

Chapitre XXIV

RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE.

Joël SORNETTE vous prie de ne pas utiliser son cours à des fins professionnelles ou commerciales sans autorisation.

Ce paragraphe ne se substitue pas à la relecture du cours de PCSI, mais en rappelle rapidement les conclusions dont aura besoin cette année.

XXIV-1 Paramètres, équation et fonctions d'état d'un système en équilibre.

XXIV-1.a Généralités.

Considérons un système fermé. S'il est fluide et que la pression qui y règne ne vérifie pas la loi de l'hydrostatique, les équations d'EULER ou de NAVIER-STOKES prouvent que qu'il y aura naissance de mouvements de convection ; s'il est solide une non-homogénéité de pression (on parle plutôt de contraintes), il y aura naissance d'ondes longitudinales. *A contrario* dans un système en équilibre mécanique, la pression est *hydrostatique* ; en pratique la hauteur du système est négligeable devant la distance caractéristique de variation de la pression hydrostatique (10 m pour un liquide et 10 km pour un gaz dans les conditions normales) et l'on considère la pression comme homogène, on parle dès lors de «la» pression.

De la même façon, un chapitre ultérieur nous montrera que si la densité particulaire (donc la masse volumique pour un système monomoléculaire) ou la température ne sont pas homogènes, on aura diffusion de particules ou de chaleur visant à rétablir l'équilibre. Donc, à l'équilibre, température et masse volumique, qui, *a priori*, sont des champs, comme la pression, deviennent des grandeurs uniformes.

D'autres champs peuvent intervenir et se comporter de même, par exemple le champ électrique et le vecteur polarisation pour un diélectrique.

Toutes ces grandeurs sont qualifiées d'*intensives* ; elles gardent la même valeur si l'on prend comme nouveau système une partie du premier (disons la

moitié) au contraire des grandeurs *extensives* comme le volume ou la masse qui, elles, changeraient de valeur (divisées par deux, dans l'exemple).

La donnée de la valeur de certains de ces paramètres dits *paramètres d'état* suffisent alors à décrire le système. Cependant, la donnée de la valeur de *tous* les paramètres est redondante car ils sont liés par des relations; certaines ne relèvent que de leur définition comme $m = \rho V$ liant masse, masse volumique et volume, ou $m = nM$ liant masse, quantité de matière et masse molaire; d'autres relèvent de propriétés physiques qu'elles soient purement expérimentales ou justifiées par un modèle; on parle alors d'*équation d'état*.

On appellera fonction d'état toute grandeur, en général énergétique, qui ne dépend que de la donnée des paramètres d'état.

On adoptera la convention d'écriture suivante : si X désigne la fonction d'état d'un système de masse m et de quantité de matière n , on note $X_m = X/n$ la grandeur molaire et $x = X/m$ la grandeur massique.

Dans la suite de ces révisions, on ne s'intéressera qu'à des systèmes pour lesquels les seuls paramètres sont la pression p , le volume V et la température T liés par une équation d'état; il n'y aura donc que deux paramètres indépendants et les fonctions d'état seront des fonctions de deux variables (p et T ou V et T , au choix).

XXIV-1.b Modèle du gaz parfait.

En appelant p la pression, V le volume, T la température, n la quantité de matière, m la masse, M la masse molaire, le modèle du gaz parfait introduit une constante universelle, appelée *constante des gaz parfaits*, notée R et valant $8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, telle que :

$$pV = nRT = \frac{m}{M} RT$$

On se référera au cours de PCSI pour la justification de ce modèle.

On peut préférer cette équation, qui ne fait apparaître que des grandeurs intensives :

$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{M}$$

où $\rho = m/V$ est la masse volumique.

XXIV-1.c Modèle du gaz de Van der Waals.

L'accord entre modèle du gaz parfait et de l'expérience cesse d'être bon quand le gaz est très comprimé. On a cherché empiriquement et théoriquement à ajouter des termes correctifs; un modèle qui donne de bons résultats pour des gaz à molécules assez compactes et non polaires est le modèle de VAN DER WAALS, soit pour une mole :

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

où $V_m = V/n$ est le volume molaire et a et b des constantes dépendant de la nature du gaz.

Le terme a/V_m^2 rend compte des forces attractives de VAN DER WAALS et b du volume propre des molécules.

L'équation de VAN DER WAALS n'est pas exigible.

XXIV-1.d Modèle de la phase condensée.

Les liquides, comme en mécanique des fluides, et les solides sont peu compressibles (l'augmentation de pression ne diminue guère le volume) et peu dilatables (l'augmentation de température ne change guère le volume); on modélise par une phase incompressible et indilatable de volume indépendant de la température et de la pression.

XXIV-2 Le premier principe de la thermodynamique.

XXIV-2.a Adaptation du théorème de l'énergie mécanique.

Considérons un système fermé et appliquons lui le théorème de l'énergie cinétique en supposant que les interactions intérieures dérivent d'une énergie potentielle E_{pot} :

$$\frac{d}{dt}(E_{cin} + E_{pot}) = \mathcal{P}_{ext}$$

ou

$$d(E_{cin} + E_{pot}) = \mathcal{P}_{ext} dt$$

En fait, sous cette forme, c'est inexploitable, car $E_{cin} = \sum_i (1/2) m_i v_i^2$ et qu'il est impossible de connaître les vitesses de toutes les molécules qui s'entrechoquent à un rythme effréné. Tout au plus peut-on connaître la vitesse moyennée à l'échelle mésoscopique qui est la vitesse des quasi-particules, vitesse qui est beaucoup plus faible. Dans le cadre de la PCSI, on n'envisage que des systèmes homogènes où cette vitesse notée V est uniforme (et nulle du reste dans la plupart des cas). La grandeur $(1/2) m_{tot} V^2$, appelée énergie cinétique mésoscopique (ou à tort macroscopique) *n'est pas* la vraie énergie cinétique. On peut noter $E_{cin} = (1/2) m V^2 + E_{th}$ et appeler E_{th} énergie d'agitation thermique. En ajoutant l'énergie potentielle, on a :

$$E_{mec} = E_{cin} + E_{pot} = \frac{1}{2} m V^2 + E_{th} + E_{pot} = \frac{1}{2} m V^2 + U$$

où $U = E_{th} + E_{pot}$ est appelée *énergie interne*.

De la même façon $\mathcal{P}_{ext} dt = \sum_i F_i v_i dt$ n'est pas plus calculable; on peut par contre calculer un travail mésoscopique $\delta W = \sum F_{meso} v_{meso} dt$, mais qui *n'est pas* le vrai travail. Là aussi, on donnera un nom spécifique au terme correctif et l'on note :

$$\mathcal{P}_{ext} dt = \delta W + \delta Q$$

δW s'appelle transfert mécanique ou travail échangé, δQ s'appelle transfert thermique ou chaleur échangée et le premier principe de la thermodynamique s'écrit donc :

$$\boxed{d\left(\frac{1}{2} m V^2 + U\right) = \delta W + \delta Q}$$

et pour un système immobile :

$$\boxed{dU = \delta W + \delta Q}$$

Désormais, pour alléger l'exposé, nous nous placerons dans le cas où l'énergie cinétique macroscopique est nulle ou négligeable.

En intégrant le premier principe entre un état initial (indice 1) et un état final (indice 2) on tire :

$$\boxed{U_2 - U_1 = W_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2}}$$

noté de façon elliptique :

$$U_2 - U_1 = W + Q$$

XXIV-2.b La quintessence du premier principe. Les notations.

Ainsi présenté, le premier «principe» n'est qu'un corollaire du théorème de l'énergie cinétique. Il n'en est rien car l'essentiel n'a pas été dit. A ce stade de la démonstration, U est fonction au moins de la position (pour E_{pot}) et de la vitesse de toutes les particules, soit six scalaires par molécule, près de 4.10^{24} variables pour une mole ! Le premier principe stipule que U est une fonction d'état, c'est à dire qu'elle ne dépend en définitive que d'un petit nombre de paramètres d'états.

$U_2 - U_1$ est la variation d'une fonction d'état et dU sa variation élémentaire, assimilable à sa différentielle. Il n'en est pas de même pour les transferts mécanique et thermique qu'on note $W_{1 \rightarrow 2}$ ou W et $Q_{1 \rightarrow 2}$ ou Q pour une «grande» transformation et δW et δQ pour une transformation élémentaire.

les notations ΔW , $W_2 - W_1$, dW , idem avec Q seront gravement sanctionnées
--

Comprenons bien la signification du premier principe : il y a bien des façons (des *transformations*) permettant de passer d'un état 1 de température T_1 , de pression p_1 et de volume V_1 à un état 2 de température T_2 , de pression p_2 et de volume V_2 ; le travail échangé et la chaleur échangée varient d'une transformation à l'autre; par contre leur somme est toujours la même : $U_2 - U_1$.

XXIV-2.c Calcul des travaux.

Il relève d'une approche mécanique classique, menée au niveau mésoscopique.

En particulier, le travail élémentaire des forces de pression (cf cours de PCSI) est, lorsque la pression qui règne à la surface du système, appelée traditionnellement pression extérieure¹, est uniforme², est $\delta W = -p_{ext} dV$.

On verra plus loin comment gérer une situation simple où la pression surfacique n'est pas uniforme (cf XXIV-4.c).

Remarquons que pour un système homogène, la pression surfacique se confond avec la pression du système.

Si d'autres interactions sont responsables d'échanges mécaniques mésoscopiques, elles doivent faire l'objet d'une description précise dans l'énoncé du problème correspondant.

XXIV-2.d Energie interne des trois modèles.

Le premier principe est une relation entre trois grandeurs et sert donc à calculer la troisième connaissant les deux autres.

D'un point de vue expérimental, on peut contrôler le transfert thermique en exploitant l'effet JOULE qui est mesurable et tenter ainsi de modéliser l'énergie interne du système étudié.

Inversement, si l'on connaît un modèle pour l'énergie interne, on pourra calculer le transfert thermique par contact entre un corps chaud et un corps froid, transfert qui est alors non mesurable directement. Il importe donc de connaître l'expression de l'énergie interne pour les trois modèles précédents.

Pour un gaz parfait monoatomique, on a :

$$U = \frac{3}{2} n R T$$

indépendamment de la pression. On se référera au cours de PCSI pour la justification de ce modèle.

Pour les autres gaz parfaits, U n'est fonction que de la température, soit :

$$U = U(T) = n U_m(T)$$

pour une transformation élémentaire on a donc :

$$dU = \frac{dU}{dT} dT$$

où il est d'usage de noter $dU/dT = C_V(T) = n C_{Vm}(T)$ d'où :

$$dU = C_V(T) dT = n C_{Vm}(T) dT$$

¹Personnellement, je milite pour «pression surfacique».

²Condition à ne pas oublier !

On a donc $C_{V_m} = (3/2)R$ pour un gaz monoatomique; pour un gaz diatomique, on a $C_{V_m} = (5/2)R$ entre une température plancher et une température plafond d'autant plus basses que la molécule est plus lourde (de 350 K à 2000 K pour H_2 , de 10 K à 700 K pour l'air et de 1 K à 300 K pour Cl_2) et dans cette plage, on a, à une constante additive près qu'il n'est pas utile de calculer, $U = (5/2)nRT$.

Pour un gaz de VAN DER WAALS, on a pour une mole :

$$U_m = C_{V_m} T - \frac{a}{V}$$

(Mémorisation non exigible)

Pour une phase condensée, solide ou liquide, U ne dépend que de la température et l'on note comme pour un gaz parfait :

$$dU = C_V(T) dT = n C_{V_m}(T) dT$$

XXIV-3 Transformation isochore et détente de Joule-Gay-Lussac.

XXIV-3.a Transformation isochore.

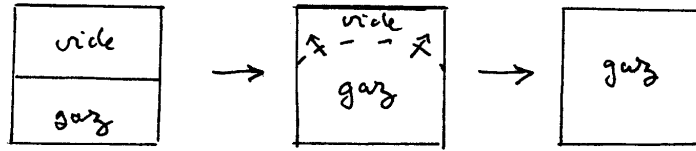
Il s'agit d'une transformation à volume constant, pour laquelle le travail des forces de pression est nulle (car $dV = 0$) et donc $dU = \delta Q$. Pour les trois modèles ci-dessus, on arrive à $\delta Q = n C_{V_m}(T) dT$. Pour tout autre système, on notera aussi pour une isochore $\delta Q = dU = n C_{V_m} dT$, sauf qu'ici C_{V_m} est fonction de T et possiblement de V ; et l'on a :

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = C_V = n C_{V_m}$$

XXIV-3.b Détente de Joule-Gay-Lussac.

La détente de JOULE-GAY-LUSSAC³ est une détente contre le vide : une paroi amovible sépare le système du vide et, lorsqu'on escamote la paroi, la pression extérieure est celle du vide qui est nulle donc $\delta W = 0$ et par ailleurs les échanges thermiques n'ont pas le temps de se faire et donc $\delta Q = 0$ d'où $dU = 0$ et pour le gaz parfait $T = Cte$. C'est du reste cette expérience qui prouve pour un gaz parfait que U ne dépend que de T . Pour tout autre système, retenons que c'est une transformation à énergie interne constante.

³comprenez de JOULE et de GAY-LUSSAC qui est un savant à nom composé.



XXIV-4 Transformation isobare et détente de Joule-Thomson. Enthalpie.

XXIV-4.a Transformation isobare. Enthalpie.

Il s'agit d'une transformation à pression constante, pour laquelle le travail des forces de pression est donc $\delta W = -p dV = -d(pV)$. On en déduit que $\delta Q = d(U + pV)$. On définit donc une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie par $H = U + pV$. Pour une isobare, on a donc $\delta Q = dH$

XXIV-4.b Enthalpie des trois modèles.

Pour un gaz parfait, on a $dH = dU + d(pV) = n C_{V_m} dT + n R dt = n (C_{V_m} + R) dT$. Par analogie, on va noter $C_{P_m} = C_{V_m} + R$ et $C_P = C_V + n R$. Pour un gaz parfait, on a donc $C_{P_m} - C_{V_m} = R$, connue sous le nom de relation de MAYER

Pour tout autre système, on notera aussi pour une isobare $\delta Q = dH = n C_{P_m} dT$, sauf qu'ici C_{P_m} est fonction de T et possiblement de p ; et l'on a :

$$\left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P = C_P = n C_{P_m}$$

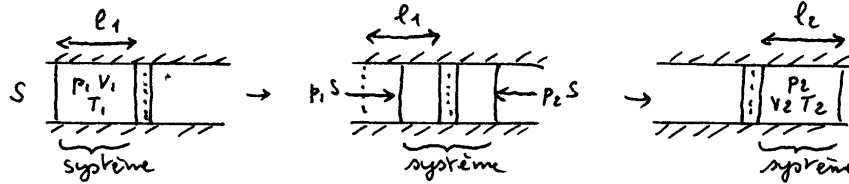
Pour un gaz parfait, pV et U sont du même ordre de grandeur ($n RT$). Pour une phase condensée, par comparaison avec un gaz, U conserve le même ordre de grandeur; par contre V , donc, à pression égale, pV , est mille fois plus petit. On en conclut donc que pour une phase condensée, $pV \ll U$ et donc $H \approx U$ et $C_P \approx C_V$ (On supprime du reste l'indice et l'on note $dH \approx dU = C dT$).

Pour un gaz de VAN DER WAALS, le calcul explicite de pV en fonction de T et p est impossible et on n'a donc pas d'expression exploitable de l'enthalpie.

Remarquons qu'à ce stade, U est la fonction d'état adaptée aux transformations où l'on maîtrise le volume et on la considère comme fonction de T et V alors que H est la fonction d'état adaptée aux transformations où l'on maîtrise la pression et on la considère comme fonction de T et p .

XXIV-4.c Détente de Joule-Thomson

La détente de JOULE-THOMSON⁴ est une détente dans un écoulement adiabatique (canalisation isolée) permanent à vitesse négligeable à travers un obstacle (robinet à pointeau quasiment fermé, obstacle poreux, etc.). Considérons comme système à l'état initial une mole de fluide juste avant l'obstacle (paramètres T_1, V_1 et p_1) et à l'état final, la même juste après l'obstacle (paramètres T_2, V_2 et p_2). On a donc le schéma :



Attention au calcul du travail, car la pression surfacique n'est pas partout la même; en amont la force de pression est $p_1 S$ vers l'avant (S aire de la section) se déplace de l_1 et son travail est $p_1 S l_1 = p_1 V_1$, en aval la force de pression est $p_2 S$ vers l'arrière se déplace de l_2 et son travail est $-p_2 S l_2 = p_2 V_2$. La chaleur est nulle par hypothèse ($Q = 0$), donc :

$$U_2 - U_1 = W + Q = p_1 V_1 - p_2 V_2 + 0 \Rightarrow U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 \Rightarrow H_2 = H_1$$

La détente de JOULE-THOMSON est donc isenthalpique. Pour un gaz parfait, la température ne varie donc pas (mais c'est faux pour un gaz réel).

XXIV-5 Le second principe de la thermodynamique.

XXIV-5.a Énoncé du principe.

C'est un principe d'évolution qui permet de distinguer les transformations envisageables et les transformations impossibles. Il postule l'existence d'une fonction d'état extensive, appelée *entropie* et notée S vérifiant, pour une transformation possible d'un système à la frontière duquel la température est T_e (température dite extérieure, mais en fait surfacique), l'un des deux énoncés équivalents :

Énoncé historique :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_e}$$

Énoncé moderne :

$$dS = dS_{\text{échangée}} + dS_{\text{créée}} \text{ avec } dS_{\text{échangée}} = \frac{\delta Q}{T_e} \text{ et } dS_{\text{créée}} \geq 0$$

⁴THOMSON a été annobli sous le nom de Lord KELVIN

Et par intégration entre deux états, on a :

$$S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \delta Q/T_e$$

XXIV-5.b Réversibilité.

Soit une transformation allant d'un état 1 à un état 2 et conforme au second principe. Imaginons que nous procédions à la transformation inverse, en échangeant le sens, donc le signe, des échanges mécanique et thermique. Supposons que pour la transformation directe, nous ayons l'inégalité stricte $S_2 - S_1 > \int_1^2 \delta Q_{1 \rightarrow 2}/T_e$, alors on aurait aussi $S_1 - S_2 < \int_2^1 -\delta Q_{1 \rightarrow 2}/T_e = \int_2^1 \delta Q_{2 \rightarrow 1}/T_e$ et la transformation inverse, en contradiction avec le second principe, est impossible. La transformation directe est alors qualifiée d'*irréversible*.

En partant de l'inégalité large, on montre de même qu'une transformation est *réversible* si et seulement si $S_2 - S_1 = \int_1^2 \delta Q_{1 \rightarrow 2}/T_e$

Reste à savoir quand une transformation est réversible et quand elle ne l'est pas. Retenons qu'une transformation est réversible si elle est une succession d'états d'équilibre à la fois interne (donc d'états homogènes) et externe (égalité de pression avec l'extérieur ou blocage des échanges mécaniques par des parois fixes ET égalité de température avec l'extérieur ou blocage des échanges thermiques par isolation). Ceci nécessite que la transformation ne soit pas trop rapide pour que le système reste homogène, une transformation réversible est donc quasi-statique.

XXIV-5.c Calculs d'entropie.

Le second principe est une inégalité, il ne permet donc pas, en général, le calcul d'une variation d'entropie. Il ne devient une égalité qui le permet que si la transformation est réversible. Pour calculer la variation d'entropie entre deux états, on est donc obligé de considérer une transformation réversible conduisant d'un état à l'autre. Mais il importe de comprendre que, puisque S est une fonction d'état, le résultat qu'on aura trouvé sera valable pour toutes les transformations ayant les mêmes états de départ et d'arrivée, qu'elles soient réversibles ou non.

Considérons deux états infiniment proches l'un de paramètres p , V et T et l'autre $p + dp$, $V + dV$ et $T + dT$ et une transformation *réversible* qui va de l'une à l'autre. On a donc $p_{ext} = p$ et $\delta W = -p dV$ d'une part et d'autre part, $T_{ext} = T$ et $\delta Q = T dS$; finalement :

$$\boxed{dU = -p dV + T dS}$$

Cette relation permet, à partir de l'équation d'état et de l'énergie interne de calculer dS puis S .

Pour le gaz parfait, $dU = n C_{Vm}(T) dT$ et $p = n RT/V$ d'où $dS = n C_{Vm}(T) dT/T + n R dV/V$; si l'on connaît $C_{Vm}(T)$, on remonte à S , par

exemple pour le gaz parfait monoatomique, $dS = (3/2) n R dT/T + n R dV/V$ et $S = (3/2) n R \ln(T) + n R \ln(V)$.

Pour la phase condensée, $dU = C dT$ et $dV = 0$ d'où $dS = C dT/T$ et $S = C \ln(T)$.

Pour le gaz de VAN DER WAALS, on a $U_m = C_{V_m} T - a/V$ et $dU = C_{V_m} dT + (a/V_m^2) dV$ et $p = RT/(V_m - b) - (a/V_m^2)$; on en tire :

$$dS_m = \frac{C_{V_m}}{T} dT + \frac{a}{T V^2} dV + \frac{R}{(V_m - b)} dV - \frac{a}{T V_m^2} dV$$

qui se simplifie en

$$dS_m = \frac{C_{V_m}}{T} dT + \frac{RT}{(V_m - b)} dV$$

d'où

$$S_m = C_m \ln(T) + R \ln(V_m - b)$$

On remarquera que si $dS = f(T) dT + g(V) dV$ alors $S = F(T) + G(V)$ où F et G sont des primitives de f et g . Par contre, si $dS = f(T, V) dT + g(T, V) dV$, il n'est pas dans nos objectifs d'en déduire S . Remarquons aussi qu'ainsi on remonte à S à une constante d'intégration près; pour calculer cette constante, il faut introduire un troisième principe (cf PCSI).

Ces calculs privilégient le couple de variables T et V ; si l'on préfère le couple T et p , il suffit de passer par l'enthalpie. En effet $dH = dU + d(pV) = (-p dV + T dS) + (p dV + V dp)$, d'où :

$$\boxed{dH = V dp + T dS}$$

Par exemple, pour le gaz parfait monoatomique, on en tire $dS = (5/2) n R dT/T - n R dp/p$ et donc $S = (5/2) n R \ln(T) - n R \ln(p)$

XXIV-5.d A votre charge.

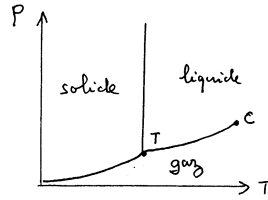
Révisions de PCSI à ne pas oublier :

- Maîtrise des transformations du gaz parfait et des phases condensées.
- Interprétation statistique de l'entropie.
- Machines thermiques.

XXIV-6 Changement d'état du corps pur.

XXIV-6.a Le diagramme du corps pur.

Un corps pur peut exister sous différentes formes : gaz, liquide, solide. En général, à p et T donnés, on ne le trouve que sous une seule forme et il est dit *monophasé*. On trouve un état *diphasé* si p est une fonction particulière de T dite pression d'équilibre. Enfin, pour un seul couple (p, T) , on peut trouver un état *triphase* appelé point triple. On trace ainsi le diagramme (p, T) des trois



équilibres diphasés qui concourent au point triple sans oublier que la courbe liquide-gaz n'existe que du point triple à un point appelé point critique.

Remarquons, qu'outre p , V et T , il y a ici d'autres paramètres : les fractions molaires ou massiques des deux (ou trois) phases. Si l'on note $m_1 = n_1 M$ et $m_2 = n_2 M$ les masses des deux phases, les fractions molaires et massiques sont :

$$x_1 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \text{ et } x_2 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

et l'on a bien sûr $x_1 + x_2 = 1$.

XXIV-6.b Chaleur latente.

Considérons la transformation réversible dont l'état initial est la masse unité d'un corps sous une phase à la température T et sous la pression d'équilibre $p = p_e(T)$ et l'état final le même corps dans la phase 2 sous les mêmes conditions. Les états intermédiaires sont des états diphasés à T et $p = p_e(T)$. On note v_1 et v_2 les volumes massiques des deux états monophasés.

On note $Q = L_{1 \rightarrow 2}(T)$ la chaleur reçue. On a $W = - \int p dV = p(v_1 - v_2)$ et $\int V dp = 0$.

On a donc $u_2 - u_1 = L_{1 \rightarrow 2}(T) + p(v_1 - v_2)$, $h_2 - h_1 = L_{1 \rightarrow 2}(T)$ et $s_2 - s_1 = L_{1 \rightarrow 2}(T)/T$

Remarquons qu'au vu de ces résultats, on remplace de plus en plus souvent l'expression *chaleur latente* par *enthalpie massique de changement d'état* pour désigner la grandeur $L_{1 \rightarrow 2}(T)$.