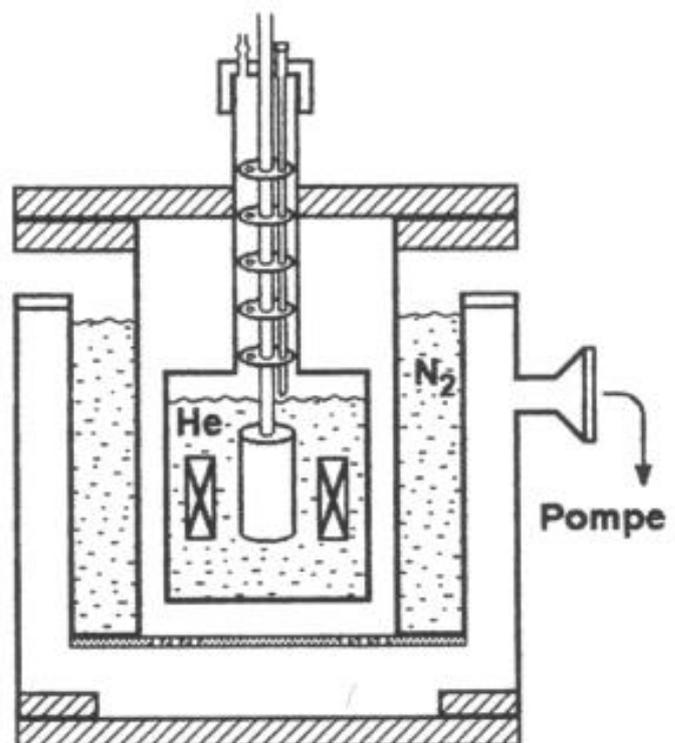
L'hélium est quant à lui essentiellement utilisé lorsqu'on veut atteindre des températures très basses (4,2 K), d'autant plus qu'on peut encore abaisser celle-ci par pompage.

Il est cependant difficile à conserver car sa chaleur latente de vaporisation est faible.

Le **cryostat** contenant de l'hélium liquide est inséré dans un autre cryostat, contenant de l'azote liquide.

Les satellites astronomiques utilisent ces fluides pour refroidir des détecteurs ; la durée de vie des appareils concernés est donc limitée par la durée d'évaporation totale du fluide cryogénique.

Cryostat à hélium liquide (4,2 K) : celui-ci est séparé par du vide de l'azote liquide (77 K), lui-même séparé du milieu ambiant par du vide (d'où la présence d'une pompe). L'échantillon est plongé dans He liq. à l'aide d'une "cane" équipée de "ralentisseurs thermiques". Un 2^e système de pompage (non représenté) permet de diminuer la pression dans l'enceinte contenant He .



Modèle microscopique du gaz parfait

1) Un modèle mécanique pour passer du microscopique au macroscopique

La **théorie cinétique des gaz** considère que les gaz sont constitués de molécules (ou d'atomes) en mouvement permanent dans toutes les directions, et dont les chocs entre elles et avec les parois sont parfaitement élastiques.

La température, liée à l'agitation thermique, est en fait une *mesure d'énergie cinétique*.

La pression exercée par un gaz sur une paroi résulte *des chocs des molécules*.

La théorie cinétique des gaz a été un des éléments déterminants dans l'élaboration de la notion d'atome. Elle comporte plusieurs degrés de complexité :

- dans sa version la plus simple, elle ignore les interactions entre les molécules, ainsi que leur taille : elle permet de retrouver l'équation d'état des gaz parfaits ;
- en incluant les effets de taille des molécules et leurs interactions, l'équation de Van der Waals permet de décrire également la transition liquide-gaz.

Les **hypothèses de la théorie cinétique du gaz parfait** sont que :

- les particules du gaz sont des **points matériels de répartition homogène** dans le volume accessible ;
- les interactions intermoléculaires sont négligeables, seuls **des chocs élastiques** interviennent ; "élastiques" signifie que l'énergie cinétique totale est conservée ;
- **la distribution des vitesses est isotrope** et résulte du "chaos moléculaire", c.-à.-d. des mouvements incessants, entrecoupés de chocs ; aucune direction n'est privilégiée.

A partir de ces hypothèses, Maxwell et Boltzmann établissent entre 1860 et 1880 les résultats qui suivent pour un gaz à l'équilibre (molécules de masse m , température absolue T , pression p).

2.2) Distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann

Probabilité $dP(v)$ pour une molécule d'avoir une vitesse de norme comprise entre v et $v+dv$:

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

T est la température absolue, définie à partir du comportement macroscopique des gaz sous faible pression, et m la masse moléculaire.

La constante $k_B = R / N_A$ est la **constante de Boltzmann** ; $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$.

Fig. 1 : densité de probabilité $dP(v)/dv$ pour différents gaz rares à 25°C :

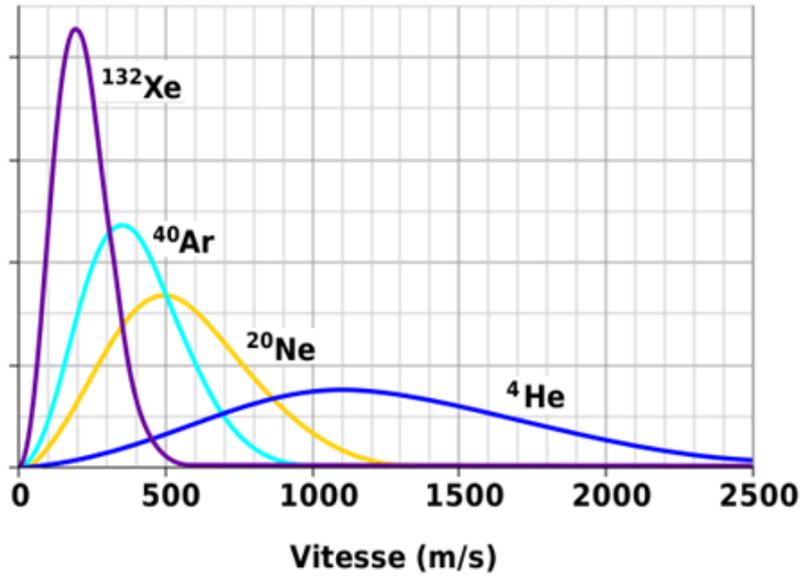
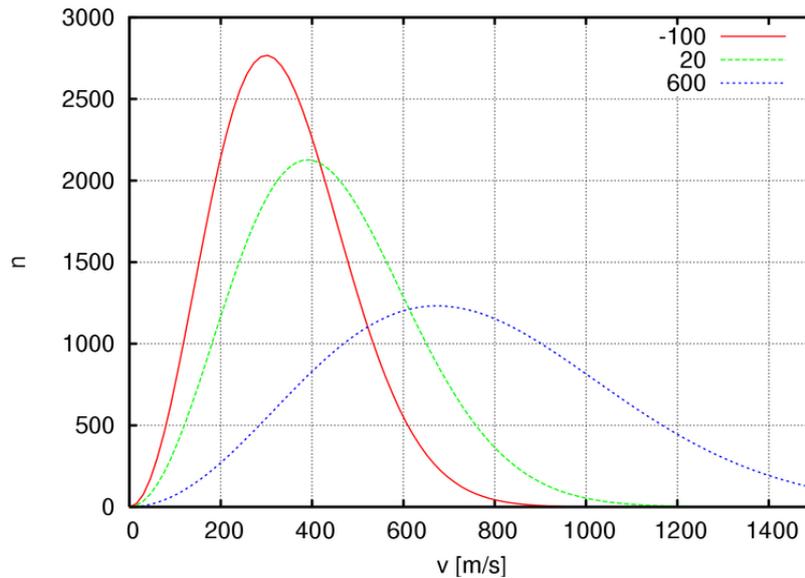


Fig. 2 : nombre de molécules O_2 ayant la vitesse v à différentes températures (données en °C), pour un nombre total de molécules $N = 10^6$ (on a $dn(v) = N \cdot dP(v)$) :



On peut définir trois vitesses remarquables : **la plus probable** v_{pp} , **la moyenne** $\langle v \rangle = v_m$, et **la vitesse quadratique moyenne** $v_q = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\int_0^{+\infty} v^2 dP(v)}$, qui est la plus intéressante.

En raison de l'asymétrie de la courbe, on a : $v_{pp} < v_m < v_q$ (ordres de grandeurs comparables).

2.3) Température cinétique

Elle est définie à partir de la moyenne des énergies cinétiques de translation des molécules dans un référentiel dans lequel le centre de masse du gaz est fixe (cf. le référentiel barycentrique) :

$$\langle E_c \rangle = a T_{cin}$$

où a est un facteur de conversion qu'il a fallu introduire pour que cette température coïncide avec la température absolue déjà bien établie quand la théorie cinétique a abouti.

Cette approche fait jouer un rôle privilégié à la vitesse quadratique moyenne ; en effet, pour un système de N particules identiques :

$$\langle E_c \rangle = \frac{E_c(N)}{N} = \frac{1}{N} \sum_N \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} m \left(\frac{1}{N} \sum_N v_i^2 \right) = \frac{1}{2} m v_q^2$$

ce qui montre que la **vitesse quadratique moyenne est celle qu'il faudrait attribuer à chaque molécule pour conserver la même énergie cinétique moyenne dans le gaz.**

Le calcul (hors programme) à partir de la loi de distribution de MB, conduit à la relation :

$$v_q^2 = \int_0^{+\infty} v^2 dP(v) = 3 \frac{k_B T}{m}$$

La **vitesse quadratique moyenne** est celle qu'il faudrait attribuer à chaque molécule pour conserver la même énergie cinétique moyenne dans le gaz.

La connaissance de $dP(v)$ permet de la calculer pour la distribution de Maxwell-Boltzmann, puis d'en déduire l'énergie cinétique moyenne de translation par molécule :

$$v_q = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad \text{et} \quad \langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m v_q^2 = \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} k_B T_{cin}$$

En effet, en définissant la température cinétique $T_{cin} = \frac{2}{3k_B} \langle E_c \rangle$, on fait en sorte qu'elle s'identifie avec la notion habituelle de température absolue. Cela permet de comprendre pourquoi le zéro absolu est la température où cesse l'agitation thermique.

A.N. : pour O₂ ou N₂ dans l'air ambiant : $v_q \approx 500$ m/s.

2.4) Pression cinétique

Soient N atomes (de masse m) d'un gaz à l'équilibre macroscopique dans un volume V .

A température ambiante, il y environ, par m² et par s, 10²⁸ chocs de molécules de gaz sur la paroi.

Ces chocs incessants sont équivalents à une force pressante moyenne répartie de façon uniforme sur les parois en contact avec le gaz, indépendamment de leur orientation.

NB : le calcul de cette force moyenne, même simplifié ci-dessous, est hors programme en MPSI.

La réalité est celle de la figure (a), avec une distribution des normes et des directions des vitesses.

On simplifie drastiquement la situation en limitant les vitesses des particules à six possibilités : norme v_q ici notée v^* , et déplacements uniquement selon les axes cartésiens (Ox , Oy , Oz), l'axe Ox étant perpendiculaire à l'élément de surface dS servant au calcul.

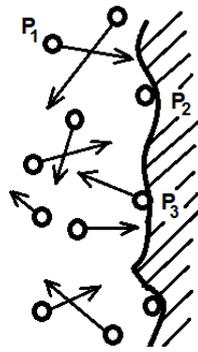


fig. a

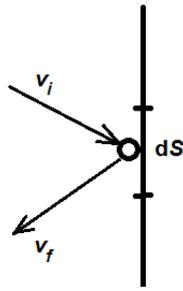


fig. b

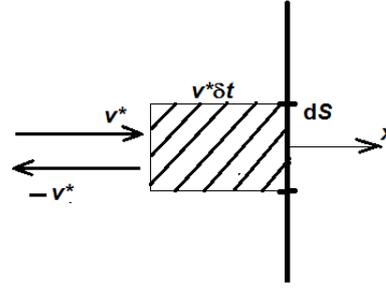


fig. c

(fig. a) absorption et désorption ; (fig. b) choc élastique ; (fig. c) limitations aux vitesses $v^* // x$.

Ainsi **les particules ont toutes la même vitesse, de norme v^* , et se déplacent sur l'un des axes exclusivement : les six vitesses possibles sont donc $\pm v^*.e_x, \pm v^*.e_y, \pm v^*.e_z$** et l'isotropie impose que 1/6 des molécules se déplacent avec l'une de ces six vitesses (fig. c).

Ceci permet de considérer des **chocs au sens classique** : une particule rebondit sur la paroi et lui transfère de la quantité de mouvement selon x : lors d'un choc, la vitesse d'une molécule passe de $+v^*.e_x$ à $-v^*.e_x$, et sa quantité de mouvement varie donc de $\Delta p = -2mv^*.e_x$.

Entre t et $t + \delta t$, la molécule subit une force moyenne $f_{p \rightarrow 1m} = \Delta p / \delta t = -2mv^*.e_x / \delta t$. Réciproquement, la force moyenne subie par la paroi est $f_{1m \rightarrow p} = +2mv^*.e_x / \delta t$. Il ne reste plus qu'à compter le nombre de chocs dN_{chocs} : les molécules qui subissent un choc entre t et $t + \delta t$ se trouvent à l'instant t dans un cylindre droit, d'axe x , de section δS , et de hauteur $v^*\delta t$ devant dS (fig. c).

Il y a N/V molécules par unité de volume, le cylindre contient donc $dN = N.v^*\delta t.\delta S/V$ molécules. Seules 1/6 de ces molécules ont la vitesse $+v^*.e_x$ qui leur permettra de subir effectivement un choc dans l'intervalle δt qui suit, on obtient : $dN_{\text{chocs}} = N.v^*\delta t.\delta S/6V$, d'où l'expression de la force pressante subie par l'élément δS de la paroi : $df_p = dN_{\text{chocs}} f_{1m \rightarrow p} = 2mN.v^{*2}.\delta S.e_x/6V$; il vient alors :

<p>Pression cinétique :</p> $p = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m v^{*2}$	<p>v^* : vitesse quadratique moyenne ;</p> <p>N : nombre de molécules dans le volume V ;</p> <p>NB : le calcul complet donne le même résultat !</p>
---	---

On observe que **la pression est proportionnelle au carré de la vitesse $v^* = v_q$** , car celle-ci intervient dans le nombre de chocs *et* dans le transfert de quantité de mouvement lors d'un choc.

2.5) Équation d'état du gaz parfait

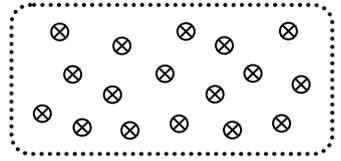
Ainsi, dans un gaz de molécules ponctuelles indépendantes, mais dans lequel les chocs mutualisant l'énergie, la théorie de M.-B. permet de relier pression et température par l'intermédiaire de la vitesse quadratique v_q . **On obtient ainsi l'équation d'état des gaz parfaits ($R = k_B N_A$) :**

<p>Équation d'état du gaz parfait :</p> $pV = nRT \quad (= N k_B T)$	<p>T : température absolue ; p : pression ; V : volume ;</p> <p>n : nombre de moles ; $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.</p>
--	---

NB : Les particules constituant le gaz étant assimilées à des points matériels, **cette relation ne dépend pas de l'atomicité du gaz.**

1^{re} partie : Description énergétique des systèmes**1.1) Nature de l'énergie interne d'un système quelconque :**

rappel : Un **système** \mathcal{S} est une partie de l'Univers délimitée par une **surface fermée**, matérialisée ou non. Système et milieu extérieur peuvent ne pas se différencier par leur nature, mais par leur rôle : c'est le cas d'un volume de gaz fictivement isolé au sein de l'atmosphère (cf. l'équilibre mécanique d'un volume élémentaire $dV = dx.dy.dz$ dans le chapitre sur la pression. Le système n'est pas nécessairement connexe : par exemple les gouttes de liquide dans un brouillard peuvent définir un système.



L'énergie interne U de \mathcal{S} est l'énergie indépendante des relations du système avec l'extérieur ; elle contient donc :

- l'énergie interne des particules constitutives : liaisons intramoléculaires, excitation des niveaux électroniques... ; cette énergie, notée ci-dessous U_0 , n'est pas affectée par les transformations thermodynamiques qui ne modifient pas les entités microscopiques ;
- l'énergie potentielle des interactions intermoléculaires : $E_{P,interactions}$;
- l'énergie cinétique d'agitation dans le référentiel du centre de masse du système : $E_{C,micro}$.

$$U = U_0 + E_{P,interactions} + E_{C,micro}$$

1.2) $U = U(T,V)$ est une fonction d'état extensive

Fonction d'état : Les mouvements responsables du terme $E_{C,micro}$ sont des mouvements d'agitation thermique, et $E_{C,micro}$ est directement liée à la température absolue T du système.

$U_{interactions}$ dépend des distances intermoléculaires, donc du volume V accessible au système.

Les variables de U sont donc la température et le volume : $U = U(T, V)$.

Comme T et V sont des *variables d'état* de \mathcal{S} , l'énergie interne est une fonction d'état.

Sa valeur ne dépend donc que de l'état du système, et ceci implique que :

entre deux états : $\Delta U = U_2 - U_1$ est indépendante du chemin suivi

pour amener le système de l'état (1) à l'état (2).

Extensivité : Si l'on réunit deux sous-systèmes \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 , on a $U = U_1 + U_2 + U_{1-2}$ où U_{1-2} est associée à l'interaction entre \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 . Dans certains cas cette interaction peut être notable : lorsqu'il y a réaction chimique, ou formation d'interfaces importantes (comme dans un brouillard), mais dans le cadre de ce cours nous n'aborderons pas ces situations et U sera extensive :

$$U(\mathcal{S}_1 \cup \mathcal{S}_2) = U(\mathcal{S}_1) + U(\mathcal{S}_2)$$

NB : U_m est l'énergie interne molaire ($J \cdot mol^{-1}$) et u est l'énergie interne massique ($J \cdot kg^{-1}$) ; ces deux grandeurs sont **intensives**.

1.3) Capacité thermique (ou calorifique) C_V dite « à volume constant »

- ☛ Elle tire son nom d'une situation particulière, mais on ne l'utilise pas seulement lorsque le volume est constant !

Définition

Comme $U = U(T, V)$, on a la différentielle : $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$ dans le cas général.

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

C_V est la *capacité thermique à volume constant*, en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$.
 C_V est une fonction de T et V dans le cas général.

☞ la notation $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ désigne la « dérivée partielle » de U par rapport à T , c'est-à-dire la dérivée de U lorsque l'on considère T comme variable et V (indiquée en indice) comme fixe ; techniquement, elle se calcule donc comme une dérivée simple puisqu'il n'y a qu'une variable libre.

Extensivité : comme U est une fonction extensive de T et V , C_V l'est aussi ; on utilise :

- la **capacité thermique molaire** $C_{V,mol} = C_V/n$; *intensive*, en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- la **capacité thermique massique** $c_V = C_V/m$; *intensive*, en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Rqs : - on dit parfois « **chaleur massique** » ou « **chaleur spécifique** » pour c_V ;

- attention aux unités : J ou kJ ? g ou kg ? °C ou K ? **NB** : $1\text{ }^\circ\text{C}^{-1} = 1\text{ K}^{-1}$.

1.4) Énergie interne du gaz parfait (*th. équipartition HP, seules les U_{mol} sont à retenir*)

Les molécules d'un gaz parfait sont supposées :

- sans structure interne accessible dans le contexte, alors $U_0 = 0$.
- sans interactions dont $E_{P\text{ interactions}} = 0$

L'énergie interne du gaz parfait est donc *uniquement l'énergie cinétique barycentrique*.

GP monoatomique (les gaz nobles) :

atomes assimilés à des points matériels de vitesse quadratique moyenne $v_q = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$, donc pour n moles : $E_c = nN_A \times \frac{1}{2} m v_q^2 = \frac{3}{2} n N_A k_B T$, avec $R = N_A k_B$:

$$U_{\text{GP monat.}} = \frac{3}{2} nRT$$

GP diatomique (en particulier GP associé à l'air, diatomique à 99%) :

Par définition de T , on a toujours $\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ par molécule *pour la translation*, mais il faut ajouter *deux degrés de liberté en rotation* (et non trois car la molécule a une forme d'haltère, et la rotation autour de l'axe joignant les noyaux concerne un moment d'inertie très inférieur à ceux associés aux rotations autour des axes perpendiculaires à la liaison) ; le *théorème d'équipartition de l'énergie* (H.P.) conduit alors à ajouter $\frac{1}{2} k_B T$ pour ces deux degrés de liberté :

$$U_{\text{GP diat.}} = \frac{5}{2} nRT$$

1.5) Première loi de Joule et capacité thermique C_v

Les molécules d'un gaz parfait étant sans interactions, leurs distance mutuelles n'influent pas sur l'énergie interne d'un ensemble de molécules, donc les variations de volume n'interviennent pas :

$$U(T,V) = U(T) \text{ seulement pour un gaz parfait : 1}^{\text{re}} \text{ loi de Joule.}$$

Conséquences :

- l'énergie interne d'un GP associé à un gaz réel quelconque est *parfaitement déterminée par la donnée de la capacité thermique à volume constant* ; la valeur de C_v dépend du nombre de degrés de libertés excités à la température de travail ; par exemple on trouve dans les tables : $c_v = 2,0 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot^\circ\text{C}^{-1}$ pour la vapeur d'eau (molécule triatomique) ;
- $U_{\text{GP}} \text{ varie} \Leftrightarrow T \text{ varie}$ ou bien sûr $U_{\text{GP}} \text{ ne varie pas} \Leftrightarrow T \text{ ne varie pas}$;
- **En termes d'information, la température et l'énergie interne sont équivalentes**, et
lors d'une transformation élémentaire (= infinitésimale) : $dU = C_v dT$;
lors d'une transformation finie (non infinitésimale) : $\Delta U = C_v \Delta T$.

Résumé :

1 ^{re} loi de Joule pour le gaz parfait :	$U_{\text{GP}} \text{ ne dépend que de } T$
GP monoatomique, à toute température :	$U_{\text{mol}} = \frac{3}{2} RT \Leftrightarrow C_{V,\text{mol}} = \frac{3}{2} R$
GP diatomique, aux températures usuelles :	$U_{\text{mol}} = \frac{5}{2} RT \Leftrightarrow C_{V,\text{mol}} = \frac{5}{2} R$
Variation d'énergie interne au cours d'une transformation d'un gaz parfait : (conséquence de la loi de Joule)	$dU = n \cdot C_{V,\text{mol}} \cdot dT$ ou $\Delta U = n \cdot C_{V,\text{mol}} \cdot \Delta T$

AN : l'air étant assimilé à un GP diatomique ($M \cong 29 \text{ g/mol}$), on calcule à 298 K :

$$C_{V,\text{mol, diat.}} \cong 21 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}, U_{\text{mol}} \cong 6,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} ;$$

$$u = 213 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}, \text{ ce qui correspond à une « chaleur massique » } c_v \cong 0,72 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}.$$

On observe que cette dernière valeur est environ trois fois plus faible que celle de la vapeur d'eau, ce qui explique qu'à températures égales une « chaleur humide » (de type hammam) est plus éprouvante pour l'organisme qu'une « chaleur sèche » (de type sauna).

NB : L'énergie interne des gaz est importante : par exemple, si l'on pouvait convertir U_{mol} en énergie potentielle de pesanteur, cela permettrait d'envoyer la mole d'air à 20 km d'altitude !

Les fondateurs de la thermodynamique, en particulier Carnot, ont compris l'intérêt d'accéder à cette réserve d'énergie, et dans la suite du cours nous verrons comment on peut faire travailler les gaz à notre profit, dans les « machines thermodynamiques ».

1.6) Phase condensée, indilatable et incompressible (PC2I)

rappel : la *dilatabilité* est la variation de volume résultant des variations de température, la *compressibilité* est la variation de volume résultant des variations de pression.

Liquides et solides sont *modérément dilatables*, et *très peu compressibles*.

☞ Pour des variations pas trop importantes de température et de pression, liquides et solides pourront donc être considérés *de volume fixe*.

Csqce : on a ici de fortes interactions intermoléculaires, mais les déplacements moléculaires étant négligeables, *les variations* d'énergie associées à ces liaisons le sont également.

On écrira donc : $U = U(T, V)$ mais $V = C^{st}$, d'où $\boxed{dU = C_V \cdot dT}$

pour une transformation élémentaire d'une phase condensée.

NB : c'est la même relation que pour un GP, mais pas du tout pour la même raison !

☞ En pratique, le volume n'étant pas une variable à prendre en compte dans les transformations, on pourra se passer de l'indice 'V' pour noter C_V (cf. valeurs ci-dessous).

Ainsi, entre deux états distincts, on aura **pour une phase condensée** :

si C_V constante p/r T :
(variation de température réduite)
$$\Delta U = C \Delta T$$

si $C_V = f(T)$:
$$\Delta U = \int C(T) dT$$

☞ on n'a pas ici d'expression exacte pour U , mais ce n'est pas grave car **seules les variations ΔU important** et elles se calculent à partir des capacités thermiques connues.

Valeurs numériques de capacités massiques pour les phases condensées :

Eau liquide : $c(\text{eau liq.}) \cong 4,18 \text{ J}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{g}^{-1} \cong 4,18 \text{ kJ}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$ à T ambiante (varie peu avec T).

Eau solide : à 0°C , $c_{\text{glace}} = 2,09 \text{ J}\cdot\text{C}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$.

A titre de comparaison :

Capacités calorifiques massiques de quelques phases condensées ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)										
graphite	Al	Cu	Fe	Mg	argile	sable	béton	chêne	alcool	fioul
1,02	0,90	0,39	0,45	1,02	0,88	0,80	0,88	2,4	2,38	2,07

On constate que :

- la capacité calorifique des liquides est souvent plus élevée que celle des solides ;
- *la capacité calorifique de l'eau est plus élevée que celle beaucoup d'autres corps purs* ; ceci a des conséquences importantes ; par exemple, *les climats océaniques* sont tempérés par l'inertie thermique des masses d'eaux. Sur le plan *technologique*, cela permet des transferts d'énergie thermique importants (par ex. chauffage central ou refroidissement...).

2.1) Équilibre et transformation

Il importe d'analyser correctement la situation du système observé ; il peut être...

- **en équilibre** : variables d'état constantes car le système est dans un état stable relativement aux lois physico-chimiques, il n'évolue pas (ex. : solution saturée) ;
- **bloqué hors équilibre** : il ne peut évoluer comme il le devrait pour atteindre l'équilibre prévu par les lois (ex. : solution non saturée) ;
- **bloqué en situation de métastabilité** : il est dans un état localement stable (par rapport aux paramètres actifs) et il lui faudrait un petit apport d'énergie pour évoluer vers l'équilibre (ex. : mélange d'un gaz combustible et d'oxygène) ;
- **isolé** : il peut alors être en équilibre ou en évolution spontanée vers un état d'équilibre (cf. ultérieurement le 2^e principe) ; cette évolution peut être lente et non perçue par l'observateur, sans que ce soit un équilibre au vrai sens du terme (ex. : conserve) ;
- **non isolé** : c.-à-d. **subissant l'action de l'extérieur à sa ou ses frontières** ; l'évolution thermodynamique tend alors à *équibrer les paramètres intensifs* de part et d'autre de la frontière, on dit que le système subit une *transformation* (ex. : réfrigération) ;
- **différentes évolutions** sous l'effet des contraintes du milieu extérieur :
 - **régime stationnaire** : variables d'état constantes car maintenues telles par la résultante des actions extérieures (ex. : niveau d'eau d'un lac, température corporelle...) ;
 - **régime forcé** : les variables d'état prennent des valeurs imposées par l'extérieur, par exemple en suivant une contrainte périodique (ex. du régime sinusoïdal) ;
 - **régime transitoire entre deux régimes permanents** : c'est la réponse à un changement brusque d'un paramètre extérieur (la contrainte), le système passe d'un état d'équilibre à un autre, avec une certaine *durée caractéristique* (réponse indicielle).
En effet, un système soumis à des **contraintes extérieures uniformes et constantes** évolue vers un état d'**équilibre thermodynamique stable**, dans lequel **les paramètres d'état intensifs de l'extérieur et du système ont des valeurs égales et constantes**.

2.2) Transformation entre deux états d'équilibre

Sauf indication contraire, nous étudierons ce type de transformation (grandeur G étudiée) :

<i>temps</i> :	$t < 0$	$t = 0^+$	$t > 0$	$t \rightarrow +\infty$
<i>extérieur</i> :	$G_1 (c^{te})$	$G_2 (c^{te})$	$G_2 (c^{te})$	$G_2 (c^{te})$
↓ ↑	↓ (équilibre) ↑	↓ (déséquilibre) ↑	↓ (échange) ↑	↓ (équilibre) ↑
<i>système</i> :	$G_{S,i} = G_{ext} = G_1$	$G_S(0^+) = G_1$ (continuité)	$G_S(t)$	$G_{S,f} = G_{ext} = G_2$

Dans une transformation il y a *variation d'au moins une variable d'état du système*, qui évolue d'une valeur initiale à une valeur finale, *ces deux états résultant de l'équilibre avec l'extérieur*.

On définit la variation d'une grandeur G par : $\Delta G = G_{finale} - G_{initiale}$ (algébrique, orientée).

La **variation d'une fonction d'état** ne dépend que de l'état initial et de l'état final, mais elle **ne dépend pas du chemin suivi** entre les deux.

2.3) Grandeurs en cours d'évolution – caractère quasi-statique

Temps de relaxation : c'est la durée caractéristique des variations temporelles d'un paramètre d'état intensif du système (ex. : $\tau = RC$ en électricité).

Pression : elle évolue avec un temps caractéristique $\tau_{méca}$ souvent court, qui dépend de la connexion entre le système et l'extérieur : ainsi le temps que met un pneu percé à se dégonfler dépend de la taille du trou, tandis que le temps qu'on met à le gonfler dépend du débit du compresseur. Autre ex. : ouverture d'une bouteille de boisson gazeuse sous pression.

Température : elle évolue avec un temps $\tau_{thermique}$ qui dépend également du contexte, mais toujours assez long, en raison de la durée des transferts d'énergie qui accompagnent les variations de température (nbx ex. de la vie courante...).

De façon générale, **le temps de relaxation thermique est très supérieur aux temps de relaxation mécaniques.**

☛ On rencontrera donc des évolutions qui seront terminées sur le plan mécanique, mais toujours en cours sur le plan thermique (ex : de l'ouverture d'une bouteille de champagne froide).

Suivi des grandeurs en cours de réaction :

Peut-on définir, voire mesurer, une grandeur d'état au cours d'une transformation ?

Pour qu'une variable d'état soit définie à chaque instant de la transformation, l'évolution doit être lente *par rapport* à son temps de relaxation (ex. du piston dans un cylindre de moteur).

On peut alors dire que le système passe par une succession d'états de quasi-équilibre, dans lesquels les grandeurs d'état sont définies (cf. la question de l'ARQS en électromagnétisme) ; c'est souvent le cas, sauf pour des transformations très brutales (des explosions par exemple).

Une transformation est dite **quasi-statique** si elle peut être modélisée par une **succession d'états de quasi-équilibre interne infiniment proches.**

Les fonctions d'état du système seront alors *des fonctions continues du temps.*

Dans la mesure où elles permettent de définir à tout instant les grandeurs d'état, et de confronter calculs théoriques et mesures expérimentales, les transformations quasi-statiques sont fréquemment utilisées avec succès pour *modéliser les transformations réelles* et permettre ainsi le *calcul des fonctions d'état et de leurs variations.*

Mesure : dans ces conditions, les grandeurs d'état sont *a priori* mesurables, mais en fonction des capacités des instruments utilisés (résolution et vitesse de réaction).

Notation différentielle :

Dans le cas d'une transformation quasi-statique, on peut définir, *entre deux états très proches* du système \mathcal{S} en évolution, des **variations infinitésimales notées dX** des paramètres d'état X associés à \mathcal{S} ; dX est donc de même nature que ΔX , mais (dans l'idéal) infiniment petite : la pression varie de dP , la température de dT ...

☛ Cette notation n'a pas de sens en dehors d'une transformation quasi-statique.

Attention : en cours d'évolution quasi-statique, le système est en *quasi-équilibre interne*, du point de vue de ses variables d'état, mais *il n'est pas nécessairement en équilibre avec l'extérieur.*

Ex. : condensateur chargé par la tension E (contrainte cte) : on a $u_c(t) = E \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) < E$.

2.4) Transformations réversibles

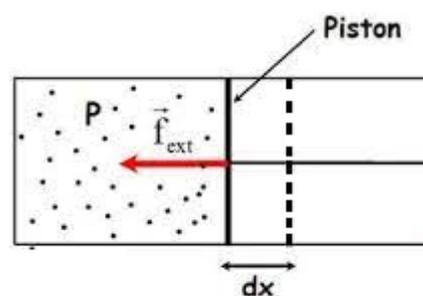
Une transformation est dite **réversible** si le système évolue en passant par une suite continue d'états d'équilibre ET s'il existe, à chaque instant, une action *élémentaire* permettant de ramener l'Univers (*i.e.* système et extérieur) à l'équilibre immédiatement précédent.

Par exemple l'allongement d'un ressort est réversible, dans les limites d'élasticité du ressort, car à tout instant, on revient en arrière en diminuant légèrement la force de traction.

Condition de réversibilité : non seulement le système est en quasi-équilibre interne à chaque instant (caractère quasi-statique), mais de plus il doit être **en quasi-équilibre avec l'extérieur** ; ceci implique **l'égalité des paramètres intensifs à la frontière**.

Ex. 1 : une enceinte placée dans le vide contient un gaz ; si elle est percée d'un très petit trou, la fuite de gaz sera très lente et la pression du gaz baissera lentement, de façon quasi-statique mais irréversible en raison du déséquilibre persistant entre les pressions intérieure et extérieure. D'après la définition, on comprend que cette transformation est irréversible car il est impossible de faire rentrer les molécules sorties du récipient par une transformation élémentaire.

Ex. 2 : un cylindre est fermé par un piston mobile (pompe à vélo) ; le piston étant à l'abscisse x , un opérateur augmente très légèrement la force de pression et déplace le piston de dx dans le sens d'une diminution de volume du gaz (transformation élémentaire) ; il suffit qu'il relâche légèrement son effort pour que le piston revienne en arrière de dx : la compression est donc réversible, et ce quel que soit le déplacement final du piston, à condition que son déplacement soit très, très, très... lent. À tout instant, le piston est ainsi pratiquement immobile, ce qui traduit le quasi-équilibre de pression entre le gaz et l'extérieur.



La réversibilité comme limite idéale :

Il y a en toute rigueur contradiction entre état d'équilibre et évolution, car pour qu'un système initialement à l'équilibre évolue, il faut imposer à ses frontières des contraintes au moins *légèrement différentes* de ses paramètres intensifs. La réversibilité imposerait de faire tendre ces différences vers zéro, et cela impliquerait *des transformations infiniment lentes* ! La réversibilité réelle est donc impossible, mais les transformations réversibles ont une grande importance théorique comme situations limites (*cf.* le second principe), et nous verrons qu'en pratique *il est judicieux de tendre vers la réversibilité pour augmenter l'efficacité des échanges d'énergie*.

Transformations quasi-statiques	Transformations réversibles
Transformations lentes (devant les temps de relaxation de δ) Conséquence : on peut les décrire avec des <i>variations infinitésimales des grandeurs</i> .	
<u>Equilibre interne de δ</u> : Conséquence : les paramètres d'état et équations d'état de δ sont définies à tout instant. L'équilibre à la frontière n'est pas nécessaire.	<u>Equilibre interne et avec l'extérieur de δ</u> : Conséquence supplémentaire : les paramètres d'état intensifs de δ sont les mêmes que ceux de l'extérieur à la frontière de δ .

2.5) Transformations irréversibles

Ce sont toutes celles qui ne remplissent pas les conditions de la réversibilité, soit par leur brutalité (explosion...), soit par l'impossibilité de retrouver l'état antérieur de l'Univers (freinage, déformation plastique, mélange de fluides, diffusion de particules, réaction chimique totale...).

Nous verrons que de façon générale, l'irréversibilité est liée à des **inhomogénéités** (internes au système) des paramètres d'état intensifs (température, tension électrique, concentration...), à de **l'hystérésis** (lorsque la réponse du système dépend de la valeur de la contrainte, mais aussi de son sens de variation), à des **phénomènes dissipatifs** (frottements, viscosité dans les fluides...).

Les transformations réelles sont toujours irréversibles.

Transformations non quasi-statiques :

Les transformations non quasi-statiques sont toujours irréversibles. On ne peut pas définir les variables d'état au cours de la transformation, on ne peut donc que *faire des bilans* (ΔG) entre l'état initial et l'état final.



Transformations quasi-statiques :

Transformations suffisamment lentes pour que l'on puisse définir les variables d'état du système à chaque instant, mais sans retour en arrière possible (notion de « flèche du temps »). C'est le cas de la détente d'un gaz dans le vide par un petit orifice, du vieillissement biologique, des désintégrations radioactives, des réactions chimiques, de la conduction thermique du chaud vers le froid... *ces transformations sont irréversibles même si elles sont réalisées très lentement.*

2.6) Transformations particulières

Ces transformations-types serviront à modéliser des transformations réelles.

isochore :	le volume de \mathcal{S} ne change pas (difficile à imposer rigoureusement pour les phases condensées, à cause du phénomène de dilatation !).
isotherme :	à température $T_{\mathcal{S}}$ constante ; nous verrons que, sauf exceptions, une transformation isotherme doit être réversible, donc <i>infinitement lente</i> , difficile à réaliser vraiment en pratique.
monotherme :	à température extérieure T_{ext} constante, en équilibre avec \mathcal{S} à l'état initial et à l'état final ; $T_{\mathcal{S}}(t)$ est quelconque, mais $T_{\mathcal{S}}(t_{initiale}) = T_{\mathcal{S}}(t_{finale}) = T_{ext}$.
isobare :	à pression $P_{\mathcal{S}}$ constante ; modèle intéressant qui peut être atteint en pratique grâce à la rapidité de l'équilibrage des pressions ; la transformation est alors dite mécaniquement réversible .
monobare :	à pression extérieure P_{ext} constante, en équilibre avec \mathcal{S} à l'état initial et à l'état final ; $P_{\mathcal{S}}(t)$ est quelconque, mais $P_{\mathcal{S}}(t_{initiale}) = P_{\mathcal{S}}(t_{finale}) = P_{ext}$.
adiabatique :	sans échange thermique, de par la rapidité et/ou des parois athermanes c'est-à-dire isolées thermiquement.

☀ **Ne pas confondre « adiabatique » et « isotherme »**, qui ne coïncident que pour des systèmes isolés comme les bouteilles Thermos.

Pour des systèmes non isolés, *les deux propriétés sont incompatibles !*

3^e partie : Échanges d'énergie : les transferts thermiques

3.1) Travail et « chaleur » ou plutôt Travail et transfert thermique

L'évolution d'un système thermodynamique non isolé s'accompagne d'échanges d'énergie regroupés en deux catégories :

Travail des forces macroscopiques noté W : échange d'énergie sous forme **ordonnée**.
(macroscopiquement visible)

Transfert thermique noté Q : échange d'énergie sous forme **désordonnée**.
(macroscopiquement invisible)

Les travaux W sont ceux usuellement rencontrés en mécanique et en électricité (puissances $P = \vec{F} \cdot \vec{v}$ ou $P = u \cdot i$).

Le transfert thermique Q est une notion intuitive mais plus délicate à quantifier.

Ci-contre, James Prescott JOULE (1818-1889), physicien (et brasseur de bière) britannique, qui a étudié les modes d'échanges de l'énergie. On lui doit en particulier la *démonstration expérimentale de l'équivalence entre travail et transfert thermique* (ca. 1845).

(voir https://fr.wikipedia.org/wiki/James_Prescott_Joule)

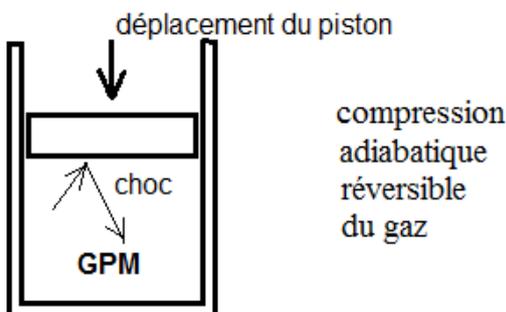


3.2) Transfert thermique – Mise en évidence

Les systèmes peuvent échanger de l'énergie sous une autre forme que celle d'un travail de forces macroscopiques extérieures : c'est ce que nous appellerons le **transfert thermique** (ou la « chaleur », ancienne dénomination, à éviter). A titre d'illustration, comparons ci-dessous deux transformations d'un gaz renfermé dans un cylindre fermé par un piston mobile : *dans les deux cas la température du gaz augmente, il a donc reçu de l'énergie* :

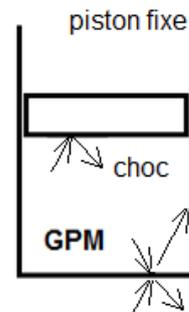
1^{er} cas : compression adiabatique

(rapide, parois isolées)



2^e cas : chauffage par contact

(récipient en contact avec un milieu chaud)



Dans le premier cas, le déplacement du piston exerçant une pression correspond à une force macroscopique qui travaille ; ce travail peut accroître l'énergie interne du gaz, donc sa température. Il a dans ce cas conversion d'un travail qu'on peut dire "ordonné" (la force et le déplacement de son point d'application étant précisément orientés) en une énergie cinétique d'agitation thermique "désordonnée", correspondant à la température.

Dans le second cas, aucun travail macroscopique n'est visible ! il faut donc admettre que par l'intermédiaire des parois du cylindre subissant des chocs de la part des molécules de fluide aussi bien à l'intérieur et à l'extérieur, *l'agitation thermique* du milieu extérieur a été transférée au gaz enfermé dans le cylindre, *sans déplacement de matière ni force appliquée*.

Ce transfert d'énergie sans travail est un des modes de **transfert thermique**.

3.3) Trois modes de transfert thermique

Le **transfert thermique** est un **échange d'énergie sans travail macroscopique**, qui se manifeste dans de nombreuses situations : mélange de corps à températures différentes, fusion d'un glaçon à température ambiante, échauffement d'une poêle à crêpes par contact avec une flamme, mais aussi échauffement sans contact lors d'une cuisson à la broche !

En effet, on observe *trois modes de transfert thermique*, à savoir :

- le **mode conductif** : par contact, toujours dans le *sens spontané* de la température la plus élevée (T_{chaud}) vers la plus basse (T_{froid}), de telle sorte que T_{chaud} diminue et que T_{froid} augmente. Ce sens spontané s'explique par le fait qu'au fur et à mesure des chocs, les particules les plus agitées (les plus "chaudes") cèdent de l'énergie aux particules les moins agitées (les plus "froides"). *Ce mécanisme nécessite un contact matériel* (mais pas de déplacement de matière).

- le **mode convectif** : par déplacement macroscopique de matière, par exemple les mouvements de l'air entre les deux vitres d'un double vitrage, ou de l'eau dans une baignoire. Dans les fluides, ce mode est en général bien plus rapide que le mode conductif, et ce d'autant plus qu'ils sont moins visqueux. Le mode conductif au contraire est seul possible dans les solides (parois d'un récipient).

- le **mode radiatif** : par rayonnement électromagnétique se propageant entre corps distants, dans le vide ou milieu non opaque (ex. : rayonnement solaire, imagerie thermique).

Ces trois processus sont susceptibles *d'interprétations microscopiques* :

- pour la **conduction** : les chocs entre particules microscopiques transfèrent de l'énergie des particules les plus agitées au moins agitées ; la conduction progresse donc de proche en proche dans les matériaux ; les métaux sont de bons conducteurs car leurs "chaînes" d'atomes et leurs électrons libres transmettent efficacement l'agitation thermique ;

- pour la **convection** : il y a déplacement global d'une quantité de matière contenant une certaine quantité d'énergie (sous forme d'agitation thermique) ; ex. : eau chaude dans un circuit de chauffage central, vent dans l'atmosphère ;

- pour le **rayonnement** : il y a émission ou absorption de photons, ceux-ci transportant chacun une énergie $h \cdot \nu$ (h est la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde).

3.4) Empêcher les transferts thermiques

Si on ne peut pas les supprimer totalement, on peut tout au moins les diminuer ; il faut :

- des *matériaux peu denses pour limiter la conduction* : le vide est évidemment l'idéal ; les gaz sont de bons isolants de ce point de vue, mais permettent la convection ;
- *bloquer les mouvements de fluides pour limiter la convection* : il faut immobiliser les gaz entre des fibres (laine, fourrure, laine de verre...) les plus fines possibles (sinon conduction !) ;
- disposer des *surfaces réfléchissantes* pour limiter le rayonnement : surfaces métallisées.

Les bouteilles Thermos suivent ces principes, mis en œuvre en 1893 par James Dewar qui étudiait les gaz aux basses températures (https://fr.wikipedia.org/wiki/Vase_Dewar).

3.5) Propriétés thermiques des transformations

isotherme : transformation à température constante ;

adiabatique : transformation sans transfert thermique ;

athermane : se dit d'une paroi imperméable au transfert thermique (préfixe a- privatif) ;

diathermane : se dit d'une paroi perméable au transfert thermique (dia- : au travers) ;

NB :

- les propriétés «**isotherme**» et «**adiabatique**» sont en général incompatibles, car en dehors des systèmes isolés, il faut en général un *transfert thermique pour maintenir constante une température qui aurait tendance à varier* (chauffage thermostaté d'une pièce par exemple).

- les transferts thermiques étant lents, **l'adiabaticité peut être obtenue en isolant thermiquement le système** par des parois *réfléchissantes et calorifugées* (pour être athermanes), mais aussi **par la rapidité de la transformation** ; de toutes façons, aucune isolation thermique n'étant parfaite, la rapidité est dans tous les cas souhaitable pour garantir l'adiabaticité.

- le transfert thermique Q est parfois appelé « chaleur » : éviter cette expression ambiguë ! En effet, dans les expressions courantes, on dit souvent à tort "chaleur" pour désigner la température (« *quelle chaleur !* »), ou pour désigner une énergie interne concrétisée par un échauffement (« *les freins transforment l'énergie cinétique en chaleur* »).

De plus, l'expression « transfert thermique » insiste sur l'échange d'énergie lors d'une évolution.

3.6) Thermostat

Dans la vie courante, un thermostat est un dispositif de régulation de la température, souvent par commande d'un dispositif de chauffage.

En thermodynamique, **un thermostat est une source d'énergie thermique**, c.-à-d. un système de très grande capacité thermique capable d'**échanger n'importe quelle quantité Q** d'énergie thermique, **tout en maintenant sa température constante.**

(ex. : un lac dans lequel on se baigne)

☛ Le contact thermique avec un thermostat permet des transformations *monothermes*, mais ne suffit pas à assurer le caractère isotherme, à cause de la lenteur des transferts thermiques.

3.7) Calculer les transferts thermiques

Le programme ne prévoit pas l'étude des trois processus de transfert, mais plutôt de **déduire Q des calculs de ΔU et W** , qui seront développés dans la suite du cours.

3.8) Transfert thermique élémentaire

Au cours d'une transformation quasi-statique, on peut envisager une étape élémentaire au cours de laquelle les grandeurs d'état X varient de dX , tandis qu'un « petit » transfert thermique a eu lieu.

Un **transfert thermique infinitésimal** est noté δQ ; le symbole « δ » n'a pas de sens mathématique précis et attire simplement l'attention sur le caractère infinitésimal de l'échange.

☛ ce serait une faute d'écrire dQ car le symbole « d » signifie « petite variation de... ».

4^e partie : Échanges d'énergie : le travail de la pression

4.1) Travail élémentaire

De même que pour le transfert thermique, un travail élémentaire associé à une transformation infinitésimale se note $\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{L} = \vec{F} \cdot \vec{v} dt = P(t) dt$.

4.2) Travail élémentaire des forces pressantes

Il s'agit d'exprimer, du point de vue algébrique d'un système déformable \mathcal{S} , le travail associé à une déformation élémentaire de sa surface frontière (figure ci-contre).

Définissons le vecteur \vec{u}_x , unitaire, orientant la normale locale à la surface frontière vers l'extérieur de \mathcal{S} .

Localement : $\|d\vec{F}_{ext}(M)\| = P_{ext}(M) dS$,

où dS est une surface infinitésimale autour de M ($dS > 0$).

et la force est orientée de l'extérieur vers \mathcal{S} :

$$d\vec{F}_{ext}(M) = -P_{ext}(M) dS \vec{u}_x$$

☛ dans le cas général, $P_{ext}(M) \neq P_{int}(M)$.

D'autre part, notons $d\vec{L}(M) = dx(M) \vec{u}_x$

le déplacement de dS , et notons $dV(M) = dS dx(M)$ la variation algébrique de volume du système, résultant de ce déplacement.

Travail de $d\vec{F}_{ext}(M)$ pendant ce déplacement :

$$\delta W(M) = d\vec{F}_{ext}(M) \cdot d\vec{L}(M) = -P_{ext}(M) dS dx(M) = -P_{ext}(M) dV(M).$$

On a : $\delta W(M) = -P_{ext}(M) dV(M) < 0$ si $dV(M) > 0$ car $d\vec{F}_{ext}$ résiste au déplacement de dS ;

$\delta W(M) = -P_{ext}(M) dV(M) > 0$ si $dV(M) < 0$ car $d\vec{F}_{ext}$ favorise le déplacement de dS .

Fréquemment, la pression extérieure est uniforme sur tout ou partie de la surface frontière.

Alors, en sommant $\delta W(M)$ sur toute la partie de la frontière soumise à la même pression P_{ext} , on obtient : $\delta W_p = -P_{ext} dV_{sys}$, en notant dV_{sys} la somme des $dV(M)$ là où agit P_{ext} .

Si une seule pression P_{ext} agit sur un système déformable dont la variation élémentaire de volume est dV_{sys} :

$$\delta W_p = -P_{ext} dV_{sys}$$

Si le système possède plusieurs parties mobiles (indice i), en contact avec différentes pressions $P_{ext,i}$, avec les variations de volume correspondantes $dV_{sys,i}$:

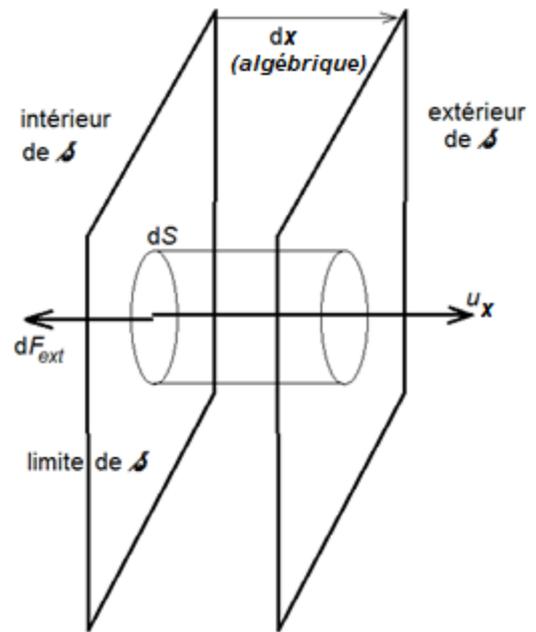
$$\delta W_p = \sum_i (-P_{ext,i} dV_{sys,i})$$

Interprétation du signe :

$\delta W_p < 0 \Leftrightarrow dV_{sys} > 0$: le système dépense de l'énergie pour repousser P_{ext} (*détente*) ;

$\delta W_p > 0 \Leftrightarrow dV_{sys} < 0$: le système reçoit de l'énergie de la part de P_{ext} (*compression*) ;

$\delta W_p = 0 \Leftrightarrow dV_{sys} = 0$ ou $P_{ext} = 0$: c'est le cas lorsqu'un gaz se détend dans le vide.





- **L'extérieur du système commence à sa frontière géométrique.** En particulier, dans le cas d'un gaz séparé de l'atmosphère par un piston, l'extérieur du gaz n'est pas l'atmosphère, mais la face du piston en contact avec le gaz : si le piston a une masse et pèse sur le gaz, son poids participe à la pression P_{ext} subie par le gaz. De même si un ressort ou autre opérateur agit sur le piston, sa force répartie participe à P_{ext} .

4.3) Calcul pour des transformations finies

☛ Pour alléger les notations, on note simplement P et V les grandeurs relatives au système.

Au cas par cas, on intègre δW_p entre l'état initial et l'état final, en tenant compte des caractéristiques de la transformation. On rencontrera fréquemment les situations suivantes :

Transformation monobare : pression extérieure constante (souvent la pression atmosphérique, ou imposée par un *pressostat*), et équilibre initial et équilibre final du système à cette pression :

$$P_{initiale} = P_{finale} = P_{ext} = C^{te} \Rightarrow W_{monobare} = - P_{ext} \cdot (V_{finale} - V_{initiale}) = - [(PV)_{finale} - (PV)_{initiale}].$$

NB : ce calcul est bien sûr également valable pour une **transformation isobare**.

Transformation réversible : équilibre entre \mathcal{S} et l'extérieur donc à tout instant on a :

$$P(\mathcal{S}) = P_{ext} = P, \text{ donc dans ce cas : } \delta W_{p,rév.} = - P \cdot dV.$$

Cela permet par ex. de calculer le **travail de transformation isotherme réversible d'un GP** :

$$W_{iso-T \text{ rév. du GP}} = - \int_{V_{initiale}}^{V_{finale}} nRT \frac{dV}{V} = - nRT \int_{V_{initiale}}^{V_{finale}} \frac{dV}{V} = - nRT \cdot \ln \left[\frac{V_{finale}}{V_{initiale}} \right] = + nRT \cdot \ln \left[\frac{P_{finale}}{P_{initiale}} \right].$$

4.4) Illustration dans un moteur thermique

Le cycle à 4 temps d'un moteur thermique se compose de :

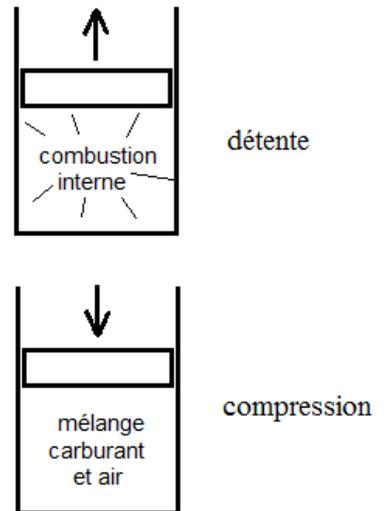
(1) admission du mélange air+carburant, (2) compression, (3) combustion-détente, (4) évacuation des gaz (échappement).

- Lors de la combustion explosive du carburant (phase 3), l'augmentation de pression permet au gaz de se détendre en repoussant un piston mobile ; pour le gaz, V augmente donc $W_p < 0$: cette énergie est ainsi fournie à l'extérieur, par la mise en rotation d'une arbre moteur sur lequel le piston est articulé par une bielle.

- Avant la combustion, lors de la compression (2) du mélange, V diminue et $W_p > 0$: le fluide reçoit un travail positif, autrement dit l'opérateur extérieur lui fournit de l'énergie qui est prélevée sur celle qui a été fournie à l'extérieur lors de la phase de combustion (par l'intermédiaire du vilebrequin, arbre rotatif sur lequel sont fixées les bielles).

- Comme la pression de détente est plus grande que la pression de compression, le bilan énergétique est *positif pour l'extérieur*, c'est le principe d'un *fonctionnement moteur*.

- Lors de l'admission (1) des gaz frais et lors de l'évacuation (4) des gaz brûlés, la pression est sensiblement la même dans le cylindre et à l'extérieur, les travaux associés sont quasi-nuls.



Liens : <https://www.youtube.com/watch?v=l6KcKnQOhHQ>

<https://www.youtube.com/watch?v=pbKo4bPEvvA>

4.5) Évolution avec équilibre de pression : interprétation géométrique de W_p

rappel : lors de transformations quasi-statiques, les variables d'état sont représentées par des fonctions continues du temps car elles sont définies à tout instant, on peut donc les représenter de façon continue entre l'état initial et l'état final.

Le **diagramme de Watt** représente une transformation quasi-statique sous forme d'une *courbe orientée* (é.i. → é.f.) : pression P en ordonnée, volume V en abscisse.

Ainsi (fig. a), une évolution isotherme (réversible) du G.P. est représentée par une portion d'hyperbole : $P = nRT/V = cte/V$.

Le **diagramme de Clapeyron** utilise quant à lui le *volume molaire* v en abscisse (cf. les changements d'états).

☛ Mais souvent on confond les deux diagrammes !

Pour une transformation dite « mécaniquement réversible » d'un fluide, c'est-à-dire avec quasi-équilibre de pression :

$$P(\delta) = P_{ext} = P \Rightarrow W_{rév} = - \int_{V_{initial}}^{V_{final}} p.dV$$

or l'intégrale vaut en valeur absolue l'aire \mathcal{A} inscrite sous la courbe (fig. b) :

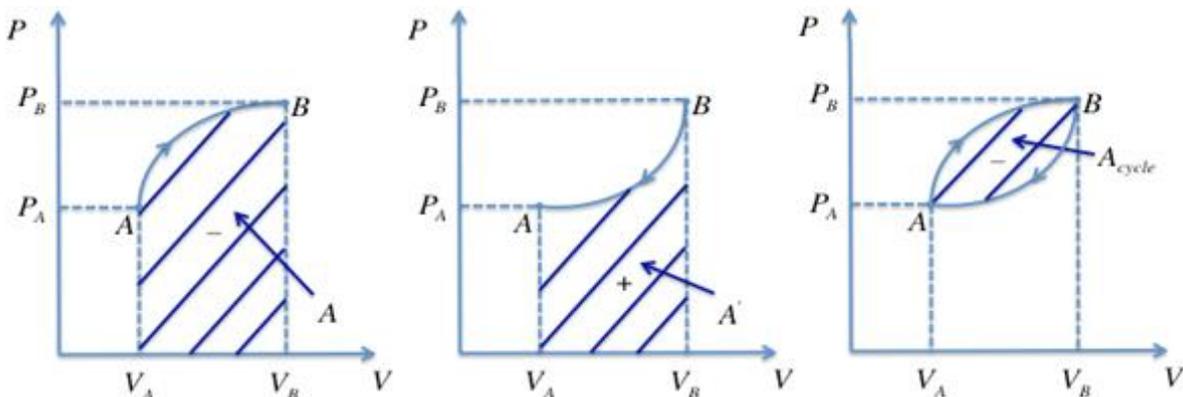
$W_{rév} = - \int_{V_{initial}}^{V_{final}} p.dV$	$W_P = - \mathcal{A} < 0 \text{ si } V_{final} > V_{initial} \quad (\text{détente})$
	$W_P = + \mathcal{A} > 0 \text{ si } V_{final} < V_{initial} \quad (\text{compression})$

Cycle : transformation où l'état initial et l'état final sont identiques : $\Delta U_{cycle} = 0$; les cycles sont souvent constitués d'une suite de transformations étudiées successivement (cf. 4.4).

Pour un **cycle** de transformations dans le diagramme $p(V)$, le *travail total* échangé par le système est représenté, en valeur absolue, par l'aire de la surface entourée par le cycle.

Le signe global dépend de ce qui l'emporte, entre détente ($W < 0$) et compression ($W > 0$) :

Exemple ci-dessous : $A_{cycle} = -A_{détente} + A_{compression} = -(A - A') = -A_{cycle}$:



- ☞ cycle décrit dans le **sens direct** (antihoraire) : travail total est positif, **cycle récepteur** ;
- ☞ cycle décrit dans le **sens horaire** : travail total négatif, **cycle moteur**.

NB : W_p n'est pas nul sur un cycle : les forces pressantes sont non conservatives.

1^{re} partie : Premier principe de la thermodynamique

1.1) Nécessité d'une approche énergétique globale

En mécanique, nous nous sommes intéressés à l'énergie mécanique E_m d'un système, et plus particulièrement aux situations où elle est conservée, lorsque seules des forces « conservatives » sont mises en jeu.

Ces situations ont un grand intérêt théorique, mais les systèmes réels subissent des pertes d'énergie mécanique liées aux divers « frottements » : $\Delta E_m < 0$ pour un oscillateur amorti (ex. des instruments de musique à cordes pincées ou frappées, des percussions...), ou alors $\Delta E_m = 0$ mais au prix d'un travail fourni par un opérateur, pour un oscillateur entretenu (ex. des instruments à archet, des vents...).

La situation est la même en électricité : en dehors de la supraconductivité, tous les circuits sont le siège d'une perte spontanée d'énergie électrique.

On parle de « dissipation » pour qualifier ces énergies non pas réellement perdues, mais transformées en une forme moins visible : une énergie désordonnée d'agitation microscopique, dite « agitation thermique », entraînant une augmentation de la température des systèmes :

la « dissipation » est une transformation d'une énergie macroscopiquement ordonnée, localisable et facilement identifiable, en énergie désordonnée d'agitation thermique microscopique, répartie et invisible, détectable par la mesure de la température.

Inversement, en chauffant un gaz, on peut l'amener à se dilater et à pousser un piston, donc à exercer un travail mécanique, c'est donc l'inverse d'une dissipation !

Et c'est la naissance des « machines » thermodynamiques à la fin du 18^e siècle (après des essais peu concluants au 17^e siècle, par manque de maîtrise théorique et pratique). En 1824, SADI CARNOT (1796-1832) publiait ses « *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance* », un titre étonnamment long mais bien révélateur des préoccupations de l'époque !

Le théorème de l'énergie mécanique interprète les situations de non conservation par l'existence de forces non conservatives, ce qui est assez tautologique. L'approche thermodynamique est un peu différente : elle distingue les échanges d'énergie macroscopiquement ordonnés, appelés *travaux*, et les *transferts thermiques* présentés plus avant, et elle envisage les transferts d'énergie entre toutes les formes possibles.

Elle s'intéresse pour cela à l'**énergie totale** de \mathcal{S} : la somme de son *énergie interne* U et de son *énergie mécanique* dans le référentiel d'étude, laquelle énergie mécanique comprend l'énergie cinétique macroscopique $E_{C,macro}$ et l'énergie potentielle des forces extérieures conservatives, soit $E_{P,ext}$. On a donc :

$$E_{totale} = U + E_{méca, ext} = U + E_{C,macro} + E_{P,ext}$$

1.2) Énoncé général du 1^{er} principe

Reprenons les idées dégagées au § précédent pour généraliser le théorème de l'énergie mécanique, en incluant l'énergie interne, et en prenant en compte les transferts thermiques. Pour des raisons de simplicité, on adopte une présentation axiomatique, sans approfondir ici ce que renferme précisément la notion d'énergie « interne » :

Énoncé :

L'énergie interne U est une fonction d'état extensive telle que, pour un système fermé en équilibre macroscopique, échangeant de l'énergie avec d'autres systèmes :

$$\Delta E_{totale} = \Delta E_{C,macro} + \Delta E_{P,ext} + \Delta U = W_{nc} + Q, \text{ soit : } \Delta E_{méca} + \Delta U = W_{nc} + Q$$

W_{nc} désigne les travaux, échanges d'énergie macroscopiquement ordonnés dus à des forces extérieures non conservatives (car les travaux des forces conservatives sont comptabilisés dans $\Delta E_{P,ext}$).

Q désigne les transferts thermiques, échanges d'énergie désordonnés au niveau de l'agitation thermique (pas de formule de calcul, on déduit Q du 1^{er} principe).

Remarques pratiques :

Ainsi définie par sa variation, l'énergie interne U n'est connue qu'à une constante additive près, ce qui est sans importance, car on raisonnera sur ΔU ou sur dU .

Elle ne dépend que de l'état du système et c'est une fonction des variables d'état, surtout T .

En conséquence, **les variations de U s'expriment par les variations de température**, en utilisant les capacités thermiques C_V :

$$\Delta U = \int_{T_{initiale}}^{T_{finale}} C(T).dT$$

Si le système est composé, **l'extensivité** permet de calculer U pour chaque sous-système puis d'en faire la somme pour obtenir l'énergie interne du système complet.

 Le symbole Δ désigne les variations de grandeurs qui sont des fonctions d'état du système : U , E_C , E_P , définies à l'équilibre initial et à l'équilibre final. Les travaux et transferts thermiques sont des *quantités d'énergie échangées*, on ne peut pas écrire ΔW ou ΔQ , cela n'aurait aucun sens. Il est à noter que **W et Q se répartissent différemment selon le chemin suivi entre deux états donnés, tandis que les ΔG du membre de gauche de l'égalité ne dépendent pas du chemin suivi.**

1.3) Exemple

Une automobile ($M = 1\,600$ kg) dotée de quatre freins à disque descend une côte à 10% (valeur de h/D), à la vitesse $v = 50$ km/h. Le conducteur freine et la voiture s'arrête après une distance $D = 50$ m. Chaque disque a une masse m proche de 5 kg et la capacité calorifique massique du métal est $c = 0,40$ J·g⁻¹·K⁻¹.

En supposant que toute l'énergie mécanique dissipée chauffe les disques de frein (hypothèse à discuter), calculer leur augmentation de température

Pour le système {disques + reste de la voiture} : $\Delta U + \Delta E_{C,macro} + \Delta E_{P,ext} = W_{nc} + Q$,

La voiture descend de $h = D/10$, et il n'y a entre le système et l'extérieur ni travail de forces non conservatives W_{nc} , ni échange thermique Q (frottements négligés) ; on utilise l'extensivité de U :

$$\Delta E_{C,\text{macro}} = -\frac{MV^2}{2}; \Delta E_{P,\text{ext}} = -Mgh; W_{nc} = Q = 0; \Delta U = \Delta U_{\text{voiture}} + \Delta U_{\text{disques}} = 0 + 4m \cdot c \cdot \Delta T;$$

et le premier principe donne : $0 + 4m \cdot c \cdot \Delta T - \frac{MV^2}{2} - Mgh = 0$; **A.N. : $\Delta T \cong 29 \text{ K}$.**

⚠ La rapidité du freinage justifie que l'énergie reçue par les disques sous l'effet du frottement des plaquettes n'ait pas le temps d'être dissipée dans l'air ambiant et provoque un échauffement rapide.

1.4) Le 1^{er} principe : énoncé restreint usuel

Dans de nombreux cas en thermodynamique :

- le système est fixe, ou les variations de vitesse sont faibles, alors $\Delta E_{\text{méca}} = 0$;
- les seules forces non conservatives sont des forces pressantes $W_{nc} = W_{\text{pression}}$.

Système fixe, forces pressantes uniquement : $\Delta U = W_p + Q$ avec $W = -\int_{V_{\text{initial}}}^{V_{\text{final}}} p_{\text{ext}} dV$.

Csqce : pour une transformation de ce type et isochore : $\Delta U = Q$ (noté Q_V dans ce cas).

Exemples : un gaz est contenu dans un cylindre fermé par un piston mobile (pompe à vélo) ; initialement, le gaz est en équilibre mécanique et thermique avec l'atmosphère (P_0, T_0).

- cas 1 : un opérateur le comprime jusqu'à $P_f = 2P_0$ en augmentant très progressivement la force sur le piston, de sorte que par transfert à travers les parois diathermanes, le gaz reste à tout instant à T_0 . Calculer l'énergie thermique reçue par l'atmosphère.
- cas 2 : un opérateur le comprime jusqu'à $P_f = 2P_0$ en augmentant directement la force sur le piston à sa valeur finale (le gaz subit un échelon de pression) ; l'équilibre mécanique est atteint assez rapidement pour que le transfert thermique à travers les parois (diathermanes ou non) soit négligeable. Calculer la température atteinte par le gaz.
- une fois l'état précédent atteint, on immobilise le piston et on laisse le gaz revenir à T_0 par transfert à travers les parois. Calculer l'énergie thermique reçue par l'atmosphère.

1.5) Le 1er principe : énoncé différentiel pour une évolution quasi-statique

Le premier principe sous les formes précédentes est un bilan des échanges qui ont eu lieu entre deux états d'équilibre. Il est utilisable entre l'état initial et l'état final dans tous les cas de figure, même si les états intermédiaires sont mal connus (ex. d'une explosion, ou infra 2.6).

Mais souvent, les transformations étudiées sont quasi-statiques, de sorte que les grandeurs d'état sont définies à tout instant et qu'on peut écrire le premier principe entre t et $t + dt$:

Évolution quasi-statique, cas g^{al} : $dU + dE_m = \delta W + \delta Q$ avec $dU = C_v dT$

Évolution quasi-statique, avec $E_m = c^{\text{te}}$: $dU = \delta W + \delta Q$; $dU = C_v dT$; $\delta W_p = -P_{\text{ext}} dV$

Cette approche différentielle n'est pas systématique pour les transformations quasi-statiques, mais elle permet quand c'est nécessaire d'obtenir une équation différentielle dont la résolution donnera l'évolution des grandeurs au cours de la transformation (cf. infra « Loi de Laplace » 2.7).

2^e partie : Premier principe et transformations de G.P.

2.1) Coefficient de Laplace

On utilisera souvent ce coefficient γ pour caractériser le gaz parfait associé à un gaz réel :

$$C_{v, \text{ mol}} = \frac{R}{\gamma - 1} \quad ; \quad \text{on a} : \quad \gamma_{\text{monoat.}} = \frac{5}{3} \cong 1,67 \quad \text{et} \quad \gamma_{\text{diat.}} = \frac{7}{5} = 1,40.$$

Cela permet de changer de gaz simplement en changeant la valeur de γ , sans reprendre les calculs (par ex. prendre $\gamma = 1,36$ au lieu de 1,40 pour l'air dans certains cas).

2.2) Généralités

- toutes les grandeurs énergétiques sont algébriques, du point de vue du gaz étudié : positives si énergie effectivement reçue par le système, négatives si énergie cédée.
- en coordonnées de Watt/Clapeyron $p(V)$ ou $p(v)$, la valeur du travail des forces pressantes est l'opposé de l'aire algébrique inscrite sous la courbe : une transformation isochore est de travail nul, une détente fournit du travail ($W < 0$), un cycle moteur est de sens horaire, etc.
- dans cette partie on néglige les déplacements des gaz ($\Delta E_{\text{méca}} = 0$) et il n'y a que des forces pressantes ; le 1^{er} principe s'écrit donc :

$$\Delta U = W_p + Q \quad \text{avec} \quad W = - \int_{V_{\text{initial}}}^{V_{\text{final}}} p_{\text{ext}} dV$$

- on utilisera autant que de besoin l'équation d'état pour relier les grandeurs entre elles et limiter le nombre de variables d'état dans les résultats.

2.3) Transformation isochore

Caractérisée en coordonnées de Watt/Clapeyron par un segment vertical de P_i à P_f .

On peut noter Q_v le transfert thermique pour insister sur le fait que le volume est constant.

$$V = C^{\text{te}}, \text{ donc } W = 0 ;$$

$$1^{\text{er}} \text{ principe} : \Delta U = W + Q, \text{ avec } \Delta U = n \cdot C_{v,m} \cdot \Delta T ; \text{ on a donc} : Q_v = \Delta U = n \cdot C_{v,m} \cdot \Delta T$$

rq : $P_i V = nRT_i$ et $P_f V = nRT_f$ s'il faut utiliser des données en P , V , n .

2.4) Transformation isobare

Caractérisée en coordonnées de Watt/Clapeyron par un segment horizontal de V_i à V_f .

On appellera **pressostat** un système jouant le rôle de « source de pression » (ex. : l'atm.).

On peut noter Q_p le transfert thermique pour insister sur le fait que la pression est constante.

$$P_{\text{ext}} = P = C^{\text{te}}, \text{ donc } W = -P \cdot (V_f - V_i), \text{ d'où} : W = -P \cdot V_f + P \cdot V_i = -nRT_f + nRT_i = -nR \cdot \Delta T$$

$$1^{\text{er}} \text{ principe} : \Delta U = W + Q_p, \text{ avec } \Delta U = n \cdot C_{v,m} \cdot \Delta T, \text{ ce qui donne} : Q_p = n \cdot (C_{v,m} + R) \cdot \Delta T$$

NB : envisageons un même $\Delta T > 0$, donc un même changement de l'état du gaz, obtenu par un chauffage soit isochore, soit isobare. L'apport d'énergie nécessaire est plus grand pour le chauffage isobare (sauf égalité si $P = 0$) ; la différence n'est pas absorbée par le gaz, mais correspond au travail nécessaire pour repousser la pression extérieure lorsque V augmente.

2.5) Transformation isotherme, réversible

En coordonnées de Watt/Clapeyron, on a un *arc d'hyperbole orienté*, d'équation : $P = \frac{nRT_0}{V}$.

☛ Ce n'est pas la situation de la vie courante où un système est thermiquement isolé pour que sa température reste constante (stockage adiabatique).

C'est la situation (très idéalisée) où l'on comprime/détend un gaz tellement lentement que :

- il est à *tout instant en (quasi-)équilibre mécanique* avec l'extérieur : $P = P_{ext}$ imposée (transformation parfois qualifiée de « mécaniquement réversible »),
- et en (quasi-)équilibre thermique avec l'extérieur : $T = T_0$ imposée (thermostat).

☛ Cette situation nécessite des parois *diathermanes* : elles permettent les *échanges thermiques* entre le gaz et le thermostat, échanges nécessaires à l'équilibrage thermique.

⚠ La double condition de quasi-équilibre mécanique et thermique entre le système et l'extérieur implique la **réversibilité d'une transformation isotherme**.

On peut noter Q_T le transfert thermique pour insister sur le fait que T est constante.

$$1^{\text{re}} \text{ loi de Joule : } \Delta T = 0 \Leftrightarrow \Delta U = 0$$

$$\Delta U = W + Q, \text{ donc } Q_T = -W.$$

$$\text{réversibilité : } \delta W = -P_{ext} dV = -P \cdot dV, \text{ donc } W = - \int_{V_i}^{V_f} nRT_0 \frac{dV}{V} = -nRT_0 \cdot \ln \left[\frac{V_f}{V_i} \right]$$

$$\text{comme } p_i V_i = nRT_0 = p_f V_f, \text{ on a aussi : } W = +nRT_0 \cdot \ln \left[\frac{p_f}{p_i} \right]; \text{ bilan :}$$

$$\Delta U_{isoT} = 0 ; W_{isoT} = -nRT_0 \ln \frac{V_f}{V_i} = nRT_0 \ln \frac{p_f}{p_i} = -Q_{isoT}$$

Détente : $P \searrow$, $V \nearrow$, $W < 0$: le gaz fournit du travail ; mais comme $U = C^{te}$, cette dépense est compensée par le transfert thermique : $Q = -W > 0$.

Compression : $P \nearrow$, $V \searrow$, $W > 0$: le gaz reçoit du travail ; mais comme $U = C^{te}$, cet apport est évacué par le transfert thermique : $Q = -W < 0$.

2.6) Transformation monotherme brutale

Si nous prenons le même état initial et le même état final que ci-dessus, mais si nous appliquons *brutalement* la pression $P_{ext} = P_f$ dès le début de la transformation, celle-ci n'est plus réversible. Le thermostat impose cependant $T_i = T_f = T_0$ et la transformation est *monotherme*.

$\Delta T = 0$, donc $\Delta U = 0$ d'après la 1^{re} loi de Joule ; $\Delta U = W + Q$, donc $Q = -W$.

$$\delta W = -P_{ext} dV = -P_f dV \text{ donc } (P_{ext} \text{ cte}) : W = - \int_{V_i}^{V_f} p_f dV = -p_f \cdot (V_f - V_i)$$

$$nRT_0 = p_i V_i = p_f V_f, \text{ donc } W_{monoT} = nRT_0 \left(\frac{V_i}{V_f} - 1 \right) = nRT_0 \left(\frac{p_f}{p_i} - 1 \right) = -Q_{monoT}.$$

On retrouve : détente $\Leftrightarrow W < 0$ et $Q > 0$; compression $\Leftrightarrow W > 0$ et $Q < 0$,

mais on note que W et Q sont différents de ce qu'ils étaient dans le cas de la réversibilité, ce qui met en évidence fait que **W et Q dépendent du chemin suivi entre deux états donnés**.

2.7) Transformation adiabatique réversible : loi de Laplace

C'est à nouveau une situation idéalisée (car réversible), mais plus facile à approcher que l'isotherme réversible, car on utilise la différence des temps de relaxation : $\tau_{\text{mécanique}} < \tau_{\text{thermique}}$.

On comprime ou on détend un gaz :

- suffisamment lentement pour que le gaz soit à *tout instant en équilibre mécanique* avec l'extérieur : $P = P_{\text{ext}}$ (transformation parfois qualifiée de « mécaniquement réversible ») ;
- mais suffisamment rapidement pour qu'il n'y ait *aucun transfert thermique* entre le gaz et l'extérieur. Cette condition est bien sûr plus facilement réalisée si les parois et le piston sont *athermanes* (calorifugés).

Les travaux n'étant plus compensés comme dans l'étude précédente, cette fois les températures initiales et finales sont différentes, comme le sont les pressions et les volumes.

Utilisation du premier principe sous forme différentielle

⚠ la réversibilité permet d'écrire ici le 1^{er} principe sous forme infinitésimale, en cours d'évolution, entre deux états infiniment proches :

$$dU = \delta Q + \delta W, \text{ or } dU = n \cdot C_{v,mol} \cdot dT = \frac{nR}{\gamma - 1} dT, \delta Q = 0 \text{ et } \delta W = -P \cdot dV \text{ car } P_{\text{ext}} = P, \text{ donc :}$$

$$\frac{nR}{\gamma - 1} dT = -p \cdot dV = -nRT \frac{dV}{V} \Rightarrow \frac{dT}{T} = -(\gamma - 1) \frac{dV}{V} \Rightarrow \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = -(\gamma - 1) \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

Ou en passant aux exponentielles : $T_f V_f^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1} = TV^{\gamma-1} = c^{\text{ste}}$

Loi(s) de Laplace

Le résultat obtenu constitue l'une des formes de la loi dite « de Laplace », mais il en existe deux autres, liant p et V , ou p et T , que l'on obtient en utilisant l'équation d'état $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$:

Loi(s) de Laplace pour une évolution adiabatique réversible d'un GP de coefficient γ :		
$p \cdot V^\gamma = c^{\text{te1}}$	$T \cdot V^{\gamma-1} = c^{\text{te2}}$	$P^{1-\gamma} \cdot T^\gamma = c^{\text{te3}}$

La 1^e forme est à retenir et il faut savoir en déduire les autres immédiatement !

NB : les constantes sont données par les conditions initiales.

NB : comme $\gamma > 1$, on a :

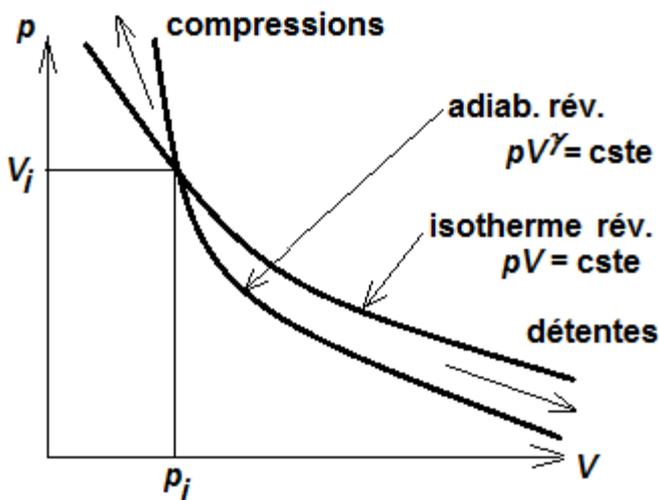
- *échauffement lors d'une compression*, car le travail reçu n'est pas évacué, et augmente U ;
- *refroidissement lors d'une détente*, car le travail fourni n'est pas compensé, et diminue U .

Dans le diagramme de Watt/Clapeyron

Les transformations adiabatiques réversibles sont représentées par des courbes hyperboliques

orientées car $p = \frac{c^{ste}}{V^\gamma} = \frac{p_i V_i^\gamma}{V^\gamma}$.

Elles ressemblent aux courbes isothermes, mais, *en un point commun* représentant un état $P(V)$ du gaz, **l'adiabatique réversible a une pente plus forte, en valeur absolue, que l'isotherme réversible**. Ce résultat important permettra un tracé qualitatif correct des suites de transformations utilisées pour modéliser différents dispositifs.



Démonstration : (pas à retenir)

$$p \cdot V^\gamma = c^{ste} \Rightarrow \ln(p) + \gamma \ln(V) = c^{ste}$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0, \text{ pente } \left(\frac{dp}{dV} \right)_{adia} = -\gamma \frac{p_i}{V_i}$$

$$p \cdot V = c^{ste} \Rightarrow \ln(p) + \ln(V) = c^{ste}$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = 0, \text{ pente } \left(\frac{dp}{dV} \right)_T = -\frac{p_i}{V_i}$$

On a donc : $\boxed{\left(\frac{dp}{dV} \right)_{adia} = \gamma \left(\frac{dp}{dV} \right)_T}$

NB : raisonner sur l'énergie reçue ou perdue permet de retrouver la relation d'ordre entre les pentes. Par ex., lors d'une détente adiabatique, le gaz perd de l'énergie, alors qu'il n'en perdrait pas si la détente était isotherme ; sa température diminue donc lors de la détente adiabatique, et donc la diminution de pression sera plus marquée pour une même augmentation de volume.

Travail échangé lors d'une transformation adiabatique (quelconque) du gaz parfait

On peut calculer W en écrivant $\delta W = -P_{ext} \cdot dV$ et en remplaçant P par son expression donnée en fonction de V par la loi de Laplace correspondante ; le faire à titre d'exercice !

Mais ce calcul suppose la transformation réversible.

Il y a une approche immédiate et plus générale, c'est d'utiliser le 1^{er} principe avec $Q = 0$:

$$\boxed{W_{adia} = \Delta U = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_f - T_i)}$$
 , relation vraie même en cas d'irréversibilité.

On peut ensuite utiliser la loi des GP pour, si c'est approprié, transformer ce résultat en faisant apparaître pressions et volumes : $W_{adia} = \frac{p_f V_f - p_i V_i}{\gamma - 1}$.

2.8) Cycle de Carnot

C'est un cycle réversible constitué de deux isothermes et de deux adiabatiques ; le gaz échange de l'énergie thermique uniquement avec deux sources de températures T_C et $T_F < T_C$. Représenter qualitativement un cycle de Carnot moteur, exprimer en fonction des températures le rapport des énergies thermiques avec $Q_C > 0$ reçue et $Q_F < 0$ perdue ; déterminer le rendement moteur, défini par le rapport du travail total fourni pour un cycle (soit $|W|$ compté positivement, du point de vue de l'utilisateur) au transfert thermique Q_C reçu.

2.9) Détente de Joule et Gay-Lussac :

Expérience historique, c'est le prototype d'une *transformation fondamentalement irréversible* ; il s'agit d'une détente adiabatique dans le vide.

☛ Il est hors de question ici de décomposer la transformation en transformations infinitésimales car elle n'est évidemment pas quasi-statique ; elle est certes adiabatique, mais les lois de Laplace ne s'appliquent pas.

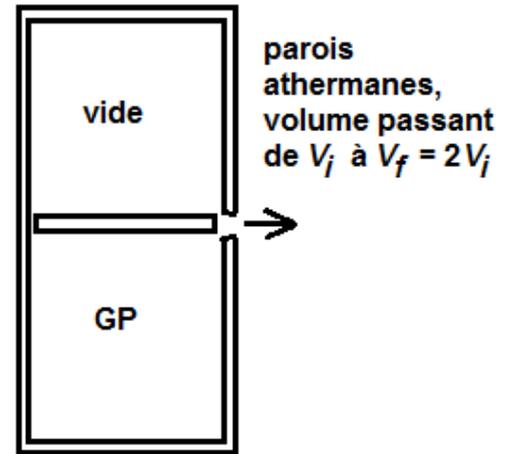
Nous pouvons écrire :

$$\Delta U = W + Q$$

avec : $Q = 0$ (adiabatique)

et : $W = 0$ (détente dans le vide)

d'où : $\Delta U = 0$: cette détente est **iso-énergétique** par construction (c'est le but).



Pour le gaz parfait, la 1^{re} loi de Joule entraîne $\Delta T = 0$: la transformation est **monotherme**.

Pour un gaz réel, on observe une variation de température, liée aux interactions entre molécules du gaz, qui sont sensibles aux distances intermoléculaires.

La détente de Joule et Gay-Lussac est donc un test des interactions intermoléculaires.



L'expérience conduite avec un gaz réel conduit en général à un refroidissement. On peut tenter une explication microscopique : lorsque le volume disponible pour les molécules augmente, celles-ci s'éloignent les unes des autres ; comme les interactions (à grande distance) entre molécules sont attractives, l'énergie d'interaction (non nulle pour un gaz réel) augmente ; et comme l'énergie interne reste constante, on en déduit que l'énergie cinétique microscopique diminue, donc la température aussi. Mais ce n'est là qu'une approche simplifiée qui n'explique pas tout, car pour certains gaz (H_2 , $He...$), et pour certaines conditions initiales, la température augmente au contraire.

2.10) Variante : entrée d'air atmosphérique dans un récipient vide

L'air ambiant (pressostat P_0 et thermostat T_0) entre brusquement dans une bouteille de volume V_B dans laquelle on avait préalablement fait le vide. On prend comme système d'étude les n moles qui entrent dans la bouteille ; le phénomène est suffisamment rapide pour avoir une transformation adiabatique, irréversible.

On veut calculer la température du gaz une fois dans la bouteille, T_B , qui est *a priori* différente de T_0 .

☛ Le calcul de W nécessite de distinguer entre la frontière du système en contact avec P_0 constante, et celle en contact (si l'on peut dire) avec le vide de la bouteille...

On obtient $T_f = \gamma \cdot T_0$: l'échauffement est important ! Il est dû au caractère adiabatique, qui fait que le gaz reçoit le travail de l'atmosphère qui l'a poussé, tandis qu'il ne rencontre aucune résistance pour entrer dans la bouteille et donc ne travaille pas (ne dépense pas d'énergie).

3^e partie : Premier principe et enthalpie

3.1) Définition

L'enthalpie est la **fonction d'état extensive** définie par $H = U + PV$.



L'idée est qu'il y a comme une sorte d'énergie potentielle associée à la pression d'un système, puisque cette pression lui permettra le cas échéant de travailler, et qu'on va ajouter cette énergie à l'énergie interne. Ce n'est pas tout à fait aussi simple car le travail des forces pressantes fait intervenir la pression extérieure et non la pression du gaz...

3.2) Intérêt de l'enthalpie

Transformation *monobare* : $P_{initiale} = P_{finale} = P_{ext} = C^{te}$.

Transformation *isobare* : à tout instant $P = P_{ext} = C^{te}$.

Dans l'un ou l'autre cas, le travail des forces de pression se calcule de la même façon :

$$W = - \int_{V_{initial}}^{V_{final}} p_{ext} dV \text{ et } P_{ext} = C^{te} \Rightarrow W_{pression} = - P_{ext} \cdot (V_{final} - V_{initial})$$

or $P_{initiale} = P_{finale} = P_{ext} \Rightarrow P_{ext} \cdot (V_{final} - V_{initial}) = P_{finale} \cdot V_{final} - P_{initiale} \cdot V_{initial} = \Delta(p \cdot V)$

et donc ; $W_{pression} = - \Delta(p \cdot V)$

Reprenons le premier principe sous sa forme générale :

$$\Delta E_{méca} + \Delta U = W + Q$$

$$\text{soit : } \Delta E_{méca} + \Delta U = W_{pression} + W_{nc, autres} + Q = - \Delta(p \cdot V) + W_{autres} + Q$$

et on regroupant les termes on obtient dans le membre de gauche de l'égalité :

$$\Delta U + \Delta(p \cdot V) = \Delta(U + p \cdot V) = \Delta H$$

l'enthalpie révèle ici tout son intérêt : elle évite d'avoir à calculer $W_{pression}$ et on utilisera le...

Premier principe pour une transformation mono/isobare :

$$\Delta E_{méca} + \Delta H = W_{nc, autres \text{ que } pression} + Q$$

On en déduit naturellement cette forme très utilisée :

$$\text{Système fixe, forces pressantes uniquement, transformation mono/isobare : } \Delta H = Q_p.$$

Et pour les transformations quasi-statiques, on pourra utiliser une écriture différentielle.

3.3) Cas des changements d'état physique

L'enthalpie est systématiquement utilisée pour étudier **les changements d'état** qui se produisent à une pression donnée (souvent P_{atm} s'impose au système).

On aura donc $\Delta H = Q_p$, avec par extensivité : $\Delta H = m \cdot \Delta h_{1 \rightarrow 2} = n \cdot \Delta H_{mol 1 \rightarrow 2}$.

Chaleur latente de changement d'état :

La grandeur massique $\Delta h_{1 \rightarrow 2}$ est la plus employée, on l'appelle « *enthalpie massique de changement d'état* », mais aussi « *chaleur latente* » notée ($L_{1 \rightarrow 2}$), expression qui fait allusion au fait que cette grandeur apparaîtra dans un transfert thermique lors du changement de phase.

Variation d'enthalpie et transfert thermique au cours d'un changement d'état :	m : masse qui change d'état n : nombre de mol qui change d'état. (attention aux unités dans les énoncés !)
$\Delta H = m \cdot \Delta h_{1 \rightarrow 2} = n \cdot \Delta H_{mol\ 1 \rightarrow 2} = Q_p$	

☛ Calcul algébrique, du point de vue du corps qui change d'état, et $\Delta h_{2 \rightarrow 1} = -\Delta h_{1 \rightarrow 2}$.

☛ Les enthalpies de changement d'état sont positives dans le sens : solide → liquide → gaz car il faut rompre des liaisons entre molécules pour ce faire, ce qui nécessite un apport d'énergie depuis l'extérieur (expérience courante quand on est mouillé !).

On notera que les chaleurs latentes de changement d'état sont élevées, surtout en ce qui concerne la vaporisation, ce qui a pour conséquence que **les changements d'états font intervenir des transferts thermiques importants**.

Par exemple, avec $c_{eau} = 4,18 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$, il faut apporter $m \cdot c_L \cdot \Delta\theta \approx 418 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour élever la température de l'eau de 0°C à 100°C, et 2265 kJ·kg⁻¹ de plus pour la vaporiser.

📖 Conséquences naturelles importantes : lenteur de la fonte des glaces et des neiges « éternelles », évaporation limitée pendant la nuit par manque d'énergie disponible dans l'environnement en l'absence du rayonnement solaire, régulation thermique des êtres vivants par la transpiration... mais également beaucoup de conséquences technologiques : par exemple, les changements d'états sont utilisés dans les **fluides caloporteurs** (c.-à-d. qui transportent de la chaleur d'un point à un autre), et nous les verrons intervenir dans les « machines thermiques ».

Enthalpies molaires :

L'enthalpie étant une fonction d'état, on peut raisonner sur l'enthalpie des différentes phases qui interviennent, en utilisant les grandeurs massiques et l'extensivité, comme pour les volumes.

Soit un mélange diphasé avec les titres massiques x_1 et $x_2 = 1 - x_1$:

l'enthalpie du mélange est (extensivité) : $H = x_1 m \cdot h_1 + (1 - x_1) m \cdot h_2$

soit pour l'**enthalpie massique d'un mélange diphasé** : $h = x_1 \cdot h_1 + (1 - x_1) \cdot h_2$

Cela signifie que comme toute grandeur extensive, l'enthalpie suit la « règle des moments ».

☛ **ne pas confondre** $L_{1 \rightarrow 2} = \Delta h_{1 \rightarrow 2}$, qui est une donnée, avec la variation effective ΔH de l'enthalpie du système qui change d'état, grandeur qui dépend des quantités mises en jeu et du sens de la transformation ($L_{2 \rightarrow 1} = -L_{1 \rightarrow 2}$) : $\Delta H = m \cdot L_{\text{é.i.} \rightarrow \text{é.f.}}$.

Exemple :

- enthalpie de vaporisation de l'eau à 100°C : $\ell_{vap} = \Delta h_{vap} = 2265 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1} = 2265 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$;

- si 20 g de vapeur d'eau se condensent à 100°C : $\Delta H = m \times \Delta h_{gaz \rightarrow liq} = -m \times \ell_{vap} = -45,3 \text{ kJ}$.

3.4) Capacité thermique dite « à pression constante »

☛ Malgré son nom, on ne l'utilise pas seulement lorsque la pression est constante !

Définition :

$C_p(T, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$	C_p : capacité thermique à volume constant (en J·K ⁻¹) ; $H = U + PV$: énergie interne.
--	---

Extensivité : comme H est extensive, C_p l'est aussi ; on l'utilise donc les valeurs *molaire* $C_{p,mol} = C_p / n$, *intensive*, en J·K⁻¹·mol⁻¹, et *massique* $c_p = C_p / m$, *intensive*, en J·K⁻¹·kg⁻¹.

3.5) Enthalpie et capacité thermique Cp du gaz parfait

À partir de $U(T)$ et de l'équation d'état $PV = nRT$, il vient : $H(T) = U(T) + nRT$, d'où :

Relation de Mayer :	$C_p - C_v = nR$
2 ^e loi de Joule :	H_{GP} ne dépend que de T
GP monoatomique, à toute température :	$H_{mol} = \frac{5}{2}RT$ et $C_{p,mol} = \frac{5}{2}R$
GP diatomique, à température usuelle :	$H_{mol} = \frac{7}{2}RT$ et $C_{p,mol} = \frac{7}{2}R$

Coeff. de Laplace (déf.) : $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_{p,mol}}{C_{v,mol}} = \frac{c_p}{c_v}$; $\gamma_{monoat.} = 5/3 \approx 1,67$; $\gamma_{diat.} = 7/5 = 1,40$.

⚠ la relation de Mayer étant sous-entendue, on caractérise souvent un gaz par la donnée de son coefficient γ : on doit alors en déduire C_p et C_v à l'aide $\gamma = C_p/C_v$, soit :

Coefficient de Laplace : $\gamma = \frac{C_{p,mol}}{C_{v,mol}}$	$C_{v,mol} = \frac{R}{\gamma-1}$ et $C_{p,mol} = \frac{\gamma R}{\gamma-1}$
---	---

3.6) Enthalpie d'une phase condensée, indilatable et incompressible

rappel : la dilatabilité est la variation de volume résultant des variations de température, la compressibilité est la variation de volume résultant des variations de pression.

Liquides et solides sont modérément dilatables, et très peu compressibles.

Pour des variations pas trop importantes de température et de pression, liquides et solides pourront donc être considérés de volume fixe.

Dans l'hypothèse du volume V constant, on a

$$\Delta H = \Delta(U + PV) = \Delta U + V \cdot \Delta P = C_v \cdot \Delta T + V \cdot \Delta P$$

Estimons ces deux termes pour l'unité de masse d'un solide ou d'un liquide :

$c_v \cong 1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et $v \cong 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$; alors pour $\Delta T = 10 \text{ K}$ et $\Delta P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, on aura $c_v \cdot \Delta T \cong 10^4 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$ alors que $v \cdot \Delta P \cong 10^2 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$.

En général, si la pression ne varie pas trop, on aura : $\int_{T_{initiale}}^{T_{finale}} C_v(T, V) \cdot dT \gg V \cdot \Delta p$.

On utilisera donc les résultats suivants pour une phase condensée :

Capacités calorifiques d'une phase condensée :	$C_p \cong C_v = C$
Variations de U et H pour une transformation dans laquelle la pression varie modérément :	$\Delta H \cong \Delta U \cong \int_{T_{initiale}}^{T_{finale}} C(T) \cdot dT$

☛ on aura souvent (mais pas systématiquement) : $C(T) = c^{ste} \Rightarrow \Delta H = C \cdot \Delta T$; il est prudent de toujours commencer un calcul en posant a priori l'intégrale, même si elle se révèle triviale.

Valeurs numériques de capacités massiques pour les phases condensées :

Comme cela a été signalé au sujet de C_V , il n'y a pas lieu pour les phases condensées de distinguer les transformations à volume constant ou pression constante. On notera simplement C .

Eau liquide : $c(\text{eau liq.}) \cong 4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à température ambiante.

Cette valeur dépend peu de la température : ainsi, à 0°C , $c_{\text{eau,liquide}} = 4,19 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$.

En revanche, c dépend de la structure du matériau : à 0°C , $c_{\text{glace}} = 2,09 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$.

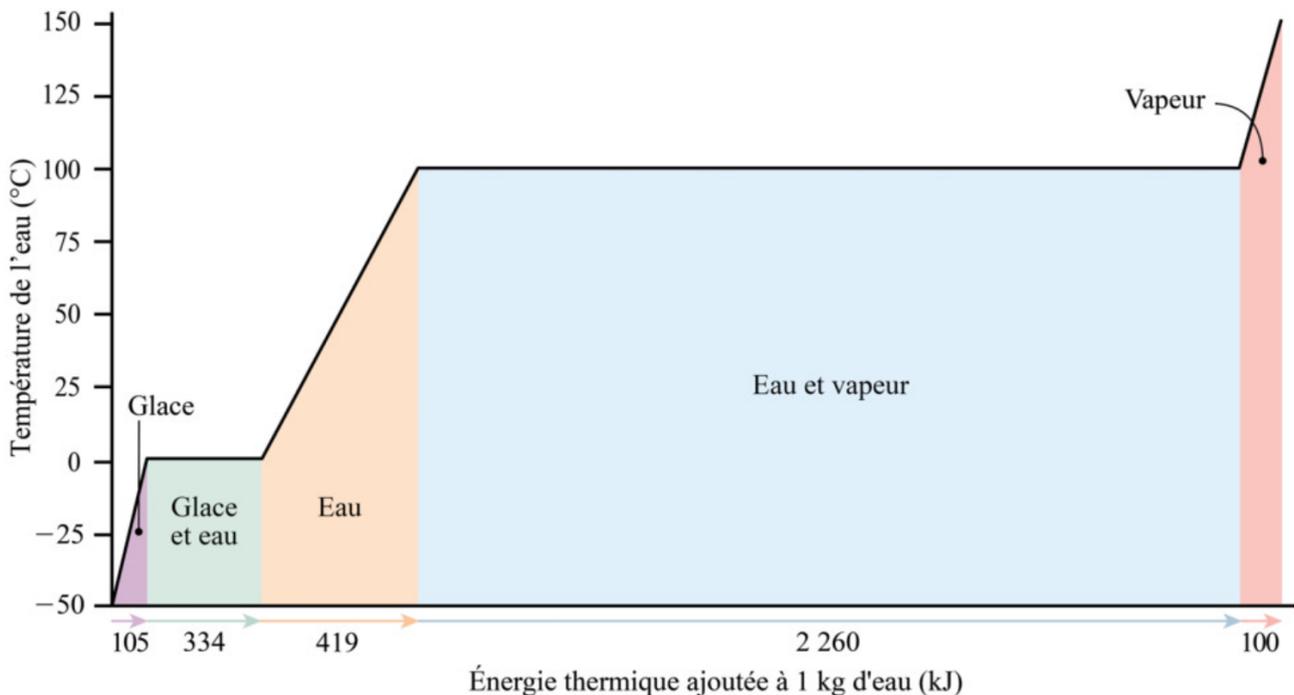
A titre de comparaison :

Capacités calorifiques massiques de quelques phases condensées ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)										
graphite	Al	Cu	Fe	Mg	argile	sable	béton	chêne	alcool	mazout
1,02	0,90	0,39	0,45	1,02	0,88	0,80	0,88	2,4	2,38	2,07

On constate que :

- la capacité calorifique des liquides est souvent plus élevée que celle des solides ;
- la capacité calorifique de l'eau est plus élevée que celle beaucoup d'autres corps purs ; ceci a des conséquences climatiques importantes ; par exemple, les climats océaniques sont tempérés par l'inertie thermique des masses d'eaux. Et cela est mis à profit lorsqu'on a besoin de transporter de l'énergie thermique : chauffage central, refroidissement des moteurs thermiques...

3.7) Récapitulatif : les diverses variations d'énergie/enthalpie d'un corps pur



<https://monde.ccdmd.qc.ca/ressource/?id=125597>

Les segments inclinés correspondent au corps pur monophasé et illustrent $\Delta H = C_P \cdot \Delta T$.

On visualise bien la grande valeur de la chaleur latente de vaporisation.

4^e partie : Applications de type calorimétrique

La **calorimétrie** est une application fondamentale du 1^{er} principe car elle permet de mesurer les échanges thermiques entre différents sous-systèmes. Elle est indispensable si l'on veut faire de la thermodynamique quantitative. Ses principes sont fort simples mais la mise en œuvre demande beaucoup de soin pour donner des résultats concluants.

4.1) Principes de la calorimétrie adiabatique

Calorimètre adiabatique : c'est une enceinte fermée aux parois athermanes (dans l'idéal).

Le système étudié est « tout ce qui est à l'intérieur du calorimètre », système dont l'énergie interne U est *par extensivité* la somme des énergies internes des différents sous-systèmes réunis dans le calorimètre ; il en est de même pour l'enthalpie H .

Certains calorimètres peuvent être hermétiquement fermés et sont assez rigides que leur contenu évolue à volume constant (cas des "bombes calorimétriques" utilisées pour étudier des combustions ou des explosions) ; le premier principe s'écrit alors : $\Delta U = Q_v = 0$.

Un type d'appareil plus courant, tout en étant soigneusement isolé, ménage une communication de pression avec l'atmosphère qui impose alors sa pression au système, qui subit des transformations au moins monobares et souvent isobares ; on a donc dans ce cas : $\Delta H = Q_p = 0$.

Calorimètre adiabatique isochore : $\Delta U = \Sigma(\Delta U_i) = 0$

Calorimètre adiabatique mono/isobare : $\Delta H = \Sigma(\Delta H_i) = 0$ (cas le plus fréquent)

Rq : avec des phases condensées, les deux grandeurs sont peu différentes. Mais les transformations étudiées en calorimètre isochore mettent en général en jeu des gaz (combustions, explosions).

Méthode d'utilisation du premier principe : on utilise les **deux propriétés fondamentales** :

- H est extensive, on utilise donc les propriétés des sous-systèmes pour avoir les ΔH_i ;
- H est une fonction d'état, ce qui permet de modéliser la transformation réelle par une succession d'étapes plus simples menant du même état initial au même état final, et d'affirmer que cette succession conduit au même bilan enthalpique total.

4.2) Méthode des mélanges

Mélange :

Dans un calorimètre adiabatique on introduit :

- une masse m_1 d'une phase condensée (1), de capacité calorifique massique c_1 , de température initiale θ_1 ;
- une masse m_2 d'une phase condensée (2), de capacité calorifique massique c_2 , de température initiale θ_2 ;
- lorsque l'équilibre du mélange est atteint, on mesure la température finale θ_f .

Bilan enthalpique pour un calorimètre isobare (ou énergétique si calorimètre isochore) :

- le premier principe s'écrit globalement $\Delta H = 0$ entre é.i. et é.f. ;
- l'enthalpie est extensive donc $\Delta H = \Delta H_{\{1\}} + \Delta H_{\{2\}}$;

On n'a pas besoin de décrire le détail de ce qui se passe au cours du temps dans l'enceinte, il suffit de *constater l'obtention d'une température finale* unique du système {1, 2} pour écrire les variations des fonctions d'état H_1 et H_2 , les capacités thermiques étant supposées constantes :

$$\Delta H_{\{1\}} = m_1 c_1 (\theta_F - \theta_1) \text{ et } \Delta H_{\{2\}} = m_2 c_2 (\theta_F - \theta_2), \text{ donc } m_1 c_1 (\theta_F - \theta_1) + m_2 c_2 (\theta_F - \theta_2) = 0.$$

Cette équation permet de déterminer c_1 lorsqu'on connaît c_2 , ou réciproquement.

Le même appareillage sert à mesurer d'autres grandeurs thermodynamiques énergétiques, toujours avec le même type de raisonnement.

Remarquons que l'expression obtenue montre que θ_F est un barycentre de θ_1 et θ_2 , de sorte que θ_F est comprise entre θ_1 et θ_2 . Autrement dit, un mélange de chaud et de froid donne... du tiède. Cela peut paraître trivial, mais notons que ce qui nous apparaît trivial n'est souvent que ce que l'on sait déjà, sans qu'on n'ait jamais approfondi... Un prochain chapitre y reviendra !

4.3) Prise en compte de changements d'état

Les changements d'état s'effectuent à une température donnée mais s'accompagnent de variations d'enthalpie qu'il faut prendre en compte. On utilise le fait qu'il est possible de décomposer la transformation en étapes (fictives) pour un même bilan enthalpique, de façon à *faire apparaître les situations où les données disponibles peuvent être utilisées*.

Exemple : é.i. = $\{m_1 \text{ glace } \theta_1 + m_2 \text{ eau chaude } \theta_2\} \rightarrow \text{é.f.} = \{m_1 + m_2 \text{ eau tiède } \theta_3\}$;
données : $c(\text{eau liquide})$, $c(\text{eau solide})$, et la chaleur latente de fusion à 0°C .

La contrainte est alors d'envisager la fusion à 0°C pour avoir $\Delta H_{\text{fus}} = m_1 L_{\text{fus}}$.

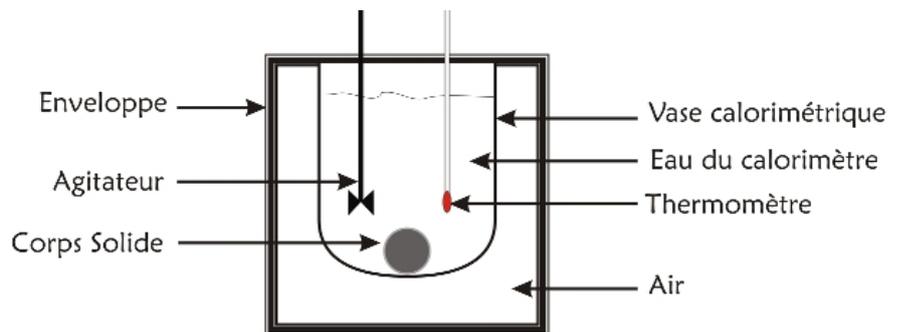
La transformation réelle sera donc modélisée par :

é.i. $\rightarrow \{m_1 \text{ glace à } 0^\circ\text{C} + m_2 \text{ eau } \theta_2\} \rightarrow \{m_1 \text{ eau à } 0^\circ\text{C} + m_2 \text{ eau } \theta_2\} \rightarrow \text{é.f.}$; voir TD.

4.4) Intérêt d'utiliser de l'eau

Ci-contre, le schéma de principe d'un calorimètre qui pourrait servir à mesurer la capacité calorifique d'un solide par la méthode des mélanges.

Le fait que l'un des sous-systèmes soit un liquide a un triple intérêt :



d'une part cela permet de *mélanger et d'assurer une homogénéisation* de la température, d'autre part il est plus facile de *mesurer la température d'un liquide* en y plongeant un thermomètre que de mesurer celle dans un solide ; cela permet enfin de *prendre en compte le comportement thermique* du calorimètre. Pour cela, on modélise le calorimètre réel et ses accessoires par un calorimètre idéal contenant une masse d'eau fictive μ , qui est sa **valeur en eau**, telle que $C_{\text{calorimètre}} = \mu C_{\text{eau}}$. Dans les calculs, cette masse μ s'ajoute à celle introduite ; voir TD.

4.5) L'effet Joule et la calorimétrie électrique

Comment peut-on déterminer une capacité calorifique de manière *absolue*, pour au moins la première d'entre elles ? La question a été résolue par Joule lui-même, et a donné son nom à l'**effet-Joule**. On plonge dans un calorimètre, contenant une masse m d'eau liquide de température θ_1 , une résistance électrique r parcourue, pendant un intervalle de temps τ , par un courant d'intensité i . Si on appelle μ la valeur en eau de l'ensemble {calorimètre + résistance}, nous avons : $\Delta H = W_{\text{elec}}$ donc $(m + \mu) C_{\text{eau}} (\theta_f - \theta_1) = r \cdot i^2 \cdot \tau$ et nous pouvons en déduire C_{eau} .

Connaissant cette valeur, par la méthode des mélanges on peut en déduire toutes les autres.

Conclusion sur les échanges d'énergie

Toute augmentation (ou diminution) de l'énergie totale (microscopique et macroscopique) d'un système s'accompagne respectivement d'une diminution (ou augmentation) égale de l'énergie d'autres systèmes : *la création spontanée d'énergie n'existe pas*.

Dans notre monde moderne, nous "consommons" énormément d'énergie interne dans les réactions chimiques (de combustion, de transformations) ou nucléaires, produisant de l'énergie thermique. Nous transformons cette énergie thermique en énergie mécanique, que nous utilisons sous cette forme, ou après transformation en énergie électrique. Le résultat final est une augmentation de l'énergie mécanique *microscopique* (énergie thermique) de notre environnement, énergie interne diffuse qui est en général devenue inutilisable facilement ! (cf. pp.111-112)

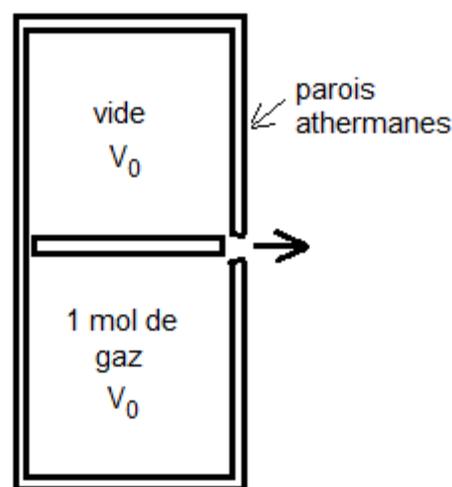
Toutes ces transformations motrices génèrent un transfert d'énergie macroscopique, ordonnée et facilement utilisable, vers de l'énergie microscopique désordonnée et peu récupérable : on parle de « **dégradation de l'énergie** ». Cela dans le « **second principe** » de la thermodynamique que nous allons étudier maintenant.

Thermodynamique⁶ :

Second principe de la thermodynamique

Le 1^{er} principe de la thermodynamique est un principe de conservation de l'énergie, qui ne permet pas de prévoir le **sens d'évolution** des systèmes, ou d'expliquer que certaines transformations ne s'observent jamais (alors qu'elles respectent le principe de conservation).

Par exemple, un glaçon ne se forme jamais dans de l'eau tiède qui se réchaufferait ! Ou dans la détente de Joule et Gay-Lussac décrite au chapitre précédent, le 1^{er} principe dit que $\Delta U = 0$, mais il ne permet pas d'expliquer que la transformation se produit toujours dans le sens de la *détente* : le gaz ne se retrouve jamais *spontanément* entièrement dans l'un des deux compartiments, ou alors avec une probabilité tellement faible que ce processus serait en pratique inobservable : en effet, si l'on considère que chacune des $N_A \approx 6.10^{23}$ molécules du gaz a une probabilité $\frac{1}{2}$ de se trouver dans l'un des deux compartiments, et que les molécules sont indépendantes les unes des autres, la probabilité pour qu'elles se retrouvent *toutes* dans le même compartiment est $1/(2^{N_A})$, autant dire nulle...



Dans ce chapitre, notre but est double :

- énoncer (de manière axiomatique) un principe qui rende compte de l'impossibilité pour certaines transformations de se produire spontanément : c'est le **second principe** ;
- donner une interprétation microscopique de ce principe.

1.1) Ludwig BOLTZMANN

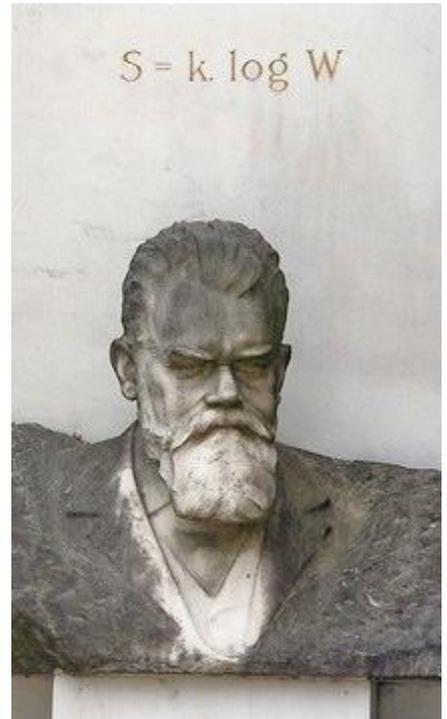
La « **physique statistique** » est issue des travaux de Ludwig BOLTZMANN (1844-1906). Au moment où il publie ses travaux, la **physique des milieux continus** (approche développée dans les chapitres précédents) décrit de manière satisfaisante le comportement de la matière, et l'existence des atomes n'est pas fermement établie (malgré les travaux de DALTON et d'AVOGADRO, vers 1810 ; en 1926 seulement, Jean PERRIN recevra le prix Nobel de physique pour récompenser la validation scientifique définitive de l'hypothèse atomique).

Reprenant les idées de Démocrite (v^e s. b.c.), Boltzmann suppose au contraire que « la matière peut être considérée comme un ensemble d'entités indivisibles ». Le nombre de ces entités étant a priori très grand (personne n'en sait davantage à cette époque), il ne peut connaître les propriétés (de position, de mouvement...) de chacune d'elle. Il effectue alors des calculs statistiques, sur des bases probabilistes (rq : ces probabilités sont sans rapport avec les probabilités de nature quantique, elles résultent de la méconnaissance que l'on a du système à l'échelle microscopique).

Les calculs de Boltzmann lui permettent d'expliquer de nombreux résultats expérimentaux, de démontrer l'équation d'état du gaz parfait, puis celle de Van der Waals, d'expliquer les propriétés de transport dans les fluides : viscosité, diffusion, conductibilité thermique...

Génie précurseur contesté, Boltzmann, dépressif, se suicida en 1906. Sur sa tombe, est aujourd'hui inscrite une équation qui porte son nom et détermine le sens de l'évolution des systèmes : $S = k \cdot \log W$, et k (ou k_B) est appelée la « constante de Boltzmann ».

Pour clore ce chapitre, nous allons donner quelques éléments montrant comment relier le 2nd principe avec les propriétés *microscopiques* des systèmes.



1.2) Lien qualitatif entre irréversibilité et désordre

Reprenons d'abord quelques exemples de transformations irréversibles.

Lors d'une détente de Joule-Gay Lussac, le gaz ne se rassemble jamais dans une moitié du récipient, de même qu'une goutte d'encre injectée dans un verre d'eau s'y dilue et ne se reconstitue jamais. Notons au passage que le « désordre » du système augmente lors de ces évolutions « naturelles » ; on peut dire aussi que l'information sur le système diminue lorsque les particules se mélangent (on ne sait plus dans quel volume se trouvent les particules de telle ou telle espèce, alors qu'on le savait avant mélange).

De même, lorsque l'irréversibilité d'une transformation provient de l'*homogénéisation* de températures initiales différentes, on peut aussi affirmer que le désordre du système augmente, et que l'information que nous en avons diminuée, car les répartitions statistiques des vitesses des molécules deviennent les mêmes en tous points (le système est « moins bien rangé » à la fin de la transformation qu'au début).

L'irréversibilité peut trouver son origine dans la dissymétrie entre travail et chaleur : on peut transformer du travail en chaleur (l'effet Joule) mais on ne peut faire circuler un courant dans une résistance en la plongeant dans de l'eau chaude : cet exemple montre qu'une agitation désordonnée ne se transforme pas spontanément en mouvement ordonné. Boltzmann comprit et expliqua que :

L'irréversibilité naît de la complexité des systèmes qui sont formés d'un grand nombre de particules, mais dont nous ne percevons que l'état macroscopique.

L'évolution spontanée se fait alors dans le sens de l'augmentation du désordre microscopique, ce qui entraîne une dégradation de l'information associée au système.

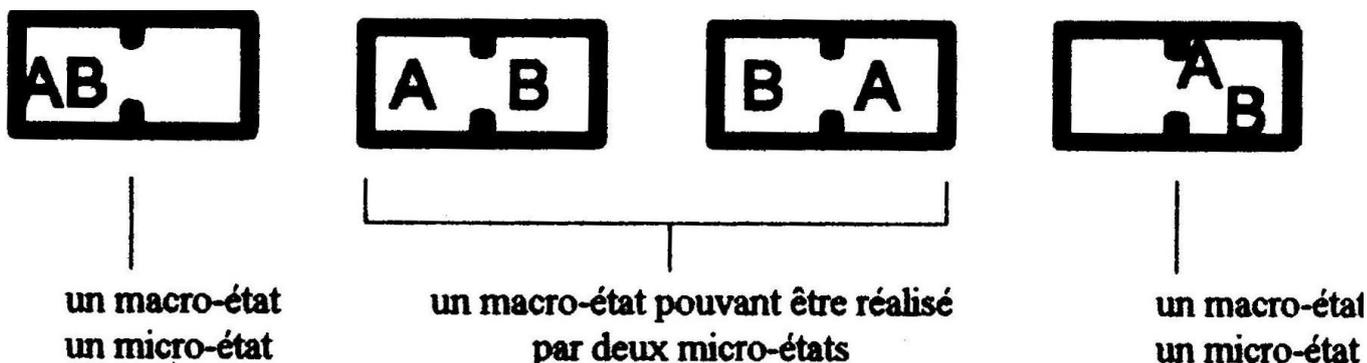
1.3) États d'équilibre d'un système, micro-états et macro-états

macro-état : état identifiable par l'expérimentateur au niveau macroscopique.

micro-état : état décrit au niveau microscopique.

⚠ plusieurs micro-états différents peuvent être perçus comme identiques par un observateur macroscopique : on appelle **nombre de complexions** du système, noté $\Omega(E)$, le nombre de micro-états donnant un macro-état E donné (rq : c'est le W de la tombe de L.B., mais il vaut mieux noter Ω pour éviter la confusion avec le travail généralement noté W).

Un exemple classique est celui d'une boîte contenant deux particules mobiles A et B ; la boîte est divisée en deux compartiments par une cloison percée d'un trou permettant le passage des particules. La grandeur mesurée est le nombre de particules par compartiment (dont dépend directement la pression dans le cas d'un grand nombre de particules) :

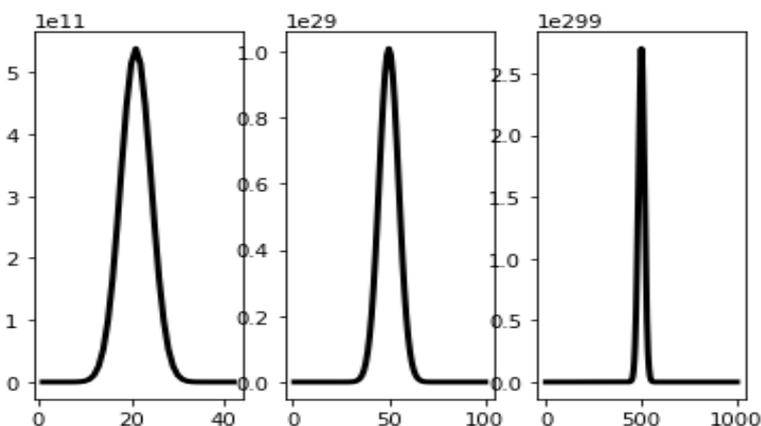


Si l'on admet que les quatre micro-états sont équiprobables, les macro-états du système ci-dessus ont les probabilités respectives $1/4$, $1/2$ et $1/4$. Avec 3 particules, on obtient 4 macro-états (3-0, 2-1, 1-2, 0-3) de probabilités respectives ($1/8$, $3/8$, $3/8$, $1/8$), etc.

Si l'on généralise à N particules, il y a 2^N micro-états, et on a pour le macro-état « p particules dans un compartiment » :

$$\Omega(p) = C_N^p = \frac{N!}{(N-p)!p!} .$$

Lorsque N augmente, la distribution des probabilités $\Omega(p)$ se resserre autour du maximum pour lequel $p = N/2$:



Pour N très grand (de l'ordre du nombre d'Avogadro), la probabilité $\Omega(p)/N$ d'obtenir un macro-état est donc donnée par une fonction de Gauss extrêmement « pointue » autour de $p = N/2$, ce qui signifie que pratiquement tous les micro-états correspondent à ce macro-état qui est alors – et de très loin ! – le plus probable. *Comment cela se traduit-il sur l'observation ?*

1.4) États accessibles et théorème ergodique :

Les états accessibles sont les micro-états compatibles avec les contraintes imposées au système ; nous admettrons les postulats suivants :

- équiprobabilité : tous les micro-états accessibles d'un système isolé sont équiprobables ; la probabilité d'un macro-état E est donc proportionnelle à $\Omega(E)$;

- théorème ergodique : observé pendant une très longue durée, un système isolé passe dans chaque macro-état un temps proportionnel à la probabilité de cet état.

Ainsi, la durée d'occupation d'un macro-état E , et donc la probabilité de l'observer, est proportionnelle à $\Omega(E)$. Appliquons cette propriété à une détente irréversible de Joule Gay-Lussac, pour un volume passant de V à $2V$: une fois la communication établie entre compartiments, le système "explore" tous les états qui lui sont accessibles, et que l'on perçoit sous la forme de valeurs de pressions qui correspondent aux macro-états « p particules dans un compartiment, et $(N - p)$ dans l'autre » évoqués précédemment. Après un régime transitoire, l'hypothèse ergodique est vérifiée et l'on observe le système dans ses états les plus probables pour lesquels $p \cong N/2$, ce qui se traduit par l'égalité des pressions entre les deux compartiments.

Pour tout système comportant un nombre élevé de constituants microscopiques, **le macro-état le plus probable constitue de fait l'état d'équilibre du système** car les fluctuations autour de cet état sont macroscopiquement inobservables.

1.5) Définition statistique de l'entropie S et second principe

Entropie :

$$S = k_B \cdot \ln(\Omega(E))$$

k_B : constante de Boltzmann ;

$\Omega(E)$: nombre de complexions, c.-à-d. nombre de micro-états correspondant au macro-état E .

- S est par définition une **fonction d'état**, et elle se mesure en J/K ;
- elle est **extensive** car pour des états E_1 et E_2 indépendants on a $\Omega(E_1 \cup E_2) = \Omega(E_1) \cdot \Omega(E_2)$, et donc $S(E_1 \cup E_2) = S(E_1) + S(E_2)$.
- elle est fonction croissante de $\Omega(E)$:

Le second principe sous sa forme la plus concise traduit le fait que le système est statistiquement dans son état le plus probable, en énonçant que :

L'entropie d'un système isolé tend à augmenter vers son maximum.

L'application de ce principe justifie l'augmentation spontanée de désordre, un macro-état ayant d'autant plus de micro-états, donc de probabilité d'observation, qu'il est moins ordonné.

1.6) Exemples

Détente de Joule et Gay-Lussac

Lors de la détente, la température est constante pour le gaz parfait, donc le nombre de complexion lié à la distribution des vitesses du gaz est inchangé. Par contre, si le volume du gaz double, chaque molécule peut occuper deux fois plus de positions, donc le nombre de complexions est multiplié par 2 pour chaque molécule.

Pour des particules indépendantes, de nombre $N = n \cdot N_A$, on a : $\Omega(E_{\text{final}}) = 2^N \cdot \Omega(E_{\text{initial}})$
et donc : $\Delta S = k_B \cdot [\ln(\Omega(E_{\text{final}})) - \ln(\Omega(E_{\text{initial}}))] = k_B \cdot [\ln(2^N)] = n \cdot N_A \cdot k_B \cdot \ln(2) = n \cdot R \cdot \ln(2)$.

A.N. : $\Delta S_{\text{GL}} = 5,76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ si le volume double.

Jeux de lettres

Soit le macro-état « *chacune des 26 cases d'un tableau contient l'une des 26 lettres de l'alphabet* » ; il admet $26!$ soit $4 \cdot 10^{26}$ micro-états, son entropie statistique vaut $8,5 \cdot 10^{-22} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Remarquons que cette entropie est très faible ! même si le nombre de complexions nous paraît grand (en remplissant en continu un tableau toutes les 15 s, il nous faudrait 10^{26} min soit environ 200 milliards de milliards d'années pour écrire toutes les combinaisons !!!), pourtant il ne concerne que 26 éléments, alors que les systèmes thermodynamiques en comptent des moles !

Prenons maintenant le macro-état « *écrire dans un tableau de 26 cases d'abord les 6 voyelles, puis les 20 lettres restantes* » : il admet $6! \times 20!$ soit $1,75 \cdot 10^{21}$ micro-états (environ 200 000 fois moins que précédemment), et son entropie statistique vaut $6,75 \cdot 10^{-22} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, de 20% plus faible que la valeur précédente, le système des 26 lettres étant plus ordonné.

Puis « *écrire dans un tableau de 26 cases d'abord les 20 consonnes dans l'ordre, puis les 6 voyelles* » : il admet $6! = 720$ micro-états, son entropie statistique vaut $9,1 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ (soit 11% de la valeur de départ).

Enfin « *écrire dans un tableau de 26 cases l'alphabet dans l'ordre* » impose un unique micro-état, c'est un macro-état parfaitement ordonné, d'entropie statistique nulle.

1.7) Utilisation qualitative (en particulier en thermochimie)

La compréhension de ces notions statistiques permet de comprendre que :

- le désordre augmente avec l'agitation thermique :

$$\Omega(E) \text{ fonction croissante de } T \Rightarrow S \text{ fonction croissante de } T;$$

- un solide est, à sa température de fusion, plus ordonné qu'un liquide :

$$\Omega(E_{\text{solide}}) < \Omega(E_{\text{liquide}}) \Rightarrow S_{\text{solide}} < S_{\text{liquide}}$$

- de même, un liquide est, à sa température de vaporisation, plus ordonné qu'un gaz :

$$\Omega(E_{\text{liquide}}) < \Omega(E_{\text{gaz}}) \Rightarrow S_{\text{liquide}} < S_{\text{gaz}}$$

- le 3^e principe dit que l'entropie s'annule au zéro absolu où tout s'ordonne parfaitement :

$$\Omega(T = 0) = 1 \Leftrightarrow S(T = 0) = 0.$$

En thermodynamique *classique*, l'état microscopique du système est parfaitement connu au zéro absolu. Cette affirmation doit cependant être nuancée dès lors qu'on tient compte des propriétés *quantiques* de la matière, par ex. la superfluidité de ^3He .

« *Mais ceci est une autre histoire...* » comme aimait à conclure Rudyard KIPLING !

2.1) La flèche du temps

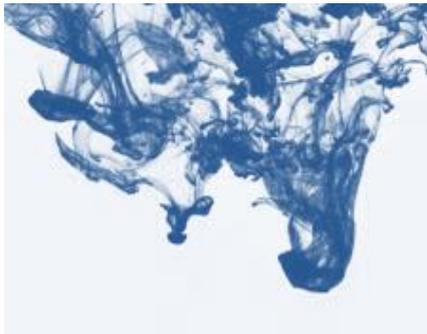


Fig. (a)

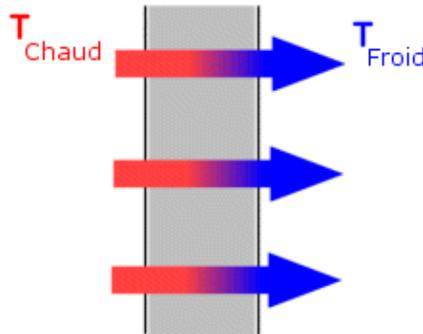


Fig. (b)



Fig. (c)

Quelques exemples de transformations : (a) diffusion de l'encre dans l'eau (irréversible) ; (b) conduction thermique (irréversible) ; (c) : élastique (renversible si l'on ne dépasse pas la limite d'élasticité et... l'absence de tout phénomène dissipatif)

L'idée que l'écoulement du temps se fait dans un certain sens et pas dans un autre provient bien sûr de notre perception du temps, mais aussi de la constatation que de nombreuses transformations *se font toujours dans le même sens* : ainsi, un glaçon plongé dans l'eau chaude fond, la température finale est homogène, et on ne voit jamais un glaçon se former localement alors que l'eau qui est autour se réchauffe (ce qu'autoriserait pourtant le 1^{er} principe).

Il faut donc trouver un outil pour distinguer les transformations à *sens unique* (dont notre propre vieillissement fait partie) de celles qui sont **renversables**, c'est-à-dire qui permettent au système étudié de revenir à son état antérieur à une modification.

Réversibilité mécanique ou électrique

De nombreux phénomènes rencontrés dans le cours de mécanique sont indépendants du sens d'écoulement du temps et donc renversables. Ainsi, dans l'éq. diff. d'un oscillateur harmonique,

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega_0^2 x = 0, \text{ si nous remplaçons le temps } t \text{ par } t' = -t, \text{ nous obtenons } \frac{dx}{dt'} = -\frac{dx}{dt}, \text{ donc}$$

$$\frac{d^2x}{dt'^2} = \frac{d^2x}{dt^2}; \text{ l'équation différentielle vérifiée par la fonction } x(t') \text{ est donc la même que celle véri-}$$

fiée par $x(t)$: le système est renversible. Il en est de même pour certaines **équations** d'ondes, ce qui rend certains phénomènes ondulatoires renversables.

A y regarder de plus près cependant, si nous ajoutons un terme du 1^{er} ordre à l'équation différentielle d'un oscillateur harmonique (un terme de *frottements* par exemple), elle devient :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\lambda \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = 0.$$

Dans ce cas, les solutions ne sont plus indépendantes du sens d'écoulement du temps, car il apparaît un terme en $\exp(-\lambda.t)$ qui évolue irréversiblement. Il en serait de même pour une équation d'onde en présence de *phénomènes dissipatifs*.

Il en serait de même en électricité, où les termes résistifs rendent les équations non invariantes par renversement du temps. Ces exemples montrent que :

les phénomènes dissipatifs sont associés à l'irréversibilité

2.2) Réversibilité et irréversibilité

Rappelons quelques propriétés et définitions que nous utiliserons :

- L'état d'un système \mathcal{S} est caractérisé par les valeurs de ses paramètres intensifs : pression, potentiel électrique, concentration chimique...
- Un système non isolé évolue si ses paramètres d'état intensifs sont différents de ceux des systèmes avec lesquels il est en contact (paramètres mécaniques, thermiques, électriques...); l'équilibre implique *l'égalité des paramètres intensifs de part et d'autre des frontières* de \mathcal{S} .
- Une transformation est **quasi-statique** si le système reste à *chaque instant très proche d'un état d'équilibre interne*. L'évolution temporelle des contraintes imposées à \mathcal{S} doit donc être lente par rapport au temps de relaxation du système; ainsi, en première approximation, *les variables d'état de \mathcal{S} restent définies* à chaque instant, et donc *mesurables* si le temps de réponse des appareils de mesure est adapté.
- Une transformation quasi-statique devient **réversible** si le système évolue en étant à *tout instant en équilibre interne et en équilibre avec l'extérieur* (ce qui permet le retour en arrière à tout instant, par modification infime des contraintes).

2.3) Échanges avec des sources, température d'échange (ou de frontière)

On appelle **source de chaleur** un système capable d'échanger un transfert thermique quelconque en gardant constantes ses propres grandeurs d'état (sauf son énergie interne); en particulier $V_{source} = c^{st}$ (et il n'y a donc pas de travail des forces pressantes), et $T_{source} = c^{ste}$.

En d'autres termes : la source n'échange que de l'énergie thermique, dont elle est (théoriquement au moins) une réserve inépuisable. En pratique, la source peut être réalisée par un **thermostat** dont la température est maintenue constante par un asservissement, ou tout simplement un système de *capacité thermique quasi-infinie*, de sorte que :

$$dU_{source} = C_{source} \cdot dT_{source} \neq 0, \text{ avec } C_{source} \rightarrow +\infty \text{ et } dT_{source} \rightarrow 0.$$

Quand un système \mathcal{S} est mis en contact thermique avec une source, celle-ci impose sa température à la frontière, on l'appelle **température d'échange** notée T_e . Il se produira un transfert thermique positif de la source vers \mathcal{S} si $T(\mathcal{S}) < T_e$, et vice-versa. La capacité thermique de \mathcal{S} étant finie, sa température finira par s'équilibrer avec celle de la source.

$$T_{source} = c^{te} = T_e; \Delta U_{source} = Q_{source} = -Q_{système}$$

Selon les critères rappelés précédemment :

en présence d'un déséquilibre de température, le transfert thermique est irréversible.

Pour faire passer le système de T_1 à T_2 réversiblement, il faut une série infinie de sources de températures infiniment proches, réparties de T_1 à T_2 , ou une **pseudo-source**, dont la température varie *très progressivement* et *continûment* de T_1 à T_2 , et procéder *très lentement*, de sorte qu'à tout instant le système puisse se mettre en (quasi-)équilibre avec la source :

le transfert thermique réversible est(serait) isotherme, donc infiniment lent.

En pratique, on réduira l'irréversibilité des transferts thermiques en introduisant plusieurs étapes intermédiaires dans les dispositifs de réchauffage ou refroidissement.

3^e partie : énoncé et conséquences du 2nd principe



Nous avons pu remarquer que des transformations irréversibles ont en commun le fait que leur inverse, jamais observée, est cependant compatible avec *le premier principe, qui est un principe de conservation* mais n'impose rien quant au sens. C'est ce qui a rendu nécessaire la formulation d'un *deuxième principe qui est un principe d'évolution*. Les raisonnements qui ont permis une formulation générale à partir des premières observations qualitatives sont délicats et, depuis le milieu du 19^e siècle, il a été l'objet de nombreuses recherches ; son interprétation statistique en particulier a largement contribué au développement d'idées nouvelles apparues au début du 20^e siècle.

Plusieurs formulations en sont possibles, qui toutes expriment *l'impossibilité de certaines transformations*, ou montrent *le sens obligé de l'évolution d'un système*.

Nous utiliserons une *présentation axiomatique* inspirée des travaux d'Ilya PRIGOGINE, en rappelant ultérieurement les approches historiques, en particulier relatives aux « machines ».



Ilya Prigogine (1917-2003), Physicien et chimiste belge d'origine russe, Prix Nobel de chimie en 1977.

3.1) Énoncé axiomatique du 2nd principe

Pour tout système fermé \mathcal{S} , il existe une **fonction d'état**, l'entropie S , qui vérifie :

- S est **extensive** ;
- au cours d'une transformation, la variation d'entropie s'écrit :

$$\Delta S = S_e + S_c$$

- S_e désigne l'**entropie échangée**, elle se calcule par la relation :

$$S_e = \frac{Q}{T_e}$$

dans laquelle Q est le transfert thermique reçu par \mathcal{S} à la température d'échange T_e .

- S_c désigne l'**entropie créée** (ou produite S_p) :

$S_{c, \text{rév}} = 0$ pour une transformation réversible ;

$S_{c, \text{irrév}} > 0$ pour une transformation irréversible.

Rqs : - l'énoncé « historique » du 2nd principe, dû à Carnot et Clausius, est beaucoup plus ancien (milieu 19^e s.) que celui de Prigogine. Mais il apparaît moins fonctionnel et sera présenté dans le prochain chapitre comme une conséquence de cet énoncé axiomatique moderne.

- on demande souvent de « *vérifier le second principe* » : il s'agit en fait de calculer l'entropie créée lors d'une transformation, de vérifier que $S_c \geq 0$, et, si $S_c > 0$, d'*identifier les causes*

d'irréversibilité, qui seront des déséquilibres de pression, température, concentration...

3.2) Remarques et conséquences immédiates

- Il s'agit bien d'un *principe d'évolution* puisque toute transformation doit se faire dans le sens associé à une création (qui peut être à la limite nulle) d'entropie.

- *S n'est pas conservative* à cause du terme de création :

$$\Delta S_{\text{sys isolé}} = S_c \geq 0.$$

- *S est une fonction d'état* : $\Delta S = S_{\text{finale}} - S_{\text{initiale}}$ est donc indépendante du chemin suivi.

- Les entropies d'échange et de création sont des grandeurs homogènes à de l'entropie qui sont *mises en jeu pendant la transformation*, et qui dépendent du chemin suivi entre l'état initial et l'état final, de la même façon que W et Q par rapport à ΔU ; il n'y a donc pas de 'Δ' ou 'd' !

- Il découle de l'expression de S_e que l'unité de l'entropie est le $J \cdot K^{-1}$; on aura donc $[S] = [C_V] = [C_p] = [n \cdot R]$, ce qui permet des *vérifications d'homogénéité* rapides.

- Si plusieurs échanges thermiques Q_k se produisent simultanément à *différentes frontières* du système avec des températures d'échanges T_k , les entropies échangées s'ajoutent :

$$S_e = \sum_{\text{frontières } k} \frac{Q_k}{T_{k,e}} ;$$

- Si sur une ou des frontières du système, plusieurs échanges thermiques Q_k se produisent de manière *successive*, avec des sources dont les températures de surface sont respectivement T_k , les entropies échangées s'ajoutent également :

$$S_e = \sum_{\text{sources } k} \frac{Q_k}{T_{k,e}}$$

- Si la température d'échange T_e évolue continûment (pseudo-sources) : $S_e = \int_{\text{chemin suivi}} \frac{\delta Q}{T_e}$.

- Pour des transformations quasi-statiques, on peut écrire le 2nd principe infinitésimal :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad \text{avec} \quad \delta S_e = \frac{\delta Q}{T_e} \quad \text{et} \quad \delta S_c \geq 0.$$

On peut résumer les notations relatives aux transformations quasi-statiques (infinitésimales) et finies pour les deux principes de la manière suivante :

	Transformation finie :	Transformation quasi-statique (infinitésimale) :
Variations des fonctions d'état :	$\Delta E_m, \Delta U, \Delta H, \Delta S$	dE_m, dU, dH, dS
Grandeurs échangées :	W, Q, S_c, S_e	$\delta W, \delta Q, \delta S_c, \delta S_e$
1 ^{er} principe :	$\Delta E_{\text{méca}} + \Delta U = W_{nc} + Q$	$dE_{\text{méca}} + dU = \delta W_{nc} + \delta Q$
2 ^e principe :	$\Delta S = S_e + S_c$ avec $S_e = \frac{Q}{T_e}$ et $S_c \geq 0$	$dS = \delta S_e + \delta S_c$ avec $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_e}$ et $\delta S_c \geq 0$

3.3) Sens des transferts thermiques

Montrons qu'une conséquence extrêmement importante du 2nd principe est la suivante :

Les transferts thermiques se produisent toujours spontanément dans le sens du système « le plus chaud » vers le système « le plus froid ».

Cette proposition peut paraître triviale, parce que c'est ce qu'on observe *habituellement*, mais elle n'a cependant jamais été *démontrée* dans ce cours !

Pour cette démonstration, nous considérons un système \mathcal{S} en contact, d'un côté avec un thermostat de température T_C (c'est la « source chaude »), de l'autre avec un thermostat de température T_F (la « source froide »). Le système \mathcal{S} reçoit un transfert thermique Q_C de T_C , un transfert Q_F de T_F , et n'échange aucune autre énergie avec l'extérieur (figure ci-dessous).

On suppose qu'un **régime stationnaire** (indépendant du temps) est établi (par exemple \mathcal{S} est le mur d'une habitation, T_C est la température de l'intérieur de l'habitation, maintenue constante par un système de chauffage, T_F est celle de l'extérieur, supposée inférieure à T_C).

Le premier principe appliqué à \mathcal{S} , en régime stationnaire :

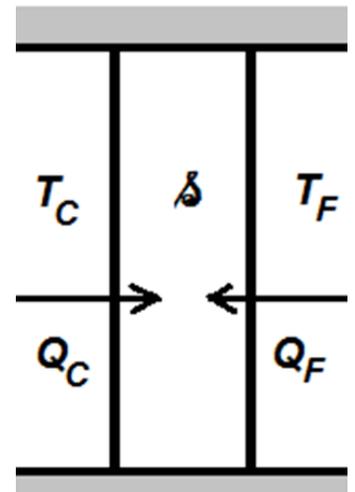
$$\Delta U = Q_C + Q_F = 0.$$

Le second principe donne : $\Delta S = S_e + S_c = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} + S_c = 0.$

On en tire : $Q_F = -Q_C \Rightarrow Q_C \left(\frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_F} \right) + S_c = 0$

or $S_c > 0$ car le processus est irréversible et $T_C > T_F$, donc $Q_C > 0$.

Bilan : Le transfert thermique a bien lieu de T_C vers T_F , et le système ne serait à l'équilibre que pour $S_c = 0$, donc pour $T_C = T_F$.



3.4) Transformations particulières

- Pour un système isolé, on a : $S_e = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{syst isolé}} = S_c \geq 0.$

En conséquence, il n'y a que deux possibilités : soit le système est en équilibre (en équilibre interne puisqu'il est isolé) et $\Delta S = 0$, soit il évolue spontanément et ΔS ne peut être que positive ; on en déduit qu'un système isolé (dont l'Univers ???) évolue spontanément vers son maximum d'entropie. Ce résultat est vrai également pour toute transformation adiabatique.

- Pour un transfert thermique isotherme, la température d'échange T_e est la même que celle du système, notée T , et la transformation est réversible, donc :

$$S_c = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{isotherme}} = S_e = Q_{\text{isotherme}} / T.$$

- Pour une transformation adiabatique et réversible : $S_c = 0$ et $S_e = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{adiab. rév}} = 0.$

☛ La réciproque de la proposition ci-dessous est fautive. Nous avons vu au § précédent un exemple de **régime stationnaire** (donc pour laquelle l'état du système n'évolue pas) qui vérifiait donc $\Delta S_{\text{stationnaire}} = 0$, avec cependant des échanges thermiques. La transformation n'était donc ni adiabatique, ni réversible : on avait : $S_c = -S_e \geq 0.$

On retiendra :

Transformation adiabatique ou système isolé : $S_e = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{adiab ou isolé}} = S_c \geq 0$;
le système évolue vers son maximum d'entropie.

Transformation isotherme : $S_c = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{isotherme}} = S_e = Q_{\text{isotherme}} / T$

Transformation adiabatique réversible : $S_c = 0$ et $S_e = 0 \Rightarrow \Delta S_{\text{adiab rév}} = 0$

4^e partie : fonction entropie

Les transformations autorisées par le deuxième principe sont celles pour lesquelles $S_c \geq 0$; on sera donc souvent amené à vérifier cette propriété par le calcul de S_c , ce qui ne peut se faire que par $\Delta S - S_e$. L'entropie échangée se calcule comme exposé ci-avant, et pour ΔS il faut connaître les expressions des entropies des systèmes usuels (gaz, phases condensées...). On utilise pour cela les identités thermodynamiques, qui sont des relations qui relient les fonctions d'état entre elles, et sont valables indépendamment de toutes transformations.

4.1) Identités thermodynamiques

Soit un système fermé divariant \mathcal{S} , de variables d'état (p, V, T) , qui échange travail et transfert thermique avec l'extérieur, pour lequel le premier principe s'écrit simplement :

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

Envisageons une transformation infinitésimale, entre deux états d'équilibre infiniment proches, et utilisons le premier principe :

$$dU = \delta W_{\text{rév}} + \delta Q_{\text{rév}} \text{ avec } \delta W_{\text{rév}} = -p \cdot dV.$$

Le second principe peut également s'exprimer sous forme infinitésimale :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \text{ avec } \delta S_e = \frac{\delta Q}{T_e}$$

(notation δ pour désigner les entropies créées et échangées infiniment petites.

La transformation envisagée ici est *réversible*, donc :

$$\delta S_c = 0 \text{ et } T = T_e, \text{ donc } dS = \delta S_{e,\text{rév}} = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} \Rightarrow \delta Q_{\text{rév}} = T \cdot dS.$$

On en tire : $dU = T \cdot dS - p \cdot dV.$

Comme $H = U + pV$, on obtient : $dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp = T \cdot dS + V \cdot dp$

⚠ Ces expressions concernant des fonctions d'état sont générales, indépendantes de toute transformation, on les appelle les identités thermodynamiques.

Intérêt : la connaissance des fonctions $U(T,V)$ ou $H(T,p)$ et de l'équation d'état permettent d'en déduire $S(T,V)$ ou $S(T,p)$ par intégration de ces identités.

Identités thermodynamiques :

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV \Rightarrow S(T,V)$$

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp \Rightarrow S(T,p)$$

4.2) Entropie du gaz parfait

En fonction du couple de variables (T, V) :

$$dS = \frac{dU}{T} + p \frac{dV}{T} = n \cdot C_{v,mol} \frac{dT}{T} + n \cdot R \frac{dV}{V} \Rightarrow S_{GP}(T,V) = n \cdot [C_{v,mol} \cdot \ln(T) + R \cdot \ln(V)] + c^{te}.$$

et comme on a $C_{v, mol} = \frac{R}{\gamma-1}$, on en déduit :

$$SGP(T, V) = n \frac{R}{\gamma-1} \cdot [\ln(T) + (\gamma - 1) \cdot \ln(V) + c^{te}]$$

En fonction du couple de variables (T, p) :

$$dS = \frac{dH}{T} - V \frac{dp}{T} = n \cdot C_{p,mol} \frac{dT}{T} - n \cdot R \frac{dp}{p} \Rightarrow S_{GP}(T,P) = n \cdot [C_{p,mol} \cdot \ln(T) - R \cdot \ln(P)] + c^{te}$$

et comme on a $C_{p, mol} = \frac{\gamma R}{\gamma-1}$, on en déduit :

$$SGP(T, P) = n \frac{R}{\gamma-1} \cdot [\gamma \cdot \ln(T) - (\gamma - 1) \cdot \ln(P) + c^{te}]$$

NB : ces expressions font apparaître le caractère extensif de l'entropie, et un sens de variation conforme à l'interprétation statistique : $S \nearrow$ quand $T \nearrow$ ou $V \nearrow$, $S \searrow$ quand $P \nearrow$.

Transformations isentropiques et loi de Laplace

- ☛ Nous avons signalé que 'adiabatique réversible' implique 'entropie constante', mais que la réciproque n'est pas vraie ; toutefois, l'habitude a été prise de désigner en raccourci par le terme **isentropiques** les **transformations adiabatiques réversibles des gaz parfaits**.

Pour de telles transformations, on retrouve **les lois de Laplace** en regroupant les ln :

$$S_{GP}(T,V) = c^{te} \Leftrightarrow \ln(T \cdot V^{\gamma-1}) = c^{te} \Leftrightarrow T \cdot V^{\gamma-1} = c^{te}.$$

et $S_{GP}(T,P) = c^{te} \Leftrightarrow \ln(T^\gamma \cdot P^{1-\gamma}) = c^{te} \Leftrightarrow T^\gamma \cdot P^{1-\gamma} = c^{te}.$

d'où l'on peut déduire bien sûr la forme la plus simple à mémoriser : $P \cdot V^\gamma = c^{te}.$

4.3) Phases condensées et changements d'état

Pour les phases condensées incompressibles, nous avons déjà utilisé les approximations :

$$V \cong c^{ste}, dH \cong dU \cong C(T) \cdot dT \text{ et } C(T) \cong C \cong c^{te} = m \cdot c$$

On en tire :

$$dS \cong \frac{dU}{T} \cong C(T) \frac{dT}{T} \Rightarrow S_{condensée} \cong m \cdot c \cdot \ln(T) + c^{te} \text{ (si } c \cong c^{te}\text{)}.$$

Pour les changements d'état, p et T sont fixées, et le changement d'état d'une masse m (ou d'un nombre de moles n) est associé à une variation d'enthalpie donnée par :

$$\Delta H = m \cdot \Delta h_{1 \rightarrow 2} = m \cdot \ell = n \cdot \Delta H_{mol 1 \rightarrow 2}$$

avec $\Delta h_{1 \rightarrow 2}$ (ou $\Delta H_{mol 1 \rightarrow 2}$) l'enthalpie massique (ou molaire) de changement d'état, et ℓ la cha-

leur latente (massique) de changement d'état.

On en tire, pour une masse dm infinitésimale qui change d'état :

$$dS = \frac{dH}{T} = dm \frac{\Delta h_{1 \rightarrow 2}}{T} \Rightarrow \Delta S = S_{\varphi 2} - S_{\varphi 1} = m \frac{\Delta h_{1 \rightarrow 2}}{T} .$$

4.4) Entropie d'un mélange diphasé

Discontinuité de l'entropie massique

L'entropie étant une fonction d'état extensive, on peut utiliser les entropies molaires ou les entropies massiques des corps purs dans les différents états. Ces grandeurs sont tabulées.

Ainsi pour un changement d'état (1) \rightarrow (2) d'une masse totale unité :

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2} = s_2 - s_1$$

Les changements d'état dits « de première espèce », comme les changements d'états physiques, s'accompagnent d'une **discontinuité d'entropie massique**.

Les relations d'ordre entre les valeurs sont conformes à la définition statistique de l'entropie : dans les mêmes conditions de température et de pression (donc à l'équilibre entre les phases) :

$$s_{\text{gaz}} > s_{\text{liquide}} > s_{\text{solide}}$$

La discontinuité d'entropie vérifie la relation établie au paragraphe précédent :

$$\Delta s_{1 \rightarrow 2} = \frac{\Delta h_{1 \rightarrow 2}}{T}$$

NB : lorsqu'on se rapproche du point critique C, les différences physiques entre les deux phases s'amenuisent, jusqu'à une situation où les deux phases se confondent. De même, quand on se rapproche de C, les enthalpies massiques d'une part, les entropies massiques d'autre part, se rejoignent également $\Delta h_{vap} = 0$ et $\Delta s_{vap} = 0$.

Entropie du mélange diphasé par les grandeurs massiques

Connaissant les titres massiques x_1 et $x_2 = 1 - x_1$: $s_{\{1,2\}} = x_1 \cdot s_1 + (1 - x_1) \cdot s_2$.

Entropie du mélange liquide-vapeur à partir d'un état liquide de référence

Connaissant $s_L(x_V = 0, T_0)$, on peut exprimer $s(x_V, T)$ en imaginant deux étapes :

- d'abord faire passer le liquide pur de T_0 à T : $\Delta s' = c_L \cdot \ln \frac{T}{T_0}$
- puis faire le changement d'état à T : $\Delta s'' = x_V \cdot \frac{\Delta h_{vap}}{T}$
- et comme l'entropie est une fonction d'état : $s(x_V, T) - s(x_V = 0, T_0) = \Delta s' + \Delta s''$, soit :

$$s(x_V, T) = s_L(x_V = 0, T_0) + c_L \cdot \ln \frac{T}{T_0} + x_V \cdot \frac{\Delta h_{vap}}{T}$$

4.5) Source de chaleur (thermostat)

Pour un thermostat de température T_e qui échange avec \mathcal{S} un transfert thermique Q (compté du point de vue de \mathcal{S}), on a $V_{source} = c^{ste}$, et $\Delta U_{source} = Q_{source} = -Q_{système} = -Q$:

$$dS_{source} = \frac{dU_{source}}{T_e} \Rightarrow \Delta S_{source} = \frac{\Delta U_{source}}{T_e} = -\frac{Q}{T_e} = -S_e$$

☛ La variation d'entropie d'une source est uniquement composée de ce terme d'échange, elle est donc positive si la source reçoit de l'énergie thermique, et négative si elle en donne au système (réversiblement ou non). Il n'y a pas de contradiction, la source n'étant pas isolée, son entropie peut tout à fait diminuer.

4.6) L'univers, ou plus modestement {système, sources}

Par extensivité de l'entropie S , en considérant « l'univers » constitué par le système et les sources avec lesquelles il échange, on obtient :

$$\Delta S_{Univers} = \Delta S_{source(s)} + \Delta S_{système} = (-S_e) + (S_e + S_c) \text{ soit } \Delta S_{Univers} = S_c \geq 0$$

Bilan : il y a création absolue d'entropie chaque fois... qu'il se produit quelque chose !
En effet, toutes les transformations réelles sont irréversibles.

4.7) Récapitulatif

Gaz parfait :	$dS = \frac{dU}{T} + p \frac{dV}{T} = n.C_{v,mol} \frac{dT}{T} + n.R \frac{dV}{V} \Rightarrow S_{GP}(T,V) = n.[C_{v,m} \ln(T) + R \ln(V) + c^{ste}]$
Gaz parfait :	$dS = \frac{dH}{T} - V \frac{dp}{T} = n.C_{p,mol} \frac{dT}{T} - n.R \frac{dp}{p} \Rightarrow S_{GP}(T,p) = n.[C_{p,m} \ln(T) - R \ln(p) + c^{ste}]$
Phase condensée :	$dS \cong \frac{dU}{T} \cong C(T) \frac{dT}{T} \Rightarrow S_{cond.} \cong m.c \ln(T) + c^{ste} \text{ (si } c \cong c^{ste} \text{)}$.
Chgt d'état :	$dS = \frac{dH}{T} = dm \frac{\Delta h_{1 \rightarrow 2}}{T} \Rightarrow \Delta S = S_{\varphi 2} - S_{\varphi 1} = m \frac{\Delta h_{1 \rightarrow 2}}{T}$
Source :	$\Delta S_{source} = \frac{\Delta U_{source}}{T_e} = -\frac{Q}{T_e} = -S_e \text{ et } \Delta S_{Univers} = S_c.$

4.8) État de référence et entropie (HP)

Tout ce qui précède permet de calculer des variations d'entropie ΔS entre deux états. Si on définit un état de référence dont on fixe l'entropie S_0 , on peut alors exprimer la fonction entropie S par intégration entre l'état de référence et l'état considéré : $S = S_0 + \Delta S$.

Il est ainsi possible de calculer l'entropie d'un corps pur en partant du « zéro absolu ».

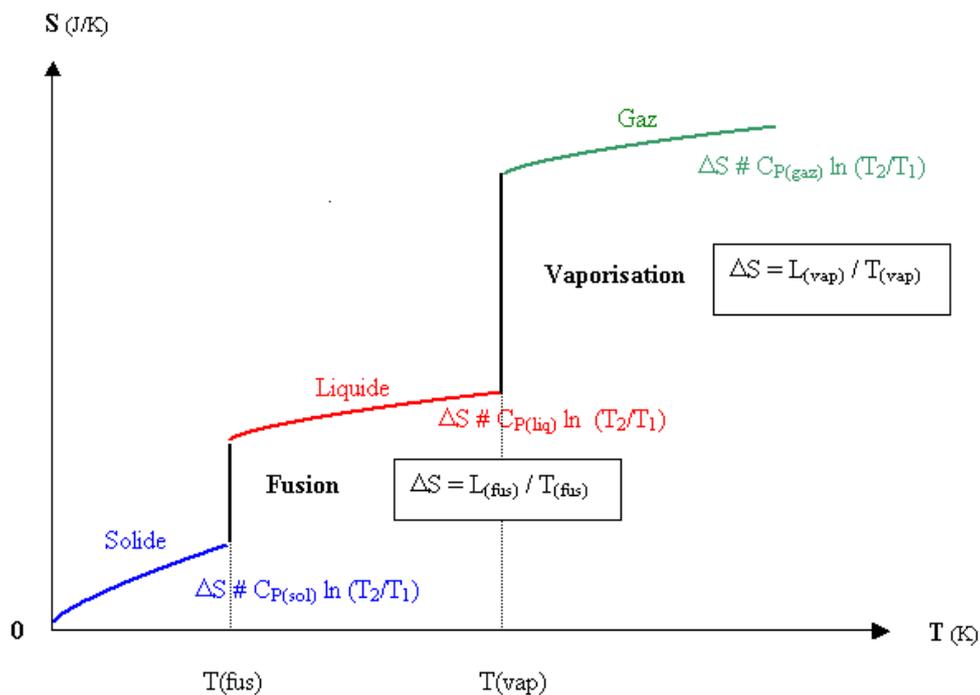
Remarquons d'abord que *le modèle du gaz parfait n'a plus de réalité à 0 K*, car tous les gaz connus se condensent à très basse température, et, selon la pression, se transforment en liquide ou en solide : à 0 K, il n'y a que des phases condensées.

Pour l'entropie qui se calcule par intégration, l'étude des capacités thermiques aux basses températures montre que $C(T) \rightarrow 0$ lorsque $T \rightarrow 0$; on admettra que l'intégrale obtenue en écrivant l'identité thermodynamique converge, ce qui permet de choisir pour $S(T=0)$ une valeur finie qui sert comme référence des entropies des corps purs.

Nernst et Planck ont postulé que *l'entropie de tous les corps est nulle à 0 K* : $\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0$.

Ce postulat constitue **le troisième principe de la thermodynamique**.

En conséquence, avec les expressions du § précédent, on peut calculer l'entropie molaire ou massique d'un corps pur dans un état donné par intégration depuis 0 K. On obtient des courbes isobares qui ont l'allure suivante :



Faire un **bilan entropique** consiste à calculer l'éventuelle création d'entropie ($S_c \geq 0$), en relation avec une *discussion du caractère réversible ou non des transformations envisagées*.

Pour ce faire :

- le 1^{er} principe permet en général de déterminer l'état d'équilibre final ;
- la variation d'entropie ΔS se calcule à partir des fonctions d'état entropies connues ;
- l'entropie échangée S_e se calcule par $S_e = \sum_k \frac{Q_k}{T_{k,e}}$;
- l'entropie créée S_c (ou produite S_p) se déduit de l'égalité $\Delta S = S_e + S_c$.

5.1) Transfert thermique entre phase condensée et thermostat

Soient une phase condensée incompressible de température initiale T_i mis en contact avec une source de température T_e .

La phase condensée étant finalement en équilibre thermique à T_e , on a :

$$dS \cong \frac{dU}{T} \cong m.c. \frac{dT}{T} \Rightarrow \Delta S_{cond.} \cong m.c. \ln\left(\frac{T_e}{T_i}\right)$$

S_e se calcule par $S_e = \frac{Q}{T_e}$ où Q est le transfert algébrisé du point de vue de \mathcal{A} , donc :

$$Q = \Delta U_{cond.} - W \cong \Delta U_{cond.} \cong m.c.(T_e - T_i), \text{ d'où } S_e = m.c. \left[1 - \frac{T_i}{T_e} \right] ;$$

$$\text{le 2nd principe s'écrit : } S_c = \Delta S - S_e = m.c. \left[\ln\left(\frac{T_e}{T_i}\right) - 1 + \frac{T_i}{T_e} \right] = m.c. \left[x - 1 - \ln(x) \right] .$$

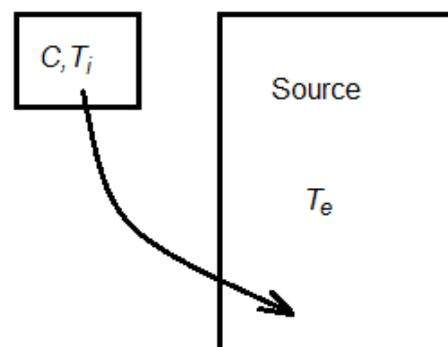
En posant $x = T_i / T_e$; on vérifie aisément que **pour tout $x \neq 1$, on a $S_c > 0$** : il y a bien *irréversibilité du transfert thermique non isotherme entre un système et une source*.

On interprète l'irréversibilité de la transformation en disant qu'elle résulte du caractère *inhomogène* de la température pour l'ensemble {système + source} dans l'état initial.

NB : si on utilise une succession de sources de températures proches pour changer la température du corps, entre le même état initial et le même état final, la création d'entropie diminuera :

⚠ le changement de température n'est pas intrinsèquement irréversible, c'est la façon de procéder, induisant un déséquilibre de T , qui crée l'irréversibilité.

Mais à la limite d'une série infinie de sources de températures infiniment proches, la transformation devient réversible et l'entropie créée s'annule (cf. TD).



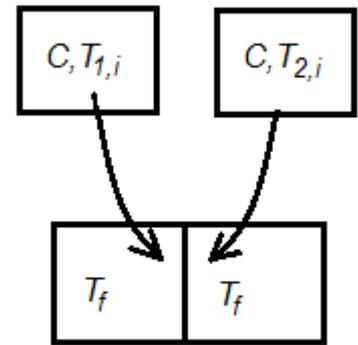
5.2) Transfert thermique entre deux phases condensées

Soient deux solides identiques (de même capacité thermique C), de températures initiales $T_{1,i}$ et $T_{2,i} < T_{1,i}$, mis en contact et constituant un système globalement isolé.

L'expérience montre qu'à l'état final, les deux corps sont à la même température T_f . Montrons que cela correspond au 2^e ppe.

Par extensivité de l'énergie interne (ou de l'enthalpie), le 1^{er} principe s'écrit entre l'état initial et l'état final :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = C \cdot \Delta T_1 + C \cdot \Delta T_2 = 0, \text{ d'où } T_f = \frac{T_{1,i} + T_{2,i}}{2}.$$



De même, le 2^e principe s'écrit pour l'ensemble isolé :

$$S_c = \Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C \cdot \left[\ln\left(\frac{T_f}{T_{1,i}}\right) + \ln\left(\frac{T_f}{T_{2,i}}\right) \right] = C \cdot \ln\left(\frac{T_f^2}{T_{1,i} T_{2,i}}\right)$$

et comme on a toujours $\sqrt{xy} < \frac{x+y}{2}$, $S_c > 0$ pour tout état initial : il y a création d'entropie, et on trouve à nouveau l'irréversibilité du transfert thermique non isotherme entre un système et un autre (sauf dans le cas $T_{2,i} = T_{1,i}$ pour lequel $S_c = 0$, mais alors c'est qu'il ne se passe rien !).

On interprète l'irréversibilité de la transformation en disant qu'elle résulte du caractère *inhomogène* de la température pour l'ensemble des deux solides dans l'état initial.

5.3) Transformation de travail en « chaleur »

Dans un calorimètre parfaitement calorifugé, on place une résistance électrique et une certaine quantité d'eau en équilibre thermique à la température T_i . Le système \mathcal{S} est l'ensemble {eau + résistance + valeur en eau du calorimètre}, de capacité calorifique totale C , qui constitue une phase condensée incompressible. La résistance est parcourue par un courant d'intensité i sous une ddp $u = R \cdot i$ pendant un intervalle de temps τ .

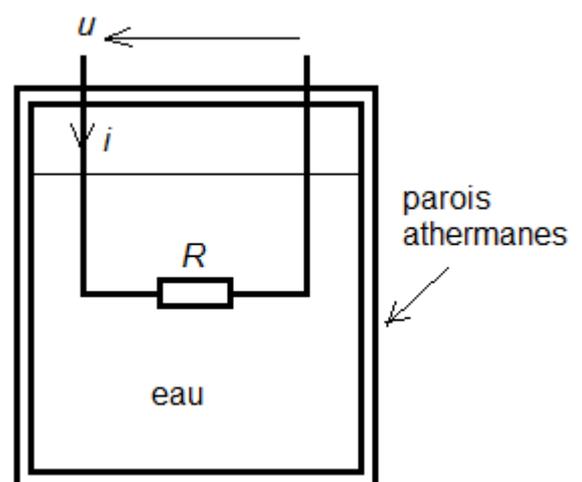
La température d'équilibre thermique finale T_e est donnée par le 1^{er} principe :

$$\Delta U = C \cdot (T_e - T_i) = Q + W = W_{\text{élect.}} = R \cdot i^2 \cdot \tau > 0, \text{ donc } T_e > T_i.$$

Le 2nd principe donne : $\Delta S_{\text{cond.}} \cong m \cdot c \cdot \ln\left(\frac{T_e}{T_i}\right)$.

$Q = 0$, donc $S_e = 0$, donc :

$$S_c = \Delta S_{\text{cond.}} \cong m \cdot c \cdot \ln\left(\frac{T_e}{T_i}\right) > 0.$$



La transformation de travail en « chaleur » constitue une forme de **dégradation de l'énergie, de dissipation**, qui est **créatrice d'entropie**.

5.4) Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait

Supposons qu'on effectue une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait ; comme $Q = 0$, la réversibilité mécanique suffit, et elle est atteignable en pratique car la pression du gaz s'équilibre très vite avec la pression extérieure.

Cette transformation est **isentropique** :

$$S_c = 0 \text{ et } S_e = 0 \Rightarrow \Delta S = 0.$$

Les expressions de S_{GP} vues précédemment entraînent :

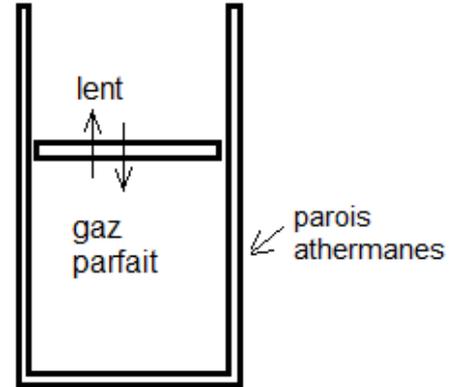
$$\Delta S = n.C_{p,mol} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - n.R \ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right) = 0 \text{ or } C_{p,mol} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$$

$$\text{donc } \gamma \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + (1 - \gamma) \ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right) = 0$$

On retrouve immédiatement la loi de Laplace sous la forme : $T_f^\gamma p_f^{1-\gamma} = T_i^\gamma p_i^{1-\gamma}$.

Rq : on peut aussi raisonner sur une transformation infinitésimale :

$$dS = n.C_{p,mol} \frac{dT}{T} - n.R \frac{dp}{p} = 0 \Rightarrow \gamma \frac{dT}{T} + (1 - \gamma) \frac{dp}{p} = 0 \Rightarrow \ln(T^\gamma p^{1-\gamma}) = \text{cste} \Rightarrow T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{cste}$$



5.5) Détente de Joule et Gay-Lussac d'un gaz parfait

Revenons sur la détente de Joule et Gay-Lussac.

Le 1^{er} principe donne $\Delta U = W + Q = 0$ donc, d'après la 1^{re} loi de Joule, $\Delta T = 0$ pour le gaz parfait.

Si le volume a doublé, les expressions de S_{GP} donnent :

$$\Delta S = n.R \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = n \cdot R \cdot \ln 2 = S_c > 0.$$

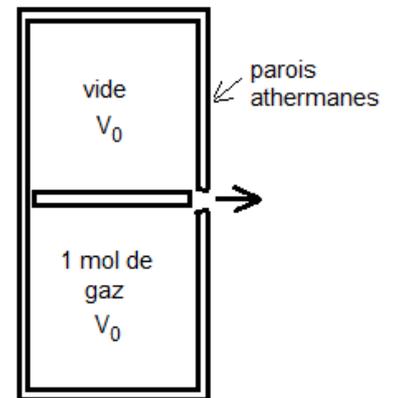
Il y a *création d'entropie*, mais cette fois, celle-ci résulte du caractère *inhomogène* de la *pression* pour le système contenu dans le volume global à l'état initial.

⚠ si on effectue progressivement la détente entre le même état initial et le même état final (par exemple en enlevant l'une après l'autre des cloisons successives), la création d'entropie reste la même : la transformation est **intrinsèquement irréversible**, indépendamment du procédé !

En effet, imaginons une suite de détentes de V_k à $V_{k+1} = (1 + \epsilon)V_k$ avec $V_i = V_0$ et $0 < \epsilon \ll 1$; le volume final $V_f = V_N$ sera atteint après N détentes, de sorte que : $V_f = (1 + \epsilon)^N \cdot V_i$.

On aurait alors $\Delta S = nR \ln \frac{V_1}{V_0} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} + \dots + nR \ln \frac{V_{k+1}}{V_k} \dots + nR \ln \frac{V_N}{V_{N-1}} = nR \ln \frac{V_N}{V_0} = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$,

soit une valeur inchangée par rapport à la détente directe de V_i à V_f .



5.6) Entropie de mélange de deux gaz parfaits

Soit un récipient isolé, de volume $2V_0$, séparé en deux compartiments de volume V_0 , contenant initialement chacun n moles de deux gaz parfaits *différents*, à la même température initiale.

On supprime la cloison séparant les deux compartiments et les gaz se mélangent idéalement pour occuper tout le volume accessible (chaque gaz subit une détente de Joule Gay-Lussac).

Le mélange est isotherme d'après le 1^{er} principe, puisque le système est isolé :

$$\Delta U = \Delta U_{\text{gaz 1}} + \Delta U_{\text{gaz 2}} = C_1 (T_f - T_i) + C_2 (T_f - T_i) = 0$$

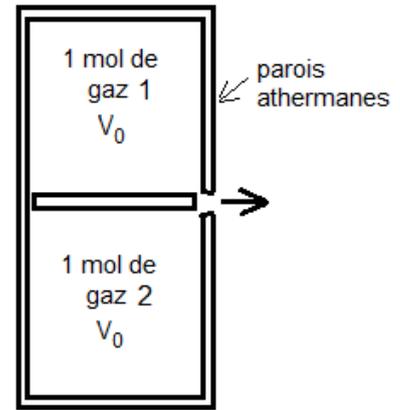
$$\Rightarrow T_f = T_i.$$

Les deux gaz étant indépendants l'un de l'autre, on ajoute leurs variations d'entropie :

$$\Delta S_1 = n \cdot R \cdot \ln(2) = \Delta S_2 \Rightarrow \Delta S = 2n \cdot R \cdot \ln(2) = S_c > 0.$$

L'irréversibilité est due cette fois à *l'inhomogénéité initiale des densités moléculaires* de chacun des deux gaz.

Remarquons au passage que l'irréversibilité du mélange est fonction uniquement des volumes extrêmes, et indépendante de sa rapidité : si le mélange se fait par une minuscule ouverture, il sera très lent mais l'entropie créée sera finalement la même : c'est encore un exemple de **l'irréversibilité intrinsèque des détentes**.



☛ Si les gaz sont identiques, ce calcul fait apparaître le « *paradoxe de Gibbs* », qui n'est cependant qu'un paradoxe apparent : il n'y a pas de variation d'entropie lorsqu'on mélange les deux systèmes initialement identiques, car les particules étant *indiscernables*, la présence de la cloison ne modifie pas l'état du système global, et on doit donc avoir $S_c = 0$. Le calcul ci-dessus ne s'applique pas dans le cas de deux gaz identiques, car dans le mélange, on n'a pas deux gaz indépendants, mais un seul, ce qui obligerait à recalculer les entropies avant et après mélange, en utilisant l'extensivité de S .

5.7) Conclusion sur l'origine des irréversibilités

Les différents exemples qui viennent d'être traités peuvent tous être classés dans l'une des catégories énoncées ci-dessous, et nous retiendrons ces idées générales :

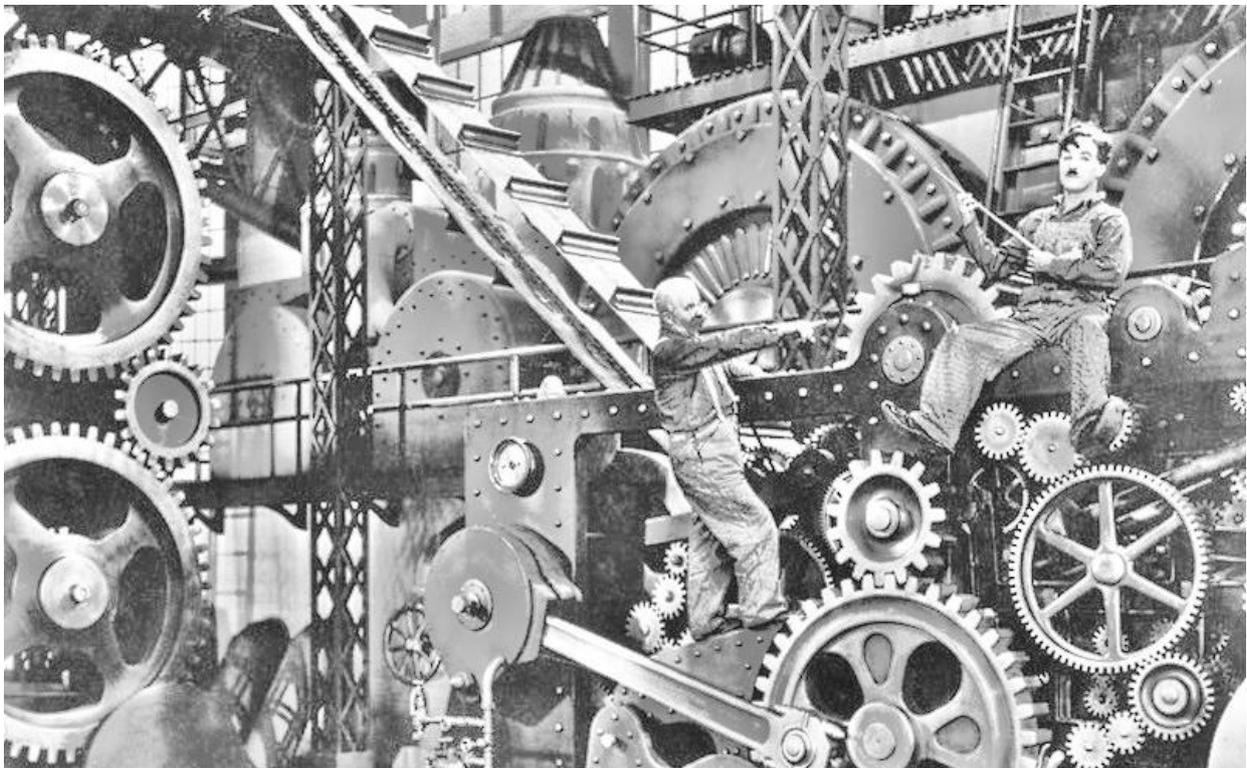
Les causes d'irréversibilité des transformations sont :

- *l'inhomogénéité* des variables intensives initiales *dans le système* (température, pression, ou concentration molaire) ;
- *l'inhomogénéité* des variables intensives initiales *à la frontière* du système ;
- *les phénomènes dissipatifs* qui transforment un travail en transfert thermique (frottements, effet Joule, hystérésis...).

Machines thermiques

Une **machine thermique** est un système qui permet d'effectuer des transformations d'énergie faisant intervenir des transferts thermiques et des travaux. L'exemple historique classique est la **machine à vapeur**, qui convertit la chaleur libérée par la combustion du charbon en travail mécanique. Les premiers prototypes commerciaux virent le jour en 1712, après l'invention du piston par Denis PAPIN, et des améliorations importantes furent apportées par James WATT, qui déposa le brevet de la chambre de combustion de la vapeur en 1769.

Comme première source d'énergie mécanique constructible et maîtrisable par l'Homme, la machine à vapeur permit la « Révolution industrielle ». Mais les machines thermiques prennent aujourd'hui des formes bien plus variées : moteurs à combustion interne des automobiles, moteur à réaction des avions, turbines des centrales nucléaires... Des machines thermiques « naturelles » existent également, les plus importantes à nos yeux étant bien sûr les êtres vivants : en digérant leur alimentation, les animaux transforment en effet la chaleur dégagée en un travail mécanique grâce auquel... ils se déplacent et cherchent leur nourriture...



Charlie Chaplin dans *Les Temps modernes* (1936)

Le développement des machines thermiques doit beaucoup aux ingénieurs qui cherchaient à comprendre et améliorer leur fonctionnement. Les plus connus sont SADI CARNOT (qui publie les *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance* en 1824), Rudolf CLAUSIUS (qui invente le concept d'entropie en 1865), William THOMSON (anobli sous le nom de Lord Kelvin) qui énonce le second principe sous sa première forme (et dont on a donné le nom à l'unité de température absolue).

C'est le désir de mettre en équation les machines thermiques qui est à l'origine du développement de la thermodynamique macroscopique. Comme le souligne Richard FEYNMAN dans son *Cours de Physique*, c'est l'un des rares cas où les sciences de l'ingénieur ont permis une avancée importante... de la physique fondamentale !

1.1) Définition des machines thermiques, exemples

La définition intuitive d'une machine thermique est celle d'un système qui permet d'effectuer des transformations d'énergie en faisant intervenir Q et W . Les exemples cités en préambule (moteur à combustion, réacteur d'avion, centrale nucléaire, être vivant) étaient des **moteurs thermiques** : machines thermiques qui *fournissent* un travail à l'extérieur. Comme on convient de compter positivement les énergies *reçus* par le système : $W < 0$ du point de vue du moteur.

Mais il existe également des machines pour lesquels $W > 0$ est effectivement *reçu et utilisé* par le système : les machines frigorifiques (qui reçoivent un travail, électrique par exemple, pour « produire du froid »), les radiateurs électriques (qui convertissent un travail électrique en chaleur par effet Joule), les pompes à chaleur...

Les échanges de travail mettent en jeu des compressions et détente de gaz et sont réalisés par l'intermédiaire de différents éléments que sont :

- les **pistons** : pièces rigides ou articulées qui se déplacent dans une chambre pour assurer la variation du volume de celle-ci (exemple : les pistons d'une voiture...);
- les **turbines** : dispositifs rotatifs destinés à récupérer l'énergie cinétique d'un fluide pour faire tourner un l'arbre d'un moteur (exemple : les turbines d'une centrale nucléaire...);
- les **compresseurs** : mécanismes destinés à augmenter la pression d'un fluide (exemple : le compresseur d'un réfrigérateur...).

Les échanges de chaleur mettent en jeu des gaz, des liquides caloporteurs, et des changements d'état qui mobilisent de grandes quantités d'énergie ; ils peuvent s'effectuer :

- par **mise en contact avec une source de chaleur** : milieu de température fixée (exemple : le circuit primaire d'une centrale nucléaire à une température d'environ 600 K...); on peut citer également tous les **moteurs à combustion externe**, dans lesquelles une **combustion** (réaction chimique avec l'oxygène de l'air) se produit dans une chambre *située à l'extérieur* du moteur, et cède un transfert thermique au système (exemple : la machine à vapeur) : on considère que le lieu où se déroule cette combustion est une source de chaleur ;

- par **combustion interne** : l'énergie thermique est dégagée par une combustion directement à *l'intérieur* du moteur (exemple : moteur de voiture) ; du point de vue énergétique, une combustion interne est en général modélisée par un apport d'énergie Q cédée au fluide par une source chaude *fictive*.

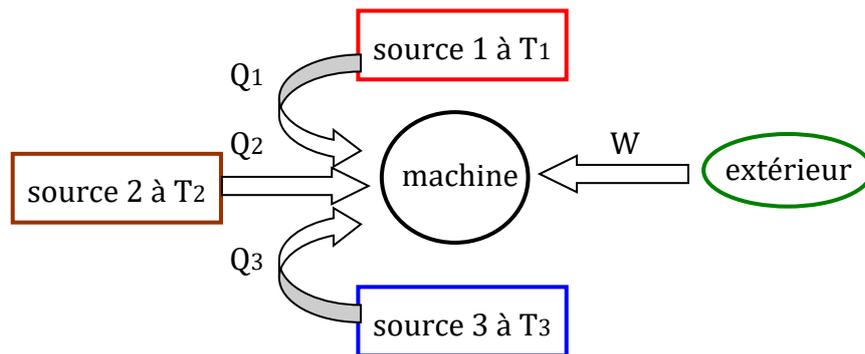
De façon générale, nous modéliserons donc les machines thermiques en considérant que les échanges thermiques ont lieu avec des sources.

Dans la plupart des machines, un même fluide (le système) subit des transformations successives qui le ramènent périodiquement dans son état de départ (par exemple le fluide caloporteur d'un réfrigérateur). La machine thermique fonctionne alors *de manière cyclique*.

D'autre part, bien que la composition du mélange d'air et de carburant d'un moteur à combustion interne soit modifiée par la combustion, les paramètres thermoélastiques et énergétiques du fluide (le coefficient γ par exemple) sont conservés presque identiques tout au long des transformations ; c'est d'autant plus justifié que le mélange comporte un large excès d'air, et une grande quantité de diazote qui ne réagit pas chimiquement. Là aussi, on considère que le moteur fonctionne de manière cyclique.

Nous adopterons donc le modèle suivant d'une machine thermique :

Machine thermique :	système <u>fonctionnant de manière cyclique</u> , en échangeant : - du travail ; - des transferts thermiques <u>avec des sources de chaleur</u> .
Travail et transferts thermiques sont algébriques, du point de vue de la machine. Le travail est compté globalement sur un cycle, et noté W ; il est négatif pour un moteur. Les divers transferts thermiques Q_k sont individualisés pour chaque étape du fonctionnement, pour un cycle.	



L'efficacité η d'une machine est le rapport - sans dimension - de deux énergies :

$$\eta = \frac{\text{gain}}{\text{coût}} = \frac{\text{transfert d'énergie utile (du pt de vue de l'utilisateur)}}{\text{énergie payée pour le fonctionnement (par l'utilisateur)}}$$

Cette "efficacité" portera des noms divers selon les machines étudiées, cf. *infra*.

1.2) Optimisation des transformations :

La « **machine de Carnot** » associée à une machine quelconque est la *machine idéale qui fonctionnerait réversiblement entre les mêmes sources, pour accomplir la même tâche*.

Le **théorème de Carnot** stipule que l'efficacité d'une machine est inférieure ou égale à celle de la machine de Carnot associée, l'égalité impliquant la réversibilité du fonctionnement.

En effet, si nous considérons une transformation d'un système \mathcal{S} :

Que la transformation soit effectuée de façon réversible ou de façon irréversible entre les mêmes états extrêmes, les variations d'énergie interne U et d'entropie S de \mathcal{S} seront les mêmes car U et S sont des fonctions d'état. En revanche, $W_{\text{rév}} \neq W_{\text{irrév}}$ et $Q_{\text{rév}} \neq Q_{\text{irrév}}$. Plus précisément :

D'après le 2^e principe : $\Delta S_{\text{rév}}(\mathcal{S}) = Q_{\text{rév}} / T_e = \Delta S_{\text{irrév}}(\mathcal{S}) = Q_{\text{irrév}} / T_e + S_c (>0)$ donc $Q_{\text{rév}} > Q_{\text{irrév}}$.

D'après le 1^{er} principe : $\Delta U_{\text{rév}} = \Delta U_{\text{irrév}}$ donc $W_{\text{rév}} + Q_{\text{rév}} = W_{\text{irrév}} + Q_{\text{irrév}}$

Des deux principes il résulte que : $W_{\text{rév}} - W_{\text{irrév}} = Q_{\text{irrév}} - Q_{\text{rév}} < 0$ et donc $W_{\text{rév}} < W_{\text{irrév}}$.

Transformation motrice : $W_{\text{utile}} = -W(\mathcal{S}) > 0$, donc $W_{\text{fourni, irrév}} < W_{\text{fourni, rév}}$.

Transformation réceptrice : la machine consomme $W > 0$, donc $W_{\text{conso, irrév}} > W_{\text{conso, rév}}$.

On en déduit le th. de Carnot, par combinaison de transformations des deux types.

1.3) Application générales des principes :

Dans le cadre du modèle défini ci-dessus, les deux principes de la thermodynamique permettent d'établir des inégalités très générales vérifiées par les transferts thermiques.

Soit un système \mathcal{S} subissant un cycle de transformations : il y a des transferts thermiques $Q_1, Q_2, \dots, Q_k, \dots$ avec des sources de températures respectives $T_1, T_2, \dots, T_k, \dots$. Il échange également du travail, et l'on note W le travail *total* échangé au cours du cycle (car on ne peut pas trier entre les différents travaux successivement mis en jeu, cf. discussion en 2.1...).

Si l'énergie cinétique macroscopique est négligeable, et si l'énergie potentielle extérieure est constante, le 1^e principe s'écrit :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 = \sum_k Q_k + W.$$

le 2nd principe donne :

$$\Delta S_{\text{cycle}} = 0 = S_e + S_c = \sum_k \frac{Q_k}{T_k} + S_c \quad \text{et} \quad S_c \geq 0.$$

On en tire l'inégalité suivante, qui a une très grande importance pour comprendre le fonctionnement des machines, et qu'on attribue à Carnot (ingénieur et physicien français, 1796-1832) et Clausius (physicien allemand, 1822-1888) :

Inégalité de Carnot-Clausius :

$$\sum_k \frac{Q_k}{T_k} \leq 0 \quad (\text{pour contrebalancer la création } S_c)$$

L'égalité est obtenue uniquement dans le cas d'un fonctionnement réversible.

Toute irréversibilité entraîne qu'on a une inégalité stricte.

Un cycle réversible au cours duquel le système n'échange des transferts thermiques qu'avec des sources est appelé un **cycle de Carnot**. C'est une situation idéale pour laquelle :

Cycle de Carnot :

$$\text{Cycle réversible} \Rightarrow \sum_k \frac{Q_k}{T_k} = 0 \quad (\text{car } S_c = 0)$$

Rq : Dans le cas où le système échange continûment de la chaleur avec des sources, ou dans le cas où la température des sources évolue continûment (on parle alors plutôt de **pseudo-sources**),

l'inégalité de Carnot-Clausius est modifiée en : $\oint \frac{\delta Q}{T_{\text{source}}} \leq 0.$

(le rond sur le signe d'intégrale signifie qu'il s'agit d'un parcours fermé)

Nous allons maintenant tirer toutes les conséquences immédiates de cette inégalité.

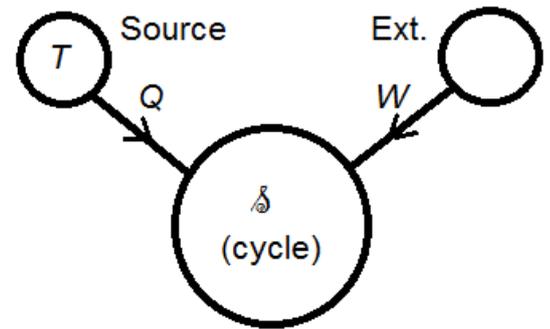
1.4) Impossibilité d'un moteur monotherme

Considérons d'abord un système subissant un cycle au cours duquel il n'échange un transfert thermique qu'avec *une seule source*. Nous avons :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 = W + Q \text{ et } Q/T \leq 0.$$

On en tire :

$$Q \leq 0 \Rightarrow W \geq 0.$$



Il est donc *impossible* de construire un moteur qui fonctionne de manière cyclique en transformant de la chaleur en travail, car il ferait disparaître de l'entropie !

Cet énoncé constitue en fait un des *énoncés historiques* du 2nd principe (W. Thomson) et il eut une grande importance dans la conception des moteurs au XIX^{ème} siècle. C'est à ce moment que les ingénieurs comprirent qu'on ne pouvait pas, par exemple, faire avancer un paquebot en utilisant l'eau de mer comme seule source de chaleur : un tel bateau aurait refroidi l'eau derrière lui, en laissant un sillage de glaçons...

Inversement, il est tout-à-fait possible de constituer un dispositif de chauffage en transformant complètement un travail en chaleur (par exemple avec un radiateur électrique).

Il faut rapprocher ce que nous venons d'établir d'une conséquence déjà évoquée du 2nd principe : les transferts thermiques se produisent toujours *spontanément* dans le sens du système « le plus chaud » vers le système « le plus froid ». Nous avons maintenant une deuxième conséquence *fondamentale* du 2nd principe : il est impossible, *avec un seul* échange thermique, de transformer la chaleur en travail. On parle à juste titre de la **dégradation de l'énergie** imposée par le second principe, la chaleur étant une forme désordonnée d'énergie, alors que le travail est une forme ordonnée d'énergie. Le second principe impose que *l'ordre se transforme spontanément en désordre* (cf. *infra*).

L'inverse est *difficile* à réaliser.

Difficile, mais pas impossible, à condition de travailler, nous le verrons bientôt (2.3).

En attendant, ajoutons une deuxième source à notre moteur pour suivre lord Kelvin :

Sir **William THOMSON** (1824-1907), connu en tant que **Lord KELVIN**, était un physicien britannique né en Irlande.

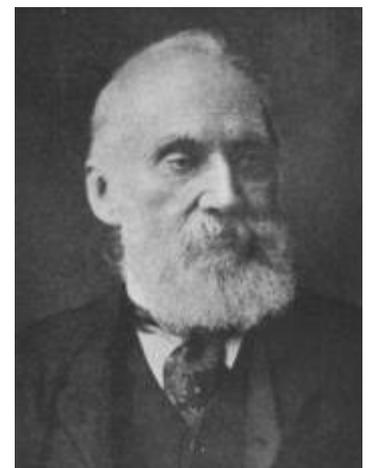
Il a laissé son nom à l'échelle de température dite absolue. Lauréat de la Royal Medal en 1856, de la médaille Copley en 1883 et président de la Royal Society de 1890 à 1895.

Son énoncé du 2nd principe :

« Avec une seule source de chaleur, on ne peut réaliser une machine thermique motrice. »

soit en détaillant le concept de machine :

« Un système en contact avec une seule source de chaleur ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail et fournir de la chaleur. »



2.1) Moteurs dithermes

Nous envisageons maintenant le moteur le plus simple possible : le système subit un cycle au cours duquel il échange des transferts thermiques avec seulement *deux sources*. L'une de température T_C , est appelée la **source chaude**, l'autre, de température T_F , la **source froide** ($T_C > T_F$). Le système échange Q_C avec T_C , Q_F avec T_F , W avec l'extérieur.

Nous faisons l'hypothèse que le dispositif prélève de l'énergie à la source chaude pour produire un travail, donc que $Q_C > 0$ et $W < 0$.

NB : comme cela a été signalé, W représente le bilan de tous les travaux intervenants dans le fonctionnement d'un moteur, aussi bien les travaux moteurs qui nous intéressent *a priori* que les travaux résistants qui nous gênent puisqu'ils consomment à notre détriment une partie du travail fourni. Malheureusement, ils sont inhérents au fonctionnement de la machine : par ex., pour pédaler de manière répétée sur un vélo, il faut relever le pied, ce qui demande un travail sans participer à la propulsion ; dans un moteur de voiture, il faut entraîner un alternateur qui génère le courant permettant l'allumage, etc. Dans tous les systèmes réels il faut bien sûr lutter contre les frottements... Ce que fournit la machine, en fait de travail utilisable, est la résultante de tous ces termes.

Application des principes :

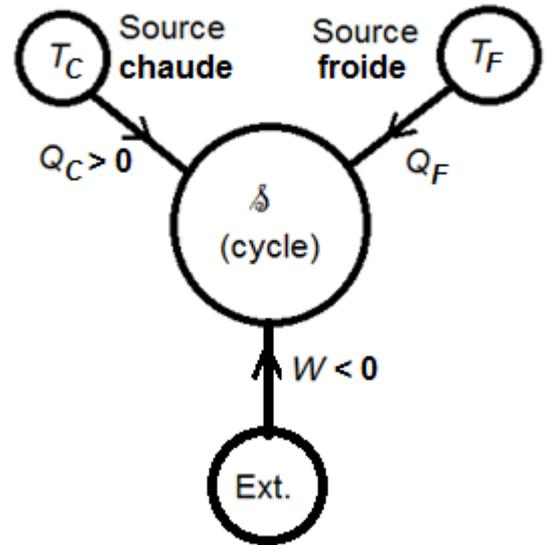
$$\text{le 1^{er} : } \Delta U_{\text{cycle}} = 0 = W + Q_C + Q_F \text{ et le 2^e : } \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0 \Leftrightarrow Q_F \leq -Q_C \frac{T_F}{T_C} < 0.$$

Cela signifie qu'une partie de l'énergie prélevée par le système à la source chaude est utilisée pour fournir un transfert $-Q_F > 0$... à la source froide. Une partie de l'énergie Q_C que l'on aurait pu envisager de récupérer pour la transformer en travail est perdue parce que notre moteur *chauffe la source froide* !

Interprétation qualitative :

On peut interpréter ce résultat en ré-invoquant le 2nd principe. Nous avons vu au § précédent que si nous disposons d'une source chaude contenant une certaine quantité d'énergie, et d'un moteur capable de produire du travail à partir de cette énergie, il y a diminution d'entropie, ce qui n'est pas possible qu'en présence d'une autre source au niveau de laquelle il y aura création d'entropie ; le moteur ne peut donc fonctionner que si nous disposons d'une source froide ; le gaspillage d'une partie de l'énergie Q_C consommée par le moteur est inéluctable !

Le moteur peut donc transformer *une partie seulement* de l'énergie fournie par la source chaude en travail, et doit rejeter vers la source froide une autre partie de cette énergie. Le résultat est qu'il y a quand même création globale d'entropie. L'énergie ainsi rejetée ne peut servir à produire du travail que si nous disposons d'une autre source, encore plus froide, et ainsi de suite... cela rappelle La peau de chagrin de Balzac !



2.2) Rendement d'un moteur ditherme

L'efficacité d'un moteur ditherme est souvent appelée **rendement** du système.

Ici, l'énergie consommée par le moteur pour son fonctionnement est le transfert thermique apporté par la source chaude, donc Q_C (dans le cas d'un moteur à combustion interne ou externe, la source chaude représente la combustion du carburant), tandis que l'énergie utile est le travail récupéré par

l'extérieur, soit $-W$; le rendement r est donc : $r = -\frac{W}{Q_C}$.

A l'aide des deux principes : $r = -\frac{W}{Q_C} = \frac{Q_C + Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C}$ avec $\frac{Q_F}{Q_C} \leq -\frac{T_F}{T_C}$

$Q_C > 0$ donc on peut diviser l'inégalité de Carnot-Clausius par Q_C sans en changer le sens et :

$$r \leq 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

L'égalité n'est obtenue que pour un fonctionnement réversible.

Rendement d'un moteur ditherme :	$r = -\frac{W}{Q_C} \leq r_{max} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$
----------------------------------	---

Quelques exemples nous montrent que les pertes sont en fait très importantes :

- pour une centrale nucléaire, $T_C = 600$ K (circuit primaire), $T_F = 300$ K (fleuve ou point d'eau à proximité), donc $r_{max} = 0,5 = 50$ % ;

- pour un être humain (considéré comme un moteur), $T_C = 310$ K (température du corps à 37°C), $T_F = 293$ K (température extérieure à 20°C), donc $r_{max} = 0,05 = 5$ % ;

De plus, *les rendements réels sont largement inférieurs au rendement r_{max} , qui correspond à une situation idéalisée (les frottements, fuites... vont dissiper encore plus d'énergie).*

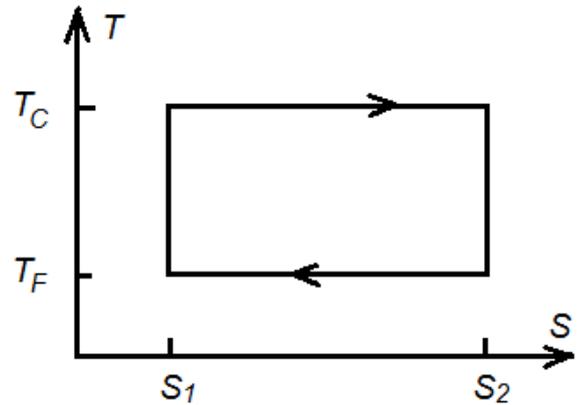
Ainsi, dans le cas d'une centrale nucléaire, les rendements réels sont proches de 20 % : les rendements des moteurs thermiques sont faibles, mais cependant bien plus importants que ceux des moteurs animaux, ce qui explique le changement important apporté par la Révolution industrielle dans le développement de la société.

Par comparaison, les rendements des systèmes convertisseurs d'énergie qui ne prennent pas comme point de départ les transferts thermiques sont meilleurs. Inversement, les systèmes qui produisent de la chaleur qui ont de biens meilleurs rendements !

CONVERSION :	SYSTEME :	RENDEMENT :
$E_{lumineux} \rightarrow E_{chim}$	photosynthèse	6 %
$E_{lumineux} \rightarrow W_{élect}$	centrale photovoltaïque	20 %
$E_{nucl.} \rightarrow Q \rightarrow W_{méca} \rightarrow W_{élect}$	centrale nucléaire :	20 %
$E_{chim} \rightarrow Q \rightarrow W_{méca}$	moteur à combustion	50 %
$E_{chim} \rightarrow W_{élect}$	pile à combustible :	85 %
$E_{pesanteur} \rightarrow W_{élect}$	turbines d'une centrale hydroélectrique :	95 %
$E_{chim} \rightarrow Q$	chauffe-eau à gaz :	95 %
$W_{élect} \rightarrow W_{méca}$	Moteur électrique :	99 %
$W_{élect} \rightarrow Q$	radiateur électrique :	100 %

2.3) Cas du moteur de Carnot (moteur ditherme réversible)

Nous avons qualifié le cycle *idéal* (celui qui donnerait le rendement maximal r_{\max}) de cycle de Carnot. Il est intéressant de représenter dans un diagramme (T, S) le cycle du **moteur de Carnot**. Pour ce moteur idéalisé, le cycle est *réversible*, donc lorsqu'il y a un transfert thermique avec les deux sources, de températures T_C et T_F , les phases correspondantes ne peuvent être qu'isothermes. Le diagramme comprend donc deux droites horizontales. Les autres phases ne peuvent être qu'adiabatiques et réversibles : ce sont donc des isentropiques, donc des segments de droites verticales, et nous obtenons le diagramme suivant. Le sens de parcours peut être obtenu en remarquant que $dU = T.dS - p.dV$ (identité thermodynamique), donc en intégrant sur le cycle :



$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 = \oint T.dS - \oint p.dV = 0 = \oint T.dS + W.$$

$$W < 0 \Rightarrow \oint T.dS > 0,$$

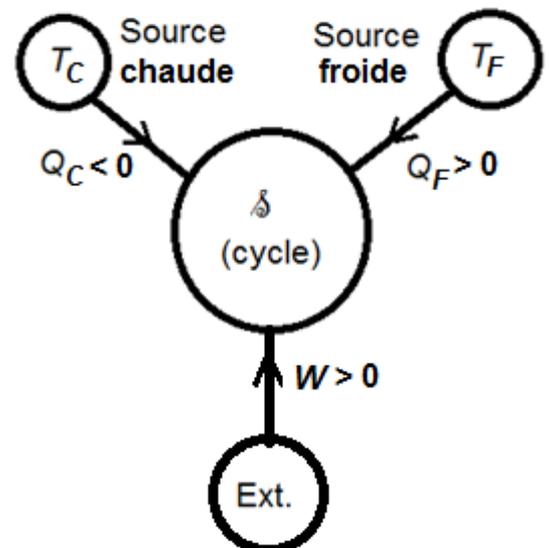
ce qui impose le sens de parcours pour que l'aire dans le diagramme (T, S) soit *positive*.

On retrouve aisément le rendement en calculant des surfaces de parallélépipèdes :

$$r_{\max} = r = -\frac{W}{Q_C} = \frac{\oint T.dS}{\int_{S_1}^{S_2} T_C dS} = \frac{(S_2 - S_1)(T_C - T_F)}{T_C(S_2 - S_1)} = 1 - \frac{T_F}{T_C}.$$

2.4) Machines frigorifiques

Nous envisageons maintenant un cycle du même type que celui d'un moteur ditherme, mais parcouru dans l'autre sens : le système échange Q_C avec la source chaude, de température T_C , et Q_F avec la source froide, de température T_F ($T_C > T_F$). Il échange également W avec l'extérieur.



Mais cette fois $Q_C < 0$, $Q_F > 0$ et $W > 0$.

A quoi un tel cycle peut-il servir ?

Une première idée est que nous pouvons l'utiliser pour refroidir davantage la source froide (ce qui la transforme *de facto* en pseudo-source !) : c'est ce que l'on appelle une **machine frigorifique**. Celle-ci consomme de l'énergie (sous forme de travail W , par exemple sous forme électrique), prélève de la chaleur à la source froide (qui peut être l'intérieur d'un réfrigérateur ou d'un congélateur), et en fournit à la source chaude (la cuisine elle-même).

Hormis le fait que toutes les grandeurs énergétiques échangées changent de signe, l'écriture des principes est la même que pour le moteur ditherme :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 = W + Q_C + Q_F \quad \text{et} \quad \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0.$$

Nous allons calculer l'équivalent du rendement (défini pour le moteur thermique), mais nous le noterons η , et l'appellerons le **coefficient d'efficacité** (pour des raisons qui apparaîtront ensuite). Nous posons donc :

$$\eta = \frac{\text{énergie utile à l'utilisateur}}{\text{énergie payée par l'utilisateur}} = \frac{Q_F}{W}$$

Nous obtenons :

$$\eta = \frac{Q_F}{W} = \frac{Q_F}{-Q_F - Q_C} = \frac{-1}{1 + \frac{Q_C}{Q_F}}$$

or, en divisant l'inégalité de Carnot-Clausius par Q_F (sans changer de sens puisque $Q_F > 0$), on a :

$$\frac{Q_C}{Q_F} \leq -\frac{T_C}{T_F}, \text{ donc } \eta \leq \frac{-1}{1 - \frac{T_C}{T_F}} = \frac{T_F}{T_C - T_F}.$$

Coefficient d'efficacité η d'une machine frigorifique :

$$\eta = \frac{Q_F}{W} \leq \eta_{\text{max}} = \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

Interprétation de η :

Il ne s'agit pas d'un rendement car il ne mesure pas l'efficacité d'une conversion d'énergie. Il mesure en quelque sorte un effet de levier : en dépensant W , l'utilisateur extrait de la source froide l'énergie Q_F / η ; plus η est grand, plus le travail à fournir pour effectuer un transfert thermique donné (par ex. produire une quantité donnée de glaçons) est faible.

Exemple numérique : pour un congélateur, si nous prenons $T_C = 293 \text{ K}$ (20°C dans la pièce) et $T_F = 260 \text{ K}$ (soit -13°C), nous obtenons $\eta_{\text{max}} = 8,9$, ce qui signifie que, dans la situation très idéalisée du cycle de Carnot, lorsque nous consommons une puissance mécanique de 1 kW pour congeler nos légumes nous enlevons à ceux-ci $8,9 \text{ kW}$ de puissance thermique.

Qu'en est-il de l'entropie ? La diminution au niveau de la source froide est plus que compensée par la création au niveau de la source chaude, ce qui permet de satisfaire le 2nd principe.

Rqs : - il ne faut pas imaginer, sous prétexte que les coefficients d'efficacité des machines frigorifiques *peuvent* être grands, que les procédés de refroidissement ne sont jamais voraces en énergie. D'abord parce que les coefficients d'efficacité réels sont inférieurs à η_{max} , mais aussi parce que le dénominateur ($T_C - T_F$) de l'expression peut être assez grand. Pour nous en convaincre, calculons le coefficient maximal d'une machine frigorifique qui fonctionnerait à partir de la température ambiante $T_C = 293 \text{ K}$ et permettrait de liquéfier l'hélium sous 1 bar , donc à $T_F = 4,2 \text{ K}$: nous obtenons $\eta_{\text{max}} = 0,015 = 1,5 \%$! Il est regrettable d'observer que pour T_F imposée (nécessité sanitaire), plus il fait chaud à l'extérieur plus l'efficacité du réfrigérateur diminue, et donc plus il consomme !

- le diagramme (T, S) d'une machine frigorifique *réversible* (suivant un **cycle de Carnot**) serait de forme rectangulaire comme pour le moteur, mais le cycle serait alors décrit dans le sens inverse ; on calcule alors aisément η_{max} en prenant des surfaces de rectangles.

- la machine rejette dans la source chaude (en général l'air ambiant) : $-Q_C = Q_C + W$, grandeur à la fois supérieure à Q_F et à W ; cela participe donc au chauffage de la pièce !

2.5) Pompes à chaleur

Suivant la logique de la remarque précédente, nous prenons un réfrigérateur, nous perçons un trou dans le mur de la maison, et nous y encastrons l'appareil, la porte ouverte *tournée vers l'extérieur* de l'habitation. Nous obtenons une **pompe à chaleur** ou P.A.C. (qui cependant, ne fonctionnera correctement pas bien longtemps, car si l'air extérieur est humide, l'intérieur de l'appareil se couvrira de givre) : il s'agit d'un système dont le principe de fonctionnement est le même que celui d'une machine frigorifique, mais dont le but est de *chauffer la source chaude* !

Le schéma de principe et l'écriture des principes sont les mêmes qu'au § précédent, mais cette fois le coefficient d'efficacité, selon la logique habituelle, est donné par : $\eta = \frac{-Q_C}{W}$.

$$\text{Nous menons les calculs de la même façon : } \eta = \frac{-Q_C}{W} = \frac{Q_C}{Q_F + Q_C} = \frac{1}{1 + \frac{Q_F}{Q_C}}$$

En divisant l'inégalité de Carnot-Clausius par Q_C il faut changer le sens puisque $Q_C < 0$:

$$\frac{Q_F}{Q_C} \geq -\frac{T_F}{T_C}, \text{ donc } \eta \leq \frac{1}{1 - \frac{T_F}{T_C}} = \frac{T_C}{T_C - T_F}.$$

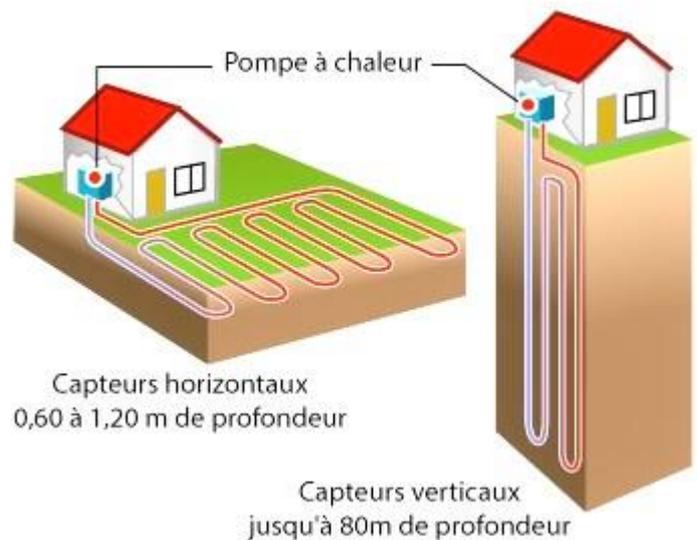
Coefficient d'efficacité d'une pompe à chaleur :

$$\eta = \frac{-Q_C}{W} \leq \eta_{\max} = \frac{T_C}{T_C - T_F}$$

📖 Prenons l'exemple d'une P.A.C. « géothermique », qui est plus réaliste que celui cité en introduction (figure ci-contre). La chaleur est prélevée dans le sol, lors de la circulation d'un fluide caloporteur dans des tuyaux enterrés. Prenons $T_F = 283 \text{ K}$ (10°C), qui est une température « raisonnable » pour le sol en hiver. Supposons que le fluide caloporteur restitue cette chaleur dans la chaudière de la P.A.C., dans le but de produire de l'eau chaude à 343 K (70°C : cette eau est utilisée pour circuler dans des radiateurs, mais aussi pour produire l'eau chaude sanitaire). Nous obtenons $\eta_{\max} = 5,7$, ce qui laisse espérer un système de chauffage très économique. Compte-tenu des irréversibilités inévitables, les P.A.C. réelles bien conçues ont des coefficients η compris entre 2 et 3, ce qui fait que pour 1 kW de puissance consommée, elles restituent 2 à 3 kW sous forme de chauffage.

Ce dispositif de chauffage présente cependant quelques inconvénients :

- une perte d'efficacité lorsque T_F diminue, et que justement les besoins augmentent !
- des coûts d'installations importants (surtout pour les systèmes « géothermiques ») ;
- des problèmes de refroidissement progressif de la « source froide » lorsque l'hiver avance (le sol se refroidit à tel point que la neige fond parfois avec plusieurs jours de retard dans les jardins



équipés de capteurs horizontaux) ;

- des problèmes de givrage et de perte d'efficacité dans le temps pour les systèmes « à air », qui sont cependant bien moins coûteux que les précédents, et peuvent en outre servir de climatisation, en intervertissant les sources « intérieure » et « extérieure » (clim' dites "réversibles").

La P.A.C. est cependant un dispositif d'avenir, surtout s'il est combiné à des sources d'énergie (le rendement des panneaux photovoltaïques, par exemple, *augmente* lorsque les températures sont très basses, ce qui peut compenser partiellement la perte d'efficacité de la P.A.C.). Dans les pays du nord de l'Europe, 95 % des maisons neuves sont équipées de P.A.C., contre seulement 10 % en France. Une isolation de grande qualité est nécessaire.

Il nous reste à voir que si le *principe* de fonctionnement des machines thermiques présentées ici est simple, leur réalisation technologique ne l'est pas autant : il ne suffit pas, par exemple, de faire *circuler* un fluide calorifique dans le sol, pour que celui-ci *prélève* un transfert thermique. La figure ci-contre schématise le fonctionnement d'une P.A.C. qui se veut réaliste. L'étude de quelques dispositifs pratiques est l'objet de la suite de ce chapitre.

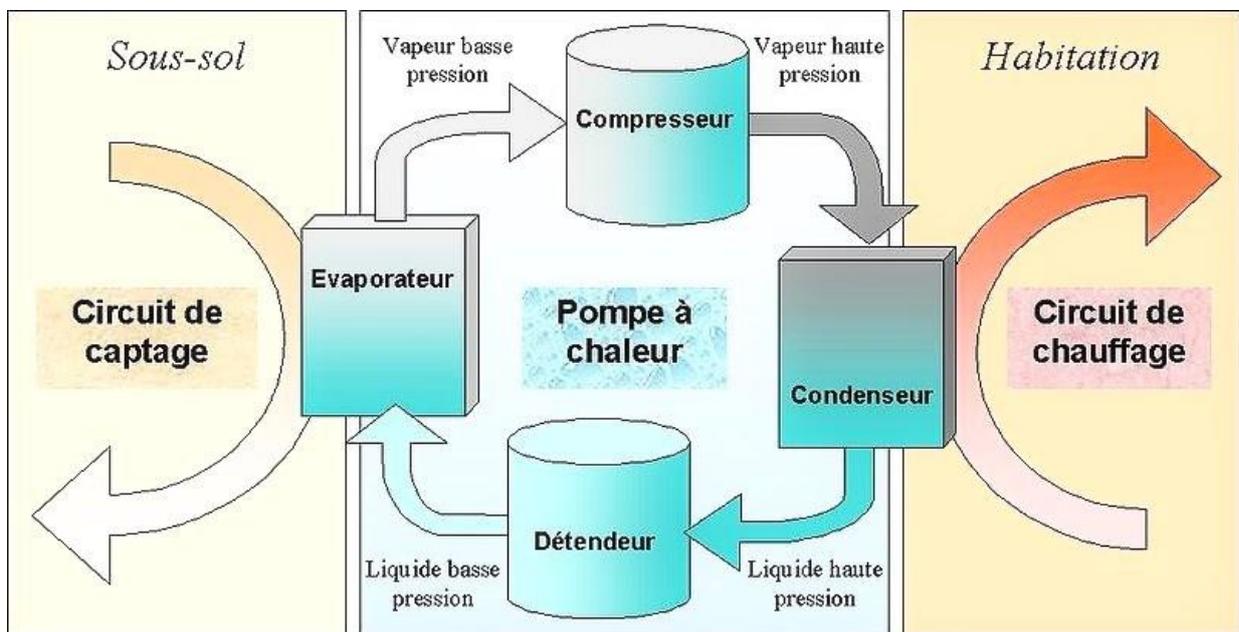


Schéma de fonctionnement simplifié d'une pompe à chaleur.

Il apparaît donc possible d'inverser le transfert thermique spontané, mais au prix d'un travail... de même que le passage du désordre à l'ordre nécessite des efforts !

Rudolf Julius Emmanuel CLAUSIUS

(Physicien allemand, 1822-1888)

Découvrant au hasard de ses recherches l'ouvrage oublié *Réflexions sur la puissance motrice du feu* de Nicolas Sadi CARNOT, il en comprit la portée et en assura la promotion auprès des physiciens de son époque. Il précisa l'énoncé de la deuxième loi de la thermodynamique (1850), et inventa le concept d'entropie en 1865. Ses travaux lui valurent la médaille Copley en 1879.

Son énoncé du 2nd principe : « ***La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid à un corps chaud.*** »



3^e partie : réalisation pratique des machines

3.1) Choix du fluide caloporteur

Le système thermodynamique auquel la machine fait subir des transformations est un fluide, car celui-ci est *déformable* et peut ainsi *circuler dans les différents organes* de la machine.

Les *liquides* ayant une masse volumique élevée (par rapport aux gaz) ont, pour un encombrement donné, une capacité thermique plus élevée. Ils peuvent donc *échanger davantage d'énergie sous forme thermique*, pour une même variation de température. Ils sont donc préférentiellement (mais pas systématiquement) utilisés dans des étapes du cycle où l'on veut privilégier les transferts thermiques.

Les *gaz* quant à eux sont beaucoup plus compressibles que les liquides. Ils peuvent donc *échanger un travail important* : dans les étapes du cycle où l'on veut céder ou recevoir du travail, on utilise donc des gaz.

3.2) Fluides monophasés ou diphasés

Certaines machines utilisent un *fluide monophasé*. C'est le cas des moteurs à explosion (moteurs de voiture, d'avion...) et dans ce cas, le fluide est un gaz (de sorte qu'il échange du travail), par exemple un mélange d'air et de carburant. NB : le carburant est souvent liquide lorsqu'il est dans les réservoirs, mais une fois *injecté* dans le moteur, il se trouve sous forme d'un aérosol, une dispersion de gouttelettes dans un excès d'air, ce qui fait que les propriétés thermo-élastiques du mélange sont pratiquement assimilables à celles de l'air.

D'autres machines mettent en jeu des *changements de phase* entre liquide et gaz (machines frigorifiques, pompes à chaleur, circuit d'eau sous pression des centrales nucléaires). Les changements de phase offrent un double intérêt :

- d'une part, ils mobilisent *d'importantes quantités de chaleur*, car les enthalpies de changement d'état sont souvent très grandes ; c'est ce qui se passe dans les machines à vapeur, les réfrigérateurs, les centrales nucléaires ;

- d'autre part, on peut imposer *mécaniquement* un changement d'état (une compression provoque une condensation, une détente une vaporisation), ce qui entraîne le plus souvent un transfert thermique (la condensation entraîne de facto un transfert thermique vers l'extérieur, alors que la vaporisation nécessite au contraire un apport provenant de l'extérieur) ; les changements d'état vont donc permettre *d'imposer* le sens des échanges thermiques. C'est comme cela que le fluide d'une P.A.C. ou d'une machine frigorifique prélève de la chaleur à la source froide, ou en cède à la source chaude, voir le schéma de principe de la P.A.C. qui précède.

3.3) Circuits fermés ou ouverts

Certaines machines utilisent indéfiniment le même fluide circulant en **circuit fermé** (c'est le cas pour un climatiseur, un réfrigérateur, une centrale nucléaire...).

D'autres machines renouvellent au cours du fonctionnement leur agent thermique, et on parle alors de **circuit ouvert**. C'est le cas lorsque celui-ci a subi des réactions chimiques, lors d'une combustion interne. Le mélange est alors remplacé par du gaz « frais » à chaque cycle, ce qui entraîne l'existence d'une étape d'**admission** et d'une étape d'**échappement**.

NB : du *point de vue des calculs thermodynamiques*, les molécules étant indiscernables, *il est équivalent de considérer un gaz décrivant un cycle fermé*.

3.4) Machine "en chambre" et "en circuit"

Lorsque le fluide est transformé dans une enceinte unique, c'est une **machine en chambre**. La chambre est fermée par un piston mobile qui permet les échanges de travail avec l'extérieur.

Lorsque le fluide traverse différents organes au cours de son évolution, on parle de **machine en circuit**. Les travaux s'échangent au moyen de compresseurs et de turbines (qui provoquent respectivement des compressions ou des détentes). On utilise dans ce cas une expression adaptée du premier principe, qui sera vue en 2^e année.

3.5) Détente de Joule - Thomson (ou Joule - Kelvin) :

Le dispositif fut utilisé par J. Joule et W. Thomson (plus tard anobli sous le nom de Lord Kelvin) en 1852 pour étudier les fluides réels. Il a encore de nombreuses applications aujourd'hui : le fluide s'écoule lentement dans une canalisation horizontale calorifugée et traverse un système de ralentissement, comme une paroi poreuse ou une augmentation de section.

C'est une **détente isenthalpique** (☞) :

$$\Delta h_{\text{Joule-Thomson}} = 0.$$

Le but de Joule et Thomson était de comparer les gaz réels et les gaz parfaits. Pour les gaz parfaits, d'après la 2^e loi de Joule, $\Delta h = 0$ entraîne $\Delta T = 0$.

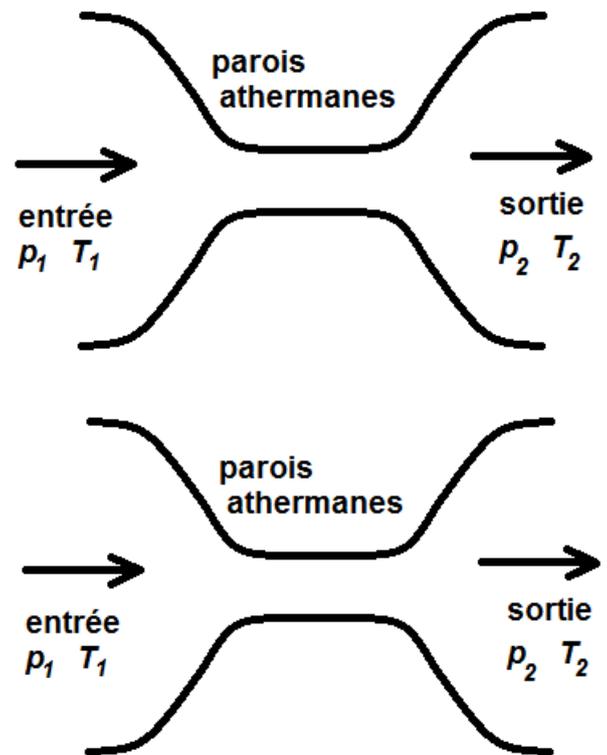
Avec les gaz réels, suivant les conditions expérimentales, il y a refroidissement ou réchauffement, sans qu'il y ait d'interprétation simple, mais que l'on peut relier aux modèles microscopiques élaborés pour décrire les gaz réels (Van der Waals ou autres).

En pratique, la détente de Joule-Thomson est souvent utilisée dans les situations où elle s'accompagne d'une diminution de température :

- elle est utilisée pour obtenir une baisse de pression dans les détendeurs des bouteilles de butane ou de propane : il suffit de toucher un détendeur pour constater le refroidissement ;

- elle est aussi utilisée pour obtenir une baisse de température dans de nombreuses machines frigorifiques et pour liquéfier certains gaz, l'hélium par exemple.

☞



3.6) Principe d'une machine frigorifique à compression

Les machines frigorifiques ont été mises au point progressivement au cours du 19^e siècle – en particulier par l'allemand Carl von Linde – et les réfrigérateurs domestiques se sont répandus après 1910. Le système le plus courant est dit « à compression », l'énergie nécessaire est apportée par un travail ; il existe aussi des systèmes dits « à absorption », où l'énergie est apportée sous forme thermique, ce qui évite le bruit de fonctionnement et l'usure des pièces mobiles.

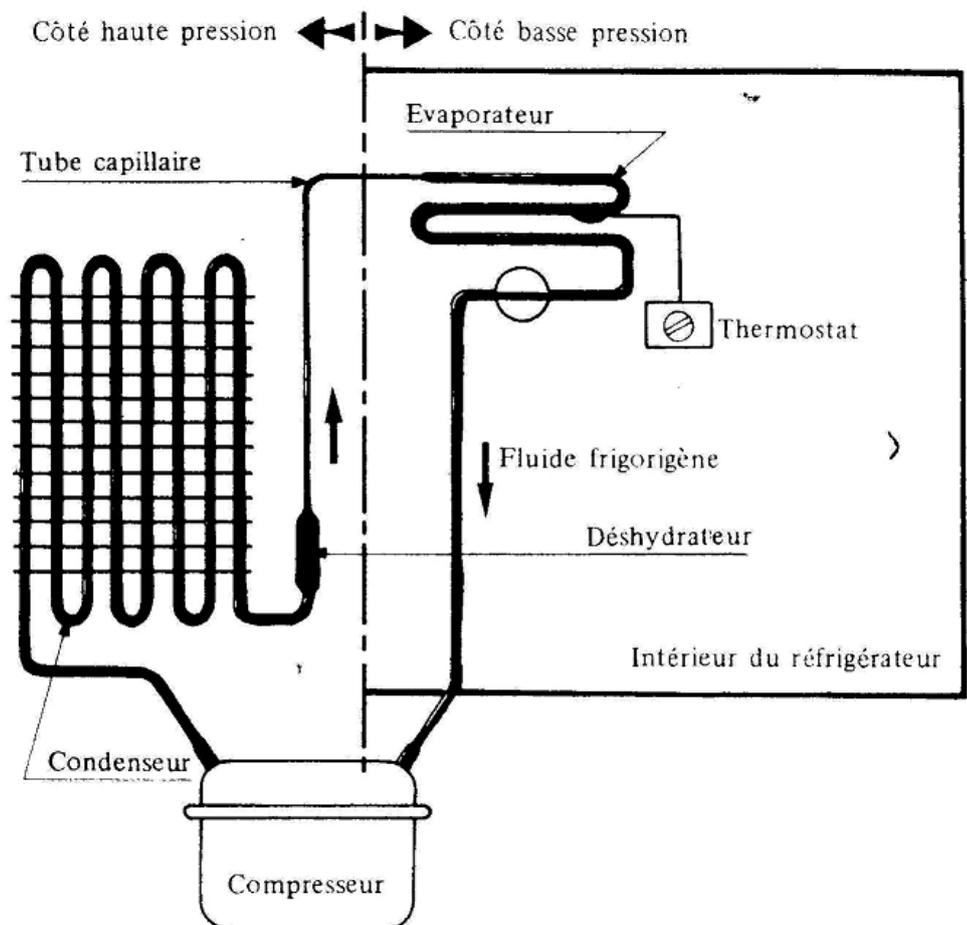
Principe d'une machine à compression : un fluide approprié (fréon, isobutane...) circule de manière *continue* et subit des changements d'état liquide-vapeur :

- le fluide entre à l'état gazeux dans le **compresseur** ; celui-ci consomme du travail et comprime le gaz, qui s'échauffe ;

- le gaz entre dans le **condenseur** (échangeur de chaleur avec l'extérieur) où il se transforme entièrement en liquide sous la même pression, en libérant la chaleur latente de condensation ;

- le liquide passe alors dans un **détendeur**, un tube **capillaire** (très fin) dans lequel la pression s'abaisse progressivement : le fluide en sort sous forme d'un mélange de 80% de liquide environ et 20% de vapeur ;

- le mélange arrive ensuite dans l'**évaporateur** de grand volume où la pression s'abaisse encore, provoquant la vaporisation totale ; la chaleur latente de vaporisation est fournie par l'intérieur du réfrigérateur, ce qui refroidit celui-ci : c'est le but recherché.



Principe d'une machine frigorifique.

3.7) Principe des moteurs thermiques réel

Comme nous l'avons vu, l'idée de base est de comprimer un gaz froid, de lui apporter rapidement de l'énergie thermique pour faire augmenter sa pression, ce qui permet ensuite de récupérer lors de sa détente un travail supérieur à celui fourni pour le comprimer ; il faut terminer par refroidir le gaz afin de permettre un nouveau cycle. L'apport d'énergie thermique se fait le plus souvent par **combustion interne**, en vaporisant le carburant dans un excès d'air à l'intérieur du moteur (le moteur Stirling, moins courant, utilise un gaz de travail chauffé depuis l'extérieur).

Plusieurs techniques ont été mises au point : moteur Lenoir (1860), cycle à quatre temps de Beau de Rochas (1862) et Otto (1876), moteur à allumage par compression de Diesel (qui fut élève de Linde à la *Technische Hochschule* de Munich) en 1897, turboréacteur (premier essai en 1910, développement opérationnel en fin de 2^e guerre mondiale)...

3.8) Méthodes générales d'étude des machines « en chambre »

- On définit le rendement ou le coefficient d'efficacité suivant le type de machine ; il est donc nécessaire de connaître le *rôle de la machine*, puis d'*identifier les étapes coûteuses* pour l'utilisateur (celles où l'utilisateur donne au système thermodynamique l'énergie permettant le fonctionnement) et les *étapes utiles* ; on a alors, pour tout type de machine :

$$\eta = \frac{|\text{transfert utile à l'utilisateur}|}{|\text{transfert coûteux nécessaire au fonctionnement}|}$$

- On ne calcule pas le travail de chaque étape : il est plus rapide d'exprimer tous les transferts thermiques, car il y a toujours des étapes adiabatiques (en pratique celles qui sont rapides), puis d'obtenir W par le 1^{er} principe : $\Delta U_{\text{cycle}} = W_c + Q_c$ et $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$ donc $W_c = -Q_c = -\sum Q_k$ (pour les machines où le fluide circule, on utilise le 2^e principe « industriel » cf. 2^e année).

- La nature de chaque étape permet en outre d'écrire des relations entre les variables d'état de départ et d'arrivée : suivant le caractère isotherme, isochore, ou adiabatique réversible des transformations, suivant qu'il y a ou pas un changement d'état... Cela permet d'exprimer les différents échanges d'énergie et *in fine* le rendement ou le coefficient d'efficacité.

3.9) Rendements et coefficients d'efficacité réels

Les cycles de Carnot décrits précédemment sont des situations fortement idéalisées : il existe en effet de nombreuses causes d'irréversibilités :

- frottements dans les parties mobiles (qui sont diminués grâce à l'utilisation de lubrifiants) ;
- impossibilité de faire circuler un fluide si la pression est uniforme, mais les inhomogénéités de pression créent alors des irréversibilités ;
- impossibilité d'imposer des échanges thermiques si la température est uniforme (les inhomogénéités de température créent alors également des irréversibilités) ;
- échanges isothermes impossibles car nécessité de réaliser les cycles avec une certaine vitesse pour avoir une puissance suffisante (si chaque cycle d'un moteur a une durée τ et correspond à un travail échangé W , la puissance mécanique fournie par le moteur est $P = -W/\tau$).

De plus, pour des raisons techniques, les cycles réels sont souvent éloignés des cycles décrits précédemment : par exemple les échanges thermiques n'ont pas lieu avec des sources, les phases d'admission ou d'échappement nécessitent de faire apparaître des étapes supplémentaires... Nous idéaliserons les cycles réels pour les décrire, mais l'idéalisation obtenue sera parfois différente de celles de la première partie (voir les exemples qui suivent).

Pour tout cycle faisant apparaître des températures maximale T_{max} et minimale T_{min} , le rendement ou le coefficient d'efficacité obtenu est toujours *inférieur à celui que l'on calculerait pour le cycle réversible (cycle de Carnot) faisant intervenir les mêmes températures.*

Ceci termine ce cours de thermodynamique. Nous espérons qu'il vous aura donné le goût de la réflexion dans ce domaine vaste et fécond, qu'il vous sera d'une aide précieuse pour la préparation des concours, et pour comprendre certains enjeux de l'évolution de notre société.

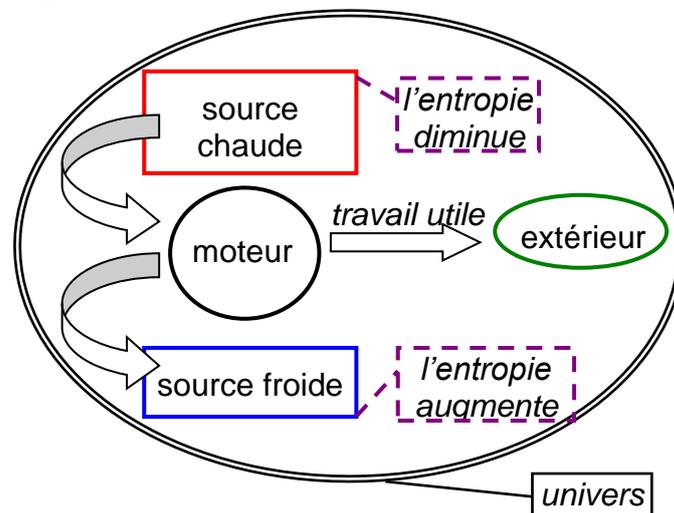
COMPLEMENT : La détérioration de l'énergie

P.W. ATKINS, *Chaleur et désordre* (éd. Belin)

Cet auteur souligne que la notion d'entropie fait apparaître une nouvelle interprétation du rôle de l'énergie.

« Supposons que nous disposions d'une source chaude contenant une certaine quantité d'énergie et d'un moteur capable de produire du travail à partir de cette énergie. Selon le deuxième principe, le moteur *ne fonctionnera que si nous disposons également d'une source froide* : en effet, lorsque le moteur prélèvera de l'énergie à la source chaude, il y aura diminution d'entropie. Le moteur pourra transformer une partie de cette énergie en travail et paiera son tribut à la Nature en rejetant vers la source froide une partie de l'énergie (augmentation d'entropie), de sorte qu'il y aura création globale d'entropie (schéma ci-dessous). L'énergie rejetée ne pourra plus servir à produire du travail, à moins que nous ne disposions d'une autre source encore plus froide. D'un certain point de vue, l'énergie thermique stockée à haute température est « de meilleure qualité » que l'énergie à basse température : *une énergie de bonne qualité (haute température) permet de produire facilement du travail, tandis qu'une énergie de qualité médiocre (haute température) est moins utilisable.*

En prélevant de l'énergie thermique à la source chaude, le moteur fait diminuer l'entropie de celle-ci ; pour satisfaire au second principe, cette diminution doit être compensée par un transfert thermique à la source froide.



Pour pouvoir utiliser de même l'énergie de la source froide, il faudra une source encore plus froide, et ainsi de suite : plus les températures se rapprochent, plus il est difficile de produire un travail utile.

**sens des flèches =
sens des échanges**

Nous savons que les *transferts spontanés* d'énergie thermique se font des sources chaudes (T_C) vers les sources froides ($T_F < T_C$) ; en effet, lors d'un tel transfert direct d'une énergie Q (en valeur absolue), l'entropie de l'univers diminue de la valeur Q/T_C et augmente de la valeur Q/T_F ; comme la température de la source froide est inférieure à celle de la source chaude, le deuxième rapport est supérieur au premier et l'entropie augmente. L'énergie de l'univers est alors plus difficile à transformer en travail, parce que plus l'énergie est stockée à une faible température, plus il est difficile de trouver une autre source assez froide pour en tirer encore du travail ! Autrement dit, *la qualité de l'énergie se détériore en même temps que l'entropie qui lui est associée augmente.*

L'entropie mesure donc la façon dont l'énergie est stockée : quand l'énergie est stockée à haute température, l'entropie est faible et la "qualité" de l'énergie est bonne ; quand la même quantité d'énergie est stockée à basse température, son entropie est supérieure et sa qualité inférieure.

Le changement naturel tend à s'effectuer dans le sens d'une augmentation de l'entropie ; il tend également à faire passer les réserves d'énergie vers des températures de plus en plus basses ; de ce point de vue, le sens naturel de l'évolution, celui de l'augmentation de l'entropie, est celui qui correspond à une détérioration de la qualité de l'énergie : *les phénomènes naturels sont des manifestations de la détérioration progressive de l'énergie.*

Cette façon de considérer l'entropie comme une grandeur qui mesure la façon dont l'énergie est stockée présente une énorme importance pratique. Le premier principe stipule en effet que l'énergie d'un univers (et peut-être celle de l'Univers tout entier) est constante ; par conséquent, lorsque nous brûlons des combustibles fossiles - charbon, pétrole ou noyaux atomiques -, nous ne diminuons pas notre réserve d'énergie. De ce point de vue, il n'existera jamais de crise de l'énergie : l'énergie de l'Univers ne varie pas. Toutefois, chaque fois que nous brûlons un morceau de charbon ou quelques gouttes de pétrole, ou quand nous provoquons la désintégration d'un noyau d'uranium, nous augmentons l'entropie de l'Univers (car tous ces phénomènes sont spontanés) ; autrement dit, *chacune de ces actions contribue à réduire la qualité de l'énergie de l'Univers.*

Plus notre société consomme ses ressources, plus l'entropie de l'Univers augmente, inexorablement, et plus la qualité de l'énergie qu'il contient diminue. Nous ne risquons pas de crise de l'énergie, mais plutôt une crise de l'entropie ! La civilisation moderne est fondée sur la détérioration progressive des réserves d'énergie de l'Univers.

Nul besoin d'économiser l'énergie : la Nature s'en charge ; ce que nous devons faire, c'est plutôt gérer parcimonieusement sa qualité. Le plus grand problème est ainsi de trouver les moyens de faire fonctionner et progresser notre civilisation en limitant notre production d'entropie : c'est la *préservation de la qualité de l'énergie* qui est notre devoir essentiel envers les futures générations. »

Peter Williams ATKINS (né en 1940), professeur de chimie à l'université d'Oxford.

Dans son propos, Atkins présente de façon un peu abstraite des préoccupations anciennes relatives à l'épuisement des ressources en énergie "concentrée" et en matières premières dont le renouvellement est impossible (charbon, pétrole, minerais) ou lent et d'ampleur limité (bois).

Ces considérations datent de 1987 et s'appuient sur des principes physiques toujours admis, mais peuvent paraître éloignées des soucis actuels, car la perception des enjeux climatiques n'était pas la même qu'aujourd'hui.

Si les préoccupations écologiques ont longtemps été laissées de côté, l'humanité se sent aujourd'hui menacée à court terme et recherche dans l'urgence des solutions pratiques pour satisfaire ses besoins en énergie sans détruire son cadre de vie.

Il est question pour cela de réaliser une "transition énergétique".

Dans le document suivant, l'historien des sciences Jean-Baptiste FRESSOZ (né en 1977) interroge cette notion.

COMPLEMENT : La transition énergétique

J.-B. FRESSOZ, *Sans transition. Une nouvelle histoire de l'énergie* (éd. Seuil, 2023)

Historien des sciences, des techniques et de l'environnement, Jean-Baptiste Fressoz est chercheur au Centre national de la recherche scientifique et enseignant à l'École des hautes études en sciences sociales et à l'École des ponts ParisTech. Il a notamment publié *L'Événement anthropocène. La Terre, l'histoire et nous* (avec Christophe Bonneuil, Seuil, 2013), et *Les Révoltes du ciel. Une histoire du changement climatique XVe-XXe siècle* (avec Fabien Locher, Seuil, 2020). Il tient une chronique mensuelle pour le journal Le Monde.

Dans son dernier ouvrage, il remet en cause l'histoire linéaire et "phasiste" de la transition énergétique, qui incarne, selon lui, « *l'idéologie du capital au XXIe siècle* ».

Pourquoi la transition énergétique, tant annoncée et souhaitée, n'aura-t-elle, selon vous, pas lieu ?

Je suis un historien et je ne suis pas payé pour prédire le futur. L'argument de mon livre n'est pas de dire que la transition est impossible car elle n'a pas eu lieu par le passé.

Je propose un regard nouveau sur l'histoire des énergies, qui permet d'identifier des facteurs conduisant à leur accumulation. Je constate aussi que l'idée de transition énergétique est récente. Personne ou presque n'en parle avant les années 1970. Et elle ne part pas d'un constat empirique. Elle apparaît dans la futurologie avant d'être reprise par les historiens sans trop de recul critique : la transition projette un passé qui n'existe pas sur un futur qui reste fantomatique.

L'histoire a joué un rôle idéologique discret mais central dans la construction de ce futur réconfortant. Si vous y prêtez attention, vous verrez que de nombreux politiciens, et même des experts, font souvent cette analogie : face au changement climatique, il nous faudrait réaliser une nouvelle transition énergétique, voire une troisième révolution industrielle – après la première du charbon et la deuxième du pétrole – fondée cette fois-ci sur les renouvelables et, ou, le nucléaire.

Ce genre de récit phasiste du monde matériel ne mène nulle part. L'industrialisation des XIXe et XXe siècles ne peut se prévaloir d'aucune transition. On ne passe pas du bois au charbon et encore moins du charbon au pétrole. Non seulement les énergies s'accumulent, ce qui est une évidence statistique, mais cette accumulation est symbiotique.

Qu'entendez-vous par « accumulation symbiotique » des énergies ?

On aurait dans l'histoire connu de grands basculements d'une énergie à l'autre. C'est faux. Le problème, c'est qu'avec cette vision, on en vient à penser que face au changement climatique il suffirait d'un nouveau basculement. Or, c'est bien plus profond que cela.

Je pense qu'il faut se garder de penser les énergies comme des entités distinctes et en compétition. La théorie de la « destruction créatrice » de Joseph Schumpeter (1883-1950) est un schéma simpliste qui a été pris bien trop au sérieux par les experts, y compris du climat. Déjà douteuse en ce qui concerne les techniques, elle ne fonctionne absolument pas pour les matières et les énergies. L'histoire matérielle du capitalisme est celle d'une expansion symbiotique de toutes les énergies et de toutes matières.

Par exemple, on raconte la révolution industrielle comme une transition vers le charbon. Or toutes les énergies croissent pendant l'industrialisation : l'hydraulique, le muscle humain et animal, de même que la consommation de bois. Pour étayer les galeries de ses mines de charbon, l'Angleterre utilise plus de bois en 1900 qu'elle en brûlait en 1800. Et comme c'est du bois d'œuvre, on parle de surfaces forestières bien plus importantes.

De même, au XXe siècle, le pétrole stimule la consommation de charbon. Il est extrait avec des tubes en acier, brûlé dans des moteurs en acier, qui font avancer des machines en acier, et tout cet acier dépend au premier chef du charbon. Un dernier exemple : même si l'électricité souffle les mèches des lampes à pétrole au XXe siècle, les seuls phares des voitures consomment actuellement plus de pétrole que le monde entier en 1900.

D'où vient cette croyance contemporaine en une succession de phases énergétiques selon laquelle nous serions passés de l'ère du charbon à celle du pétrole, et que le renouvelable supplantera le fossile ?

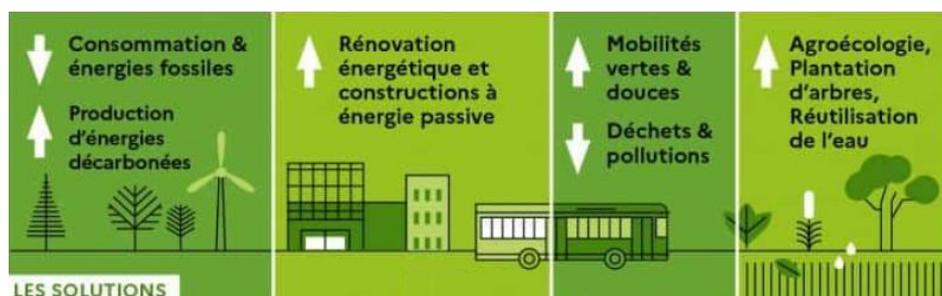
Le problème est qu'on a eu tendance à plaquer l'histoire des techniques où des substitutions peuvent exister (du pétrole à l'électricité, pour reprendre l'exemple précédent) sur l'histoire matérielle qui, elle, est strictement additive. En 1928, un forestier le disait avec concision : « *Les matières premières ne sont jamais obsolètes.* » Le XXe siècle lui a pour le moment donné entièrement raison : l'éventail des matières premières consommées s'accroît, et chacune – hormis quelques exceptions – l'est en quantités croissantes. Dans les années 1950, les savants atomistes annonçaient une transition miraculeuse. Mais de nos jours, l'utilisation du bois, c'est deux fois plus que le nucléaire. On n'a toujours pas passé le pic d'une quelconque substance énergétique, on n'en a épuisé aucune ; il y a encore énormément de ressources fossiles.

S'il n'y a pas de transition énergétique, que faire face à la catastrophe écologique ?

La première chose à faire, c'est avoir un regard réaliste sur ce qu'on peut faire technologiquement. Mon argument n'est pas technophobe. Il y a des progrès technologiques importants dans certains domaines, comme le solaire. Mais on ne saura pas décarboner certaines choses avant 2050, comme le ciment, l'acier ou le plastique. Aujourd'hui encore, on produit 1,7 milliard de tonnes d'acier par an. Si on voulait le faire "vert", il faudrait 1,2 million d'éoliennes. Et si l'on voulait le faire par l'hydrogène, il faudrait la quantité d'électricité produite actuellement par les États-Unis.

La sobriété est la clé. Il est indispensable de reconnaître qu'une des questions centrales est le niveau de production. En 2023, le GIEC³ a utilisé pour la première fois le terme "sobriété" dans une synthèse pour les décideurs politiques. Avec une définition à l'appui : les mesures et pratiques qui réduisent la consommation d'énergie, de terre et d'eau.

Sur les énergies, la part belle est faite au solaire et à l'éolien. À l'échelle mondiale, le nucléaire arrive derrière les énergies renouvelables pour réduire les émissions. Le stockage de carbone est relégué en dernière place des solutions énergétiques. Dans la liste des solutions proposées se trouvent aussi sans surprise la réduction de la destruction d'espaces naturels, un régime alimentaire soutenable (moins de viande, moins de déchets), l'isolation des bâtiments, le développement des transports en commun...



<https://www.ecologie.gouv.fr/publication-du-6e-rapport-synthese-du-giec>

³ Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat