

THERMODYNAMIQUE DU CORPS PUR

Chapitre 1

Les principes de la thermodynamique

Il s'agit ici d'un chapitre de révisions des éléments de thermodynamique déjà étudiés en première année dans le cadre d'applications principalement orientées vers l'étude du gaz parfait. Notre objectif est de nous orienter vers l'étude des systèmes réactionnels en chimie en vue d'une compréhension des lois régissant les équilibres chimiques.

1.1. Système thermodynamique

Description d'un système thermodynamique

Systeme fermé, système ouvert

Un système thermodynamique est une partie de l'Univers définie le plus souvent comme le contenu intérieur de parois délimitant un volume fini. Nous appellerons milieu extérieur le reste de l'Univers au-delà de ces parois. Le plus souvent les parois existent réellement ; il faudra alors préciser si elles font partie du système ou non. Cependant, cette existence réelle des parois n'est pas une nécessité : il peut très bien s'agir de surfaces purement imaginaires que l'on évoque pour délimiter le système.

- si aucun transfert de matière ne peut avoir lieu à travers les parois, nous dirons qu'il s'agit d'un *système fermé*,
- dans le cas contraire on parlera de *système ouvert*.

Point de vue macroscopique, point de vue microscopique

Un système tel qu'un mélange gazeux apparaît au premier abord comme un fluide homogène dont nous avons une parfaite connaissance dès lors que sa constitution chimique est connue — nature et quantité des constituants — et que sont connus le volume qu'il occupe et la pression qu'il exerce sur les parois. Une description de ce type sera qualifiée de macroscopique : délibérément, on ne veut voir aucun détail qui soit à l'échelle moléculaire.

Si l'on veut, au contraire, décrire le gaz en rendant compte de l'existence des molécules, il est hors de question, étant donné le nombre énorme de paramètres qui seraient nécessaires pour cela, de le faire en définissant précisément l'état de chaque molécule. Il faudra alors réaliser une description statistique du système.

Pour nos préoccupations principales, c'est généralement le point de vue de la thermodynamique macroscopique qui prévaudra. Nous étudierons les choses d'un point de vue microscopique lorsqu'il s'agira par exemple de comprendre certains mécanismes en cinétique chimique.

Paramètres d'état intensifs, paramètres d'état extensifs

Parmi les paramètres décrivant l'état d'un système en thermodynamique macroscopique, certains ont une définition locale¹ : ils ont une valeur en chaque point du système — c'est le cas de la pression, de la température, de la masse volumique, de la tension d'un fil, du potentiel électrique, etc. Ce sont les *paramètres intensifs*.

D'autres paramètres n'ont de sens que par extension à une partie du système : ils ont une valeur pour l'ensemble du système égale à la somme des valeurs pour les différentes parties² — c'est le cas du volume, de la masse, de la charge électrique, de l'énergie, de l'entropie, etc. Ce sont les *paramètres extensifs*, ou paramètres de quantité.

Phase

On appelle *phase* une partie de système dont les paramètres intensifs varient dans l'espace sans aucune discontinuité. Si chaque paramètre intensif a même valeur en tous points, on parlera de *phase homogène*.

Équilibre thermodynamique

Définition

Un système est à l'équilibre thermodynamique si l'ensemble de ses paramètres macroscopiques n'évolue pas durant le temps où on l'observe, et s'il n'est l'objet d'aucun échange avec l'extérieur.

L'équilibre thermodynamique d'un système suppose fréquemment l'homogénéisation des différentes phases du système, c'est-à-dire l'uniformisation, dans ces phases, de l'ensemble des paramètres intensifs. Ce n'est cependant pas une nécessité : une phase peut être en équilibre interne sans être homogène, s'il existe en son sein des forces volumiques d'origines extérieures.

la notion d'équilibre est, par définition, une notion relative à un observateur particulier. En thermodynamique, l'observateur se trouve le plus souvent dans le même référentiel — au sens de la mécanique — que le système qu'il étudie.

L'invariance des paramètres d'état ne suffit pas pour définir un équilibre. En effet, un système peut très bien subir des échanges avec le milieu extérieur compensés de telle sorte que son état soit invariant. Il s'agit alors d'un état dynamique stationnaire et non pas d'un état d'équilibre. Citons le cas d'un écoulement non turbulent et continu de fluide dans une canalisation, d'un courant continu de charges électriques établi dans un conducteur ou même — nous étudierons cet exemple plus tard — d'un flux permanent d'énergie dans un conducteur thermique.

Il faut retenir que les temps caractéristiques d'établissement des équilibres chimiques sont généralement bien plus long que les temps caractéristiques d'établissement des équilibres mécaniques ou électriques, du moins est-ce vrai pour des systèmes « à l'échelle du laboratoire ».

Équilibre chimique

Un système fermé qui n'est le siège d'aucune réaction chimique est tel que les quantités de matière de ses constituants sont invariantes. Nous dirons d'un tel système qu'il est en équilibre chimique.

¹ Une grandeur intensive est définie en chaque « point » du système, mais il s'agit de point *mésoscopique*, c'est-à-dire que l'on fait en réalité une moyenne sur un volume d'espace « infime » à l'échelle macroscopique mais contenant un très grand nombre d'atomes. En conséquence, cela n'a pas de sens de parler de la pression ou de la température d'une molécule.

² Par « partie » il faut bien entendre que l'on considère une partition du système au sens de la théorie des ensembles, c'est-à-dire que l'on décompose le système en sous ensembles non vides, *disjoints* deux à deux, dont la réunion reconstitue le système entier.

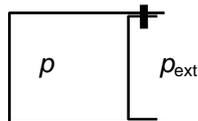
Équilibre au niveau des parois

Un système thermodynamique initialement en équilibre interne peut être déséquilibré par le fait de forces extérieures appliquées au niveau des parois.

L'exemple le plus important pour la chimie est l'équilibre des forces de pression : un gaz contenu dans un récipient parfaitement indéformable est tel que le volume qu'il occupe est invariant. Il pourra être en équilibre mécanique quelle que soit la pression extérieure — quotient de la force par la surface. Par contre, un système dont une paroi n'est pas indéformable évoluera jusqu'à ce que sa pression au niveau de la paroi devienne égale à la pression imposée à l'extérieur. La variation possible du volume impose pour condition d'équilibre mécanique l'égalité des forces de pression interne et externe.

Parois indéformables :

équilibre mécanique indifférent, quel que soit p_{ext} la pression n'est pas facteur d'équilibre.



Paroi mobile (piston) :

équilibre mécanique si et seulement si $p = p_{ext}$ la pression est facteur d'équilibre.

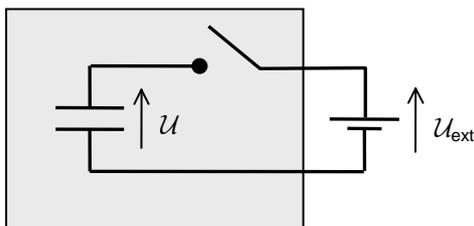


Équilibre électrique

Considérons par exemple un système thermodynamique constitué d'un condensateur dont l'état est parfaitement déterminé par la charge électrique (q) de ses armatures et la tension électrique (\mathcal{U}) entre ses bornes, en série avec un interrupteur.

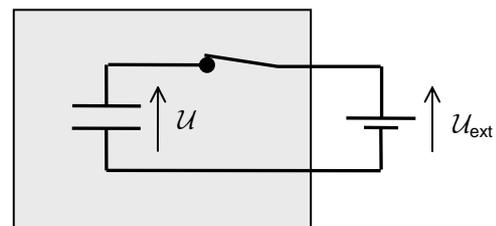
Si l'on impose à l'extérieur une force électromotrice \mathcal{U}_{ext} , ceci n'affectera pas l'équilibre si l'interrupteur est ouvert, c'est-à-dire si les charges électriques ne peuvent se déplacer. L'invariance de la charge fait que la tension n'est pas facteur d'équilibre.

Par contre, si l'interrupteur est fermé, la charge q peut varier et le système ne sera en équilibre électrique que lorsqu'il aura acquis une charge qui établira une tension à ses bornes égale à la tension extérieure.



Transfert de charge impossible :

équilibre électrique indifférent, quel que soit \mathcal{U}_{ext} la tension n'est pas facteur d'équilibre.



Transfert de charge possible :

équilibre électrique, si et seulement si $\mathcal{U} = \mathcal{U}_{ext}$ la tension est facteur d'équilibre.

De façon générale, tout paramètre de quantité susceptible d'être échangé avec le milieu extérieur, le sera jusqu'à égalisation au niveau de la paroi des valeurs interne et externe du paramètre de tension conjugué. Il s'agira, pour chacun de ces paramètres, d'une condition d'équilibre partiel.

Équilibre interne

Du fait de l'existence d'interactions gravitationnelles et électromagnétiques, il existe *a priori* des forces qui s'exercent au cœur même du système, à travers les parois. Ces forces seront qualifiées de forces extérieures volumiques.

Citons l'exemple d'un fluide dense dans un champ de pesanteur : les forces de pesanteur, traduisant l'interaction gravitationnelle avec la Terre, se transmettent de proche en proche et contribuent à la pression interne du système. En conséquence, une phase peut être en équilibre sans être homogène.

Si le fluide est de densité uniforme et si le champ de pesanteur est uniforme, $\rho \vec{g}$ a même valeur en tout point de l'espace, la pression au cœur du fluide décroît alors linéairement avec l'altitude z selon la loi : $p(z) = p(0) - \rho g z$.

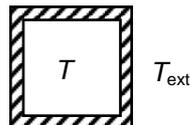
Équilibre thermique

Un système qui satisfait à tous ses équilibres partiels (chimique, mécanique, électrique, gravitationnel, etc.) peut fort bien ne pas être en équilibre. Des échanges d'énergie microscopique peuvent se faire et conduire le système à évoluer. Pour rendre compte de cela, nous introduisons le concept de **température** : deux systèmes qui satisfont à toutes les conditions d'équilibre tant chimique que mécanique qu'électrique ne sont en équilibre thermodynamique que s'ils ont une même température. On dit alors que ces systèmes sont en *équilibre thermique*.

Certains systèmes peuvent être considérés, pour une durée d'observation limitée, comme étant en équilibre thermique indifférent, c'est-à-dire comme pouvant être en équilibre thermique à la température T quelle que soit la température extérieure T_{ext} . On dit alors que ces systèmes sont délimités par une *paroi adiabatique*.

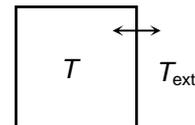
Parois adiabatiques :

équilibre thermique indifférent, quel que soit T_{ext} la température n'est pas facteur d'équilibre.



Paroi diathermes :

équilibre thermique si et seulement si $T = T_{ext}$ la température est facteur d'équilibre.



Nous définirons précisément l'échelle de température absolue en énonçant le second principe de la thermodynamique.

Équation d'état

Phases homogènes

Pour chaque phase d'un système thermodynamique en équilibre, il existe une ou plusieurs relations entre paramètres intensifs et extensifs, que l'on appelle équations d'état. Ces équations traduisent les propriétés physiques de ce système et ne peuvent être déterminées que par une étude expérimentale.

Nous serons amenés fréquemment à utiliser des formes simplifiées d'équations d'état, pour modéliser les systèmes et faire apparaître leurs propriétés principales.

Dans le cas d'un *fluide homogène*, l'état thermodynamique est défini par deux paramètres : la pression p et le volume V . Il existe donc une relation entre p , V et la température T qui s'écrit $f(T, p, V) = 0$. Dans le cas idéal du *gaz parfait*, cette relation est particulièrement simple : $pV = nRT$

L'équation de *Van der Waals* décrit avec une meilleure précision le comportement des fluides réels :

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Phases inhomogènes

Dans le cas d'une phase non homogène, les paramètres intensifs — y compris éventuellement la température — varient continûment d'un point à l'autre du système thermodynamique. Les équations d'état doivent alors être exprimées localement, en chaque point. Les paramètres de quantité, exprimés localement sous forme de densités, deviennent alors des paramètres intensifs.

Par exemple, dans le cas d'un gaz parfait inhomogène, $c(x, y, z)$ étant la concentration molaire du fluide, c'est-à-dire la quantité de matière par unité de volume, — qui n'est pas nécessairement la même en tout point du fluide — l'équation d'état locale s'écrit : $p(x, y, z) = c(x, y, z)RT(x, y, z)$

1.2. Différentes formes d'énergie

Énergies macroscopiques

L'énergie macroscopique d'un système thermodynamique, comprenant aussi bien des formes d'énergie mécanique que des formes d'énergie électromagnétique, peut s'analyser en la somme de l'énergie cinétique macroscopique, de l'énergie potentielle macroscopique interne et de l'énergie potentielle macroscopique externe.

Énergie cinétique macroscopique

L'énergie cinétique macroscopique \mathcal{E}_k est une grandeur extensive. Nous définissons la densité volumique locale d'énergie cinétique e_{kv} en introduisant les fonctions locales μ , masse volumique, et \vec{v} , vitesse de déplacement macroscopique de chaque cellule mésoscopique du système. Il s'ensuit cette définition générale de l'énergie cinétique macroscopique d'un système, par intégration sur le volume tout entier de la densité volumique d'énergie cinétique :

$$\mathcal{E}_k = \iiint_V e_{kv} \delta V \quad \text{avec} \quad e_{kv} = \frac{1}{2} \mu v^2$$

Remarque : l'énergie cinétique macroscopique est bien sûr liée à un observateur particulier. Toutefois, les différents « points » du système ne se déplacent pas nécessairement à la même vitesse. Le théorème de König, vu en mécanique, établit que l'énergie cinétique \mathcal{E}_k d'un système est la somme de l'énergie cinétique \mathcal{E}_k^* dans le référentiel du centre de masse et de l'énergie cinétique d'un point matériel qui aurait pour masse la masse totale du système et qui se déplacerait à la vitesse du centre de masse.

Énergie potentielle macroscopique interne

L'énergie potentielle macroscopique interne $\mathcal{E}_{p_{int}}$ rend compte d'interactions entre différentes parties macroscopiques du système. Par exemple, le système thermodynamique étant une étoile double, l'énergie potentielle gravitationnelle entre les deux étoiles est une énergie potentielle macroscopique interne.

Énergie potentielle macroscopique externe

L'énergie potentielle macroscopique externe $\mathcal{E}_{p_{ext}}$ rend compte d'interactions entre certaines parties macroscopiques du système et le milieu extérieur. Par exemple, le système thermodynamique étant une bille au fond d'un bol en présence d'un champ de pesanteur, il existe pour ce système une énergie potentielle de pesanteur qui est une énergie macroscopique externe.

Énergie interne microscopique U

Énergie cinétique microscopique

Chaque cellule macroscopique élémentaire est le siège d'un mouvement chaotique de particules microscopiques — généralement les atomes ou les molécules. L'énergie cinétique de ce chaos moléculaire, mesurée dans le référentiel du centre de masse de la cellule élémentaire est une contribution à l'énergie interne microscopique du système thermodynamique que nous noterons δU_k .

Ces énergies cinétiques internes comprennent aussi bien les énergies cinétiques de *translations* moléculaires que les énergies cinétiques de *rotations* et de *vibrations* moléculaires.



Attention ! Les différentes cellules macroscopiques élémentaires ne sont généralement pas animées d'une même vitesse : il ne faut pas confondre l'énergie cinétique microscopique avec une éventuelle contribution élémentaire à l'énergie cinétique macroscopique due à un mouvement d'ensemble de la cellule élémentaire.

Énergie potentielle microscopique

Les particules microscopiques interagissent entre elles du fait de forces qui sont principalement d'origine électromagnétique. Tant qu'il n'y a pas de modification des structures moléculaires, ces forces sont conservatives et elles correspondent à des énergies potentielles. Lorsque ces interactions ont une portée limitée à l'échelle microscopique, il leur correspond une énergie potentielle ayant un caractère extensif. Il s'agit d'une contribution à l'énergie interne microscopique du système thermodynamique que nous noterons δU_p . Ces énergies potentielles internes comprennent aussi bien les énergies potentielles intermoléculaires que les énergies potentielles propres associées aux vibrations moléculaires.

Énergie interne de liaison chimique

Les atomes interagissent pour former des molécules, des ions, des cristaux, etc. L'étude de ces interactions et des structures auxquelles elles aboutissent est l'essence même de la chimie. Il apparaît ainsi des énergies microscopiques de liaison chimique, négatives pour les structures stables, que nous noterons spécifiquement δU_ℓ .

Autres contributions à l'énergie interne microscopique

Aussi « élémentaires » qu'ils puissent être, les corpuscules microscopiques qui constituent les systèmes thermodynamiques ont une structure interne. Des formes d'énergie, souvent très importantes, sont associées à ces structures. Cela est sans conséquence dans la mesure où nous envisageons des transformations thermodynamiques pour lesquelles ces structures sont stables. En effet, l'énergie n'est définie qu'à une constante additive près, si bien que toute contribution à l'énergie interne microscopique qui n'est pas susceptible de varier peut être ignorée sans inconvénient. Nous noterons δU_0 l'ensemble de ces autres contributions à l'énergie interne microscopique.

Propriétés de l'énergie interne microscopique

L'énergie interne microscopique est extensive

Telle que nous l'avons définie, chaque contribution à l'énergie interne microscopique est extensive. L'énergie interne microscopique totale $\delta U = \delta U_k + \delta U_p + \delta U_\ell + \delta U_0$ l'est donc aussi. Il est possible de définir localement une densité volumique d'énergie interne microscopique u_v telle que $\delta U = u_v \delta V$ et d'écrire, pour un système macroscopique :

$$U = \iiint_V u_v \delta V$$

Remarque : la propriété d'extensivité n'est vérifiée pour l'énergie potentielle interne microscopique δU_p que si l'on considère les interactions entre corpuscules microscopiques comme étant de portée microscopique. Chaque corpuscule n'interagit qu'avec ses proches voisins, si bien qu'il en résulte un « découplage » entre les cellules macroscopiques adjacentes. Le découplage entre le microscopique et le macroscopique est une condition nécessaire pour l'extensivité.

L'hypothèse d'extensivité de l'énergie potentielle microscopique interne est une excellente approximation pour les états ordinaires de la matière. Nous pourrions donc considérer comme extensive l'énergie interne microscopique d'un fluide aussi bien que celle d'un solide pour toutes les applications usuelles en physique et en chimie.

L'énergie interne microscopique est une fonction d'état

Pour un volume élémentaire δV supposé en équilibre interne, chaque contribution à l'énergie interne microscopique ne dépend que de la valeur locale des paramètres macroscopiques. L'énergie interne microscopique U n'est donc fonction que des paramètres décrivant l'état interne d'un système thermodynamique. On dira plus rapidement que U est une fonction d'état. En particulier, pour un système thermodynamique simple en équilibre interne, les paramètres d'état intensifs ont même valeur en tous points et l'énergie interne microscopique U n'est fonction que d'un petit nombre de paramètres d'état. Par exemple l'énergie interne microscopique d'un gaz à l'équilibre thermique dépend principalement de sa température.

En conséquence, l'énergie interne microscopique d'un système thermodynamique est définie de la même façon pour tous les observateurs : **elle n'est pas liée à un référentiel d'étude particulier**. En particulier, l'énergie interne microscopique ne s'identifie pas toujours à l'énergie exprimée dans le référentiel du centre de masse du système thermodynamique.

1.3. Différentes formes de transfert d'énergie

Transfert macroscopique ou « travail » : W

Lorsque les forces extérieures appliquées au système se déplacent, on dit que le système reçoit de l'énergie du milieu extérieur sous forme de travail.

Forces conservatives

S'il s'agit de forces conservatives, le travail des ces forces se traduira par une diminution de l'énergie potentielle macroscopique externe du système. En effet, une force extérieure $\vec{F}_{c\text{ ext}}$ est dite conservative s'il existe une fonction scalaire $\mathcal{E}_{p\text{ ext}}$ que l'on appelle « énergie potentielle » ayant pour propriété :

$$\vec{F}_{c\text{ ext}} = -\overrightarrow{\text{grad}} \mathcal{E}_{p\text{ ext}}$$

Dès lors qu'il existe une telle fonction, le travail élémentaire développé par la force $\vec{F}_{c\text{ ext}}$ lors d'un déplacement élémentaire \overrightarrow{dr} s'écrit :

$$\delta W_c = \vec{F}_{c\text{ ext}} \cdot \overrightarrow{dr} = -\left(\frac{\partial \mathcal{E}_{p\text{ ext}}}{\partial x} dx + \frac{\partial \mathcal{E}_{p\text{ ext}}}{\partial y} dy + \frac{\partial \mathcal{E}_{p\text{ ext}}}{\partial z} dz \right) = -d\mathcal{E}_{p\text{ ext}}$$

Ce travail a donc pour expression : $W_c = \int_{I \rightarrow F} \vec{F}_{c\text{ ext}} \cdot \overrightarrow{dr} = -[\mathcal{E}_{p\text{ ext}}(F) - \mathcal{E}_{p\text{ ext}}(I)] = -\Delta \mathcal{E}_{p\text{ ext}}$

Forces extérieures appliquées au niveau des parois

Il s'agira le plus souvent des forces de pression. Nous noterons p_{ext} la pression extérieure agissant à l'endroit du système où, par déplacement de la paroi, le volume du système varie algébriquement de dV . Le travail élémentaire algébriquement reçu par le système est alors :

$$\delta W_p = -p_{\text{ext}} dV$$

Pour une transformation finie, le travail reçu s'exprimera comme travail de la force extérieure appliquée sous la forme d'une intégrale symbolique :

$$W_p = \int_{I \rightarrow F} \delta W_p = - \int_{I \rightarrow F} p_{\text{ext}} dV$$

S'il existe d'autres paramètres extensifs macroscopiques susceptibles de varier par l'action de paramètres de tension imposés à l'extérieur du système, comme par exemple une charge électrique qui pourrait se déplacer du fait d'une force électromotrice appliquée, nous conviendrons de noter W' le travail reçu correspondant et de l'appeler *travail utile*.

Transfert microscopique ou « chaleur » : Q

Les systèmes thermodynamiques peuvent échanger de l'énergie par d'autres processus que les transferts macroscopiques. On parle alors de transfert thermique ou, ce qui est tout à fait équivalent, de *chaleur*.

Les transferts thermiques se font de différentes façons. Il peut y avoir contact direct entre les systèmes et échange d'énergie par l'interaction des atomes en contact. Ce transfert d'énergie engageant un processus microscopique se nomme « *transfert thermique par conduction* ». Nous consacrerons un chapitre de ce cours à l'étude de ces phénomènes de conduction (on dit aussi bien *diffusion*) ainsi qu'aux phénomènes de *convection* qui, souvent, les accompagnent.

En toutes circonstances, la matière est source d'un rayonnement électromagnétique d'autant plus intense et plus élevé en fréquence que la température est élevée. Ce transfert d'énergie se nomme « *transfert thermique par rayonnement* ». Nous consacrerons un chapitre de ce cours à l'étude du rayonnement thermique.

1.4. Premier principe de la thermodynamique

Dans le cadre de la thermodynamique macroscopique, nous ne voulons pas nous appuyer sur quelque hypothèse de structure microscopique de la matière. Nous allons donc énoncer comme un *principe* l'existence de la fonction d'état « énergie interne » et les propriétés associées.

Énoncé du premier principe

Avec le premier principe de la thermodynamique, nous admettons, pour tout système, l'existence d'une fonction scalaire extensive des paramètres d'état, définie à une constante additive près et appelée énergie propre (notée \mathcal{E}) ayant pour propriété d'être conservative pour un système isolé. L'énergie propre est la somme de trois termes :

$$\mathcal{E} = U + \mathcal{E}_k + \mathcal{E}_{p \text{ int}}$$

U est l'énergie interne microscopique du système, fonction des paramètres d'état macroscopiques.

\mathcal{E}_k est l'énergie cinétique macroscopique du système.

$\mathcal{E}_{p \text{ int}}$ est l'énergie potentielle macroscopique interne du système.

Définition de la chaleur

Pour un système qui n'est pas isolé, l'énergie propre est susceptible de varier du fait du travail reçu du milieu extérieur par des échanges de paramètres de quantité. Nous notons $W = W_c + W_p + W'$ le travail total de toutes les forces extérieures appliquées au système. Dans le cas général, ce travail n'est pas égal à la variation d'énergie propre du système. Nous appelons chaleur reçue par le système (notée Q), la différence entre la variation d'énergie propre et le travail reçu :

$$\Delta \mathcal{E} = W + Q$$

Nous définissons l'énergie totale d'un système comme la somme de son énergie propre et de son énergie potentielle externe : $\mathcal{E}_{\text{totale}} = \mathcal{E} + \mathcal{E}_{\text{p ext}}$

Le travail W_c des forces extérieures conservatives étant égal à l'opposé de la variation de l'énergie potentielle extérieure, le premier principe de la thermodynamique peut aussi bien s'écrire :

$$\Delta \mathcal{E}_{\text{totale}} = \Delta \mathcal{E} + \Delta \mathcal{E}_{\text{p ext}} = W_p + W' + Q$$

Seul doit alors être pris en compte le travail des forces extérieures non conservatives.

Cas particulier où le système ne reçoit pas d'énergie sous forme de travail

Imaginons un système évoluant sans recevoir de travail du milieu extérieur sous aucune forme. Pour cela la transformation doit être nécessairement isochore (volume invariant), ce qui implique la nullité de W_p . Il ne doit pas davantage se produire de déplacement macroscopique d'aucune autre sorte apportant de l'énergie au système sous forme de travail (en particulier pas de travail électrique), ce qui implique la nullité de W' .

Dans ces conditions, l'énergie reçue par le système sous forme de chaleur s'identifie à la variation d'énergie totale du système :

$$W_p = 0 \text{ et } W' = 0 \Rightarrow Q = \Delta \mathcal{E}_{\text{totale}}$$

Si de plus il n'y a pas de variation de l'énergie macroscopique, l'énergie reçue par le système sous forme de chaleur à volume constant s'identifie à la variation d'énergie interne du système : $Q_V = \Delta U$

Cas particulier d'une évolution isobare : fonction d'état enthalpie

Pour une évolution isobare au contact d'un pressostat de pression p_0 le travail mécanique reçu par le système s'écrit :

$$W_{p_0} = -p_0 \Delta V$$

Notons W' le travail reçu par le système qui n'est pas dû aux pressions. La chaleur reçue par un système suivant une évolution isobare s'écrit alors :

$$Q = \Delta \mathcal{E}_{\text{totale}} + p_0 \Delta V - W'$$

Dans le cas particulier où le travail utile W' est nul, pour un système évoluant de façon isobare sans variation de son énergie macroscopique propre, la chaleur reçue à pression constante est égale à la variation de la fonction d'état enthalpie définie par la relation $H = U + pV$.

$$Q_p = \Delta U + p \Delta V = \Delta(U + pV) = \Delta H$$

1.5. Second principe de la thermodynamique

Énoncé du second principe : entropie

Définition de l'entropie

Avec le second principe de la thermodynamique, nous admettons, pour tout système, l'existence d'une fonction scalaire extensive des paramètres d'état, définie à une constante additive près et appelée entropie (notée S) ayant pour propriété d'être toujours croissante pour toute évolution réelle d'un système thermiquement isolé.

Pour les systèmes fermés, la variation d'entropie ΔS_{adia} dans une transformation thermodynamique adiabatique réelle est strictement positive. Nous noterons S_{irr} le terme positif de création d'entropie par irréversibilité :

$$\Delta S_{\text{adia}} = S_{\text{irr}} > 0$$

Dans une transformation réelle, la variation d'entropie d'un système thermodynamique s'exprime comme la somme de deux termes :

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{irr}}$$

Le premier terme $S_{\text{éch}}$ est l'entropie algébriquement échangée avec le milieu extérieur, comptée positivement lorsqu'elle est reçue par le système. Elle s'exprime dans le cas le plus général sous la forme d'une intégrale d'échange :

$$S_{\text{éch}} = \int_{I \rightarrow F} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$$

où δQ est la chaleur algébriquement reçue par le système et T_{ext} la température du milieu extérieur à l'endroit de la paroi où a lieu l'échange thermique. Si nécessaire, l'intégrale doit porter à la fois sur la durée de la transformation et sur l'étendue de la paroi : c'est la signification de la notation intégrale symbolique utilisée pour désigner le domaine d'intégration correspondant à la transformation.

Le second terme S_{irr} a pour propriété d'être strictement positif pour une transformation réelle et nul dans le cas limite d'une transformation idéalement réversible. L'entropie n'est pas une grandeur physique conservative et ce terme S_{irr} rend compte en quelque sorte de la création d'entropie systématique dans tout processus réel.

Définition de la température thermodynamique

Tout système en équilibre thermodynamique a une énergie interne U et une entropie S bien définies. L'énergie interne peut être considérée comme fonction extensive de tous les paramètres extensifs définissant l'état du système. Pour un corps pur de quantité de matière définie, l'état du système étant défini par deux variables, l'énergie sera fonction, dans le cas le plus général, de l'entropie et du volume : $U(S, V)$. Oubliant toute autre définition antérieure, nous définirons dorénavant la température thermodynamique et la pression thermodynamique du système par les relations :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_p \quad \text{et} \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

La constante multiplicative qui nous manque dans la définition de l'entropie S sera choisie de telle sorte que la température thermodynamique du point triple de l'eau soit égale à 273,16 K. Avec cette convention, nous aurons une parfaite identité entre cette température thermodynamique et la température absolue du thermomètre à gaz parfait.

Énoncés équivalents du second principe : Clausius, Thomson et Carnot

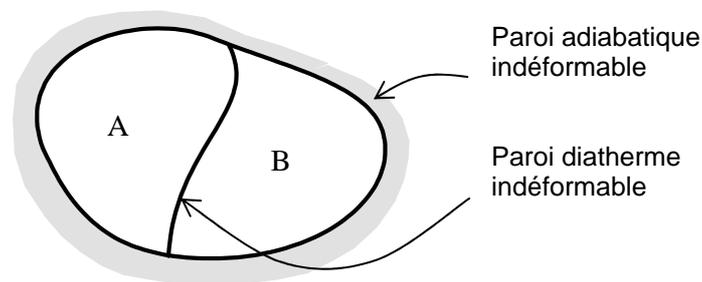
Énoncé de Clausius

Dès 1850, le physicien allemand Rudolf Clausius affirme le principe suivant :

Aucun transfert thermique ne peut jamais avoir lieu spontanément d'un corps froid vers un corps chaud.

Cette affirmation apparaît facilement comme une conséquence du second principe de la thermodynamique tel que nous l'avons énoncé. Notons que c'est à Clausius que l'on doit l'introduction du concept d'entropie.

Considérons un système isolé constitué de deux parties A et B chacune en équilibre thermodynamique. Imaginons que ces parties A et B soient à des températures différentes T_A et T_B et qu'elles ne puissent échanger d'énergie que par transfert thermique à travers la paroi qui les sépare (la paroi de séparation entre A et B est indéformable, parfaitement étanche et non traversée par des fils électriques).



Nous envisageons alors une évolution élémentaire d'un tel système. L'énergie interne totale U est invariante, par conséquent :

$$dU_B = -dU_A = \delta Q_{A \rightarrow B} \quad (\text{transfert thermique de A vers B})$$

Selon le second principe, pour un système isolé, l'entropie ne peut que croître :

$$dS = \frac{dU_A}{T_A} + \frac{dU_B}{T_B} = -\delta Q_{A \rightarrow B} \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) > 0$$

Nous en concluons que si T_A est supérieur à T_B , alors $\delta Q_{A \rightarrow B}$ est positif.

L'entropie apparaît ainsi comme le moteur de l'évolution du système, imposant un transfert thermique positif du plus chaud vers le plus froid. Cette affirmation, connue sous l'appellation de *principe de Clausius*, est en elle-même équivalente au second principe de la thermodynamique. L'équilibre thermique est obtenu lorsque $T_A = T_B$.

Énoncé de Thomson

Peu de temps après Clausius, le physicien britannique *William Thomson* affirme le principe suivant :

Un système thermodynamique fonctionnant de façon cyclique en n'ayant d'échanges thermiques qu'avec un seul thermostat ne peut pas être un moteur.

ou encore, « il n'existe pas de moteur monotherme ».

Après une évolution cyclique, l'énergie interne du système thermodynamique, comme tous les paramètres d'état, retrouve sa valeur initiale. La somme des échanges énergétiques macroscopiques (travail) et microscopiques (chaleur) est donc algébriquement nulle : $\Delta U = W + Q = 0$.

Nous pouvons en dire autant, et pour les mêmes raisons, de l'entropie : $\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{irr}} = 0$.

D'après le second principe, les seuls échanges thermiques ayant lieu par contact avec un thermostat de température T_{ext} , nous pouvons écrire l'inégalité suivante :

$$S_{\text{irr}} = -S_{\text{éch}} = -\frac{Q}{T_{\text{ext}}} = +\frac{W}{T_{\text{ext}}} > 0$$

La température thermodynamique étant fondamentalement positive, nous en déduisons que le travail reçu par le système fonctionnant dans ces conditions est nécessairement positif : il s'agit obligatoirement d'un récepteur, et non d'un moteur.

Énoncé de Carnot

Dès le début de l'ère industrielle, en 1824, l'ingénieur français Sadi Carnot publie un mémoire dans lequel il expose quelques principes de fonctionnement des machines à vapeur.

Sadi Carnot avait affirmé, très en avance sur son temps, que les machines motrices thermiques nécessitent pour leur fonctionnement l'existence de deux sources de chaleur de températures différentes et que le rendement optimal de ces machines dépendait de l'écart de température entre la source chaude et la source froide.

Il est aisé de démontrer, comme conséquence du second principe de la thermodynamique, que le rendement énergétique des machines thermiques motrices dithermes est nécessairement limité. Dans une telle machine, l'énergie est fournie sous forme de chaleur (Q_{ch}) par une source chaude (la chaudière) et transformée en partie en travail fourni au milieu extérieur (avec la convention récepteur préconisée en thermodynamique, nous noterons ce travail $-W$) et en partie en chaleur $-Q_{\text{fr}}$ fournie à la source froide (le condenseur).

On appelle rendement le rapport du travail $-W$ fourni au milieu extérieur par la machine (que l'on souhaite le plus grand possible) et de la chaleur Q_{ch} reçue de la source chaude (que l'on souhaite optimiser), la chaleur $-Q_{\text{fr}}$ fournie à la source froide étant en quelque sorte « perdue » du point de vue de l'intérêt que l'on porte à la machine.

Dans un fonctionnement cyclique, nous pouvons écrire $\Delta U = W + Q_{\text{ch}} + Q_{\text{fr}} = 0$ et le rendement du moteur ditherme a pour expression :

$$r = \frac{|W|}{Q_{\text{ch}}} = \frac{Q_{\text{ch}} + Q_{\text{fr}}}{Q_{\text{ch}}} = 1 - \frac{|Q_{\text{fr}}|}{Q_{\text{ch}}}$$

L'entropie ne varie pas davantage dans un fonctionnement cyclique : $\Delta S = \frac{Q_{\text{ch}}}{T_{\text{ch}}} + \frac{Q_{\text{fr}}}{T_{\text{fr}}} + S_{\text{irr}} = 0$

et, d'après le second principe de la thermodynamique : $S_{\text{irr}} = -\frac{Q_{\text{ch}}}{T_{\text{ch}}} - \frac{Q_{\text{fr}}}{T_{\text{fr}}} = -\frac{Q_{\text{ch}}}{T_{\text{ch}}} + \frac{|Q_{\text{fr}}|}{T_{\text{fr}}} > 0$

Nous en déduisons $\frac{|Q_{\text{fr}}|}{Q_{\text{ch}}} > \frac{T_{\text{fr}}}{T_{\text{ch}}}$ et, par conséquent, l'expression d'un majorant du rendement : $r < 1 - \frac{T_{\text{fr}}}{T_{\text{ch}}}$

1.6. Les gaz parfaits

Définition des gaz parfaits : lois d'Avogadro-Ampère, de Joule et de Boyle-Mariotte

Un gaz parfait est un gaz qui aurait idéalement, à toute pression et à toute température, des propriétés identiques aux propriétés limites des gaz réels pour les très faibles concentrations molaires. Ces lois limites sont les suivantes :

Loi d'Avogadro-Ampère

Dans la limite des faibles concentrations molaires, le volume molaire de tous les gaz est le même dans des conditions identiques de pression et de température. Le volume molaire « normal » des gaz parfaits, correspondant à une pression $p_n = 1,013 \text{ bar}$ et une température $t_n = 0^\circ\text{C}$ ($T_n = 273,15 \text{ K}$) a pour mesure $V_{m,n} = 22,4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

Lois de Joule

Dans la limite des faibles concentrations molaires, l'énergie interne molaire des gaz ainsi que leur enthalpie molaire ne dépendent que de la température : $U_{m,n/V \rightarrow 0} = U_m(T)$ et $H_{m,n/V \rightarrow 0} = H_m(T)$

Loi de Boyle-Mariotte

Dans la limite des faibles concentrations molaires, le produit du volume molaire d'un gaz par sa pression ne dépend que de la température : $pV_{m,n/V \rightarrow 0} = \phi(T)$

Remarque 1 : la loi de Boyle-Mariotte est une implication des deux lois de Joule, puisque $pV_m = H_m - U_m$

Remarque 2 : la fonction $\phi(T)$ est proportionnelle à la température thermodynamique (la démonstration en est faite ci-dessous) et le coefficient de proportionnalité, que l'on note R , est une constante universelle, identique pour tous les gaz conformément à la loi d'Avogadro-Ampère, dont la valeur est fixée par le choix de l'unité de température absolue : la température du point triple de l'eau est égale, par définition métrologique, à $273,16 \text{ K}$.

Fonctions d'état des gaz parfait

Énergie interne

D'après la première loi de Joule, l'énergie interne ne dépendant pas de la température, sa différentielle s'écrit $dU_m = C_{vm}(T) dT$, où C_{vm} , capacité thermique molaire à volume constant, n'est elle-même fonction que de la température.

L'énergie interne molaire d'un gaz parfait, définie à une constante additive près, a donc pour expression :

$$U_m(T) = U_m(T_0) + \int_{T_0}^T C_{vm}(T') dT'$$

Remarque : dans le cas où l'on considère idéalement que la capacité thermique molaire est indépendante de la température sur l'intervalle $T_0 \cdot T$, l'énergie interne molaire est alors une fonction affine de la température :

$$C_{vm} = C^{te} \Rightarrow U_m = U_{m0} + C_{vm}(T - T_0)$$

Enthalpie

D'après la deuxième loi de Joule, l'enthalpie ne dépendant pas de la température, sa différentielle s'écrit $dH_m = C_{pm}(T) dT$, où C_{pm} , capacité thermique molaire à pression constante, n'est elle-même fonction que de la température. L'enthalpie molaire d'un gaz parfait, définie à une constante additive près, a donc pour expression :

$$H_m(T) = H_m(T_0) + \int_{T_0}^T C_{pm}(T') dT'$$

Remarque : dans le cas où l'on considère idéalement que la capacité thermique molaire est indépendante de la température sur l'intervalle $T_0 \cdot T$, l'enthalpie molaire est alors une fonction affine de la température :

$$C_{pm} = C^{te} \Rightarrow H_m = H_{m0} + C_{pm}(T - T_0)$$

Entropie

La différentielle de la fonction entropie molaire du gaz parfait a pour expression :

$$dU_m = T dS_m - p dV_m = C_{vm}(T) dT \Rightarrow dS_m = \frac{C_{vm}(T)}{T} dT + \frac{p}{T} dV_m = \left(\frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_{V_m} dT + \left(\frac{\partial S_m}{\partial V_m} \right)_T dV_m$$

Nous en déduisons que la dérivée seconde de l'entropie molaire par rapport à la température et au volume molaire est nulle :

$$\frac{\partial^2 S_m}{\partial T \partial V_m} = \left(\frac{\partial}{\partial V_m} \left(\frac{C_{vm}(T)}{T} \right) \right)_{T_0} = 0 = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} \right) \right)_{V_m} = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{pV_m}{T} \right) \right)_{V_m}$$

Le rapport $\frac{pV_m}{T} = \frac{\phi(T)}{T}$ est donc indépendant de T , nous le noterons R et écrivons dorénavant la loi de Mariotte sous la forme $pV_m = RT$. Nous en déduisons ces deux expressions équivalentes de l'entropie molaire du gaz parfait :

$$S_m(T, V_m) = S_m(T_0, V_{m0}) + \int_{T_0}^T \frac{C_{vm}(T')}{T'} dT' + R \ln \frac{V_m}{V_{m0}}$$

$$S_m(T, p) = S_m(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_{pm}(T')}{T'} dT' - R \ln \frac{p}{p_0}$$

Remarque : dans le cas où l'on considère idéalement que les capacités thermiques molaires sont indépendantes de la température sur l'intervalle $T_0 \cdot T$, l'entropie molaire s'exprime indifféremment sous l'une des trois formes suivantes :

$$S_m(T, V_m) = S_{m0} + C_{vm} \ln \frac{T}{T_0} + R \ln \frac{V_m}{V_{m0}}$$

$$S_m(T, p) = S_{m0} + C_{pm} \ln \frac{T}{T_0} - R \ln \frac{p}{p_0}$$

$$S_m(p, V_m) = S_{m0} + C_{vm} \ln \frac{pV_m^\gamma}{p_0 V_{m0}^\gamma} \quad \text{avec } \gamma = \frac{C_{pm}}{C_{vm}}$$

Dans la dernière expression, γ représente le rapport des capacités thermiques à pression constante et à volume constant.

Cette dernière expression démontre la *loi de Laplace* :

Dans une transformation adiabatique réversible (donc isentropique) conduisant un gaz parfait d'un état initial I à un état final F, si l'on considère idéalement que les capacités thermiques molaires sont indépendantes de la température sur l'intervalle $T_I \cdot T_F$, le produit de la pression par le volume élevé à la puissance γ est invariant :

$$p_F V_F^\gamma = p_I V_I^\gamma$$

Capacités thermiques

En dérivant la relation entre enthalpie molaire et énergie interne molaire par rapport à la température, nous obtenons la *relation de Mayer*, satisfaite par tous les gaz parfaits :

$$H_m - U_m = pV_m = RT \Rightarrow \frac{dH_m}{dT} - \frac{dU_m}{dT} = R \quad \text{soit} \quad C_{pm} - C_{vm} = R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Tous les gaz n'ont pas les mêmes capacités thermiques dans la limite des faibles concentrations molaires. Il s'ensuit qu'il existe plusieurs comportements de gaz parfaits :

- Les gaz parfaits monoatomiques ont tous la même capacité thermique molaire à volume constant, de valeur $\frac{3}{2}R$. Cette valeur montre que les seules formes d'énergie microscopiques dans le chaos moléculaire sont des énergies cinétiques de translation. Il s'ensuit que le rapport γ pour ces gaz monoatomiques a pour valeur $\gamma \approx 1,66$. C'est la cas, en particulier, de tous les gaz nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe).
- Les gaz parfaits diatomiques ont des capacités thermiques qui sont fonctions croissantes de la température, mais aux températures usuelles, leur capacité thermique molaire à volume constant a une valeur proche de $\frac{5}{2}R$. Il s'ensuit que le rapport γ pour ces gaz diatomiques a pour valeur $\gamma \approx 1,40$. C'est la cas, en particulier, des principaux constituants de l'air (N_2, O_2).
- Les gaz parfaits ayant une structure moléculaire plus complexe ont des capacités thermiques plus grandes encore, toujours fonctions croissantes de la température.

