

Enseignement à distance

***Thermodynamique et applications
biologiques***

Unité d'enseignement LP 105

Le cours

Thermodynamique : aspects théoriques

Les équilibres thermodynamiques : applications

Les phénomènes de transport

Philippe Turrenc

2005-2006

Table des matières

Introduction	iv
I Thermodynamique : aspects théoriques	1
1 Définitions et rappels	3
1.1 Définitions	3
1.2 Les diverses formes d'énergie	9
1.3 Le premier principe de la thermodynamique	9
1.3.1 Formulation du premier principe	9
1.3.2 Expression de la chaleur et du travail	10
1.3.3 Conservation de l'énergie	11
1.4 Echange de chaleur dans une évolution à volume ou pression constante.	11
2 Le second principe de la thermodynamique	13
2.1 Equilibres macroscopiques	13
2.2 Entropie	15
2.3 Formulation du second principe de la thermodynamique	16
2.4 Systèmes purement mécaniques et réservoir de travail	18
2.5 Identité thermodynamique et réservoirs de chaleur	19
2.6 Applications immédiates du second principe de la thermodynamique	22
2.6.1 Ecoulement de la chaleur	22
2.6.2 Inégalité de Clausius	22
2.6.3 Les machines thermiques	23
3 Les gaz parfaits : exemples de calculs de grandeurs thermodynamiques	27
3.1 Entropie d'un gaz parfait	27
3.1.1 Expression de l'entropie	27
3.1.2 Entropie de mélange	29
3.2 Détentes et compressions réversibles	30
3.3 Cycle de Carnot	32
3.4 Exemples de détente irréversibles	33
4 Potentiels thermodynamiques	35
4.1 Energie libre et enthalpie libre	35
4.1.1 Définitions	35
4.1.2 Evolutions et équilibres à température constante	35
4.2 Application à la migrations des espèces	37
4.3 Les potentiels chimiques, le potentiel hydrique	39
4.3.1 Définition et expression du potentiel chimique	39

4.3.2	Potentiels chimiques et hydriques : formulaire	43
4.3.3	Les migrations : rôle des potentiels chimiques et hydriques	44
4.4	Le facteur de Boltzmann	44
4.5	Règle des phases	46
II	Les équilibres thermodynamiques : applications	49
5	Les changements d'état d'un corps pur	53
5.1	La règle des phases et ses conséquences	53
5.2	Changements d'état	55
5.2.1	Equilibre liquide vapeur	55
5.2.2	Un exemple de changement d'état	56
5.3	Courbes d'équilibre dans le plan T - P	58
5.3.1	Chaleurs latentes	59
5.3.2	Calcul d'entropies	59
5.4	Ordre et désordre	61
5.5	Formule de Clapeyron	62
6	Les migrations du solvant	65
6.1	La pression osmotique	65
6.1.1	La loi de Van't Hoff	65
6.1.2	Condition générale d'équilibre	67
6.2	La transpiration des plantes	69
7	Les migrations du soluté	71
7.1	Les piles électriques	71
7.1.1	Les piles électrochimiques	71
7.1.2	Les piles de concentration	72
7.1.3	Remarques conclusives	73
7.2	Les membranes biologiques	74
7.2.1	Transport passif à travers une membrane	74
7.2.2	Transport actif et transport passif	75
8	La tension superficielle	77
8.1	Le phénomène	77
8.2	Loi de Laplace	80
8.2.1	La bulle de savon	80
8.2.2	La loi de Laplace	81
8.3	Capillarité	82
8.3.1	Angle de raccordement	82
8.3.2	Loi de Jurin	84
8.4	Applications	86
8.4.1	Respirer.	86
8.4.2	Marcher sur les eaux	86
8.4.3	La sève des arbres	87
III	Les phénomènes de transport	89
9	La diffusion	93
9.1	Le contexte	93

9.2	Mouvements Brownien, marche au hasard	94
9.3	Ordres de grandeurs	96
9.4	La diffusion	98
9.4.1	La première loi de Fick	99
9.4.2	La seconde loi de Fick	101
9.5	Conclusion	102
	Annexe I : les moyennes	102
	Annexe II	104
10	Les phénomènes de transport	107
10.1	Transport de quantités de mouvement : la viscosité	107
10.2	Conséquence de la viscosité des fluides	109
10.2.1	Perte de charge dans les écoulement de fluides	109
10.2.2	La loi de Poiseuille	110
10.2.3	La formule de Stokes, la relation d'Einstein	111
10.3	Transports divers	112
10.3.1	Conductivité électrique	112
10.3.2	Conductivité thermique	113
10.4	Conclusion	114
	Annexe I	115
	Annexe II	115
11	Applications des phénomènes de transport	117
11.1	La sédimentation	117
11.2	L'ultracentrifugation	119
11.3	L'électrophorèse	120
	Conclusion	123

oooooooooooooooooooooooooooooooo

Introduction

Thermodynamique et applications biophysique est l'unité d'enseignement LP105 de l'université Pierre et Marie Curie. L'enseignement comprend 24 heures de cours, 24 heures d'enseignements dirigés et 12 heures de travaux pratiques ; cet ensemble de 60 heures d'enseignement équivaut à 6 crédits d'enseignements (6ECTS).

Les documents fournis pour l'enseignements à distance sont le présent polycopié de cours, des exercices autocorrectifs et des devoirs.

L'objectif de l'enseignement est *la compréhension des principes physiques qui régissent certains phénomènes d'intérêt biologiques (géophysique et géologique aussi). A partir de l'interprétation statistique du second principe de la thermodynamique, les différents potentiels sont introduits simplement afin de se consacrer aux applications.*

Le programme de l'examen écrit est constitué par l'ensemble des sujets étudiés dans l'année[†], c'est à dire par le présent polycopié pour ce qui concerne l'enseignement à distance. Un programme existe cependant, dont le but est d'assurer une certaine homogénéité d'enseignement à l'échelle de l'université. Nous donnons les divers thèmes qui le constituent :

- *Second principe de la thermodynamique : entropie statistique, loi de Boltzmann, potentiels thermodynamiques.*
- *Applications : potentiels chimiques, changements d'état, osmose et membranes, piles, tension superficielle.*
- *Phénomènes de transport, lois de Fick, théorie cinétique élémentaire, unité sous-jacente des différents phénomènes.*
- *Applications : sédimentation, ultracentrifugation, électrophorèse, compétition entre transports actif et passif.*

Les deux premiers thèmes constituent les deux premières parties du présent polycopié. Les deux derniers thèmes sont traités dans la troisième partie où sont regroupés les phénomènes de transport et leurs applications.

Certaines connaissances préalables sont nécessaires ; elles sont présentées dans les unités d'enseignement *Méthodes de calcul et statistiques*, d'une part et *Introduction à la physique*, d'autre part[‡]. Nous supposons que ces connaissances sont acquises, sans que la validation des crédits d'enseignement correspondants ne constitue un prérequis. Nous souhaitons tout particulièrement que chaque étudiant ait pris connaissance du fascicule *Introduction, rappels, compléments*, qui est l'un des polycopiés de l'unité d'enseignement (à distance) *Introduction à la physique*.

Plusieurs démonstrations et compléments **hors programme** figurent dans le présent fascicule. Ils sont destinés à ceux qui souhaitent approfondir les questions évoquées. Ce qui relève du lycée ou du programme des unités d'enseignement citées ci-dessus est "hors programme" mais est cependant considéré comme connu. Par contre, si le sujet a été introduit dans les notes qui suivent et désigné comme "hors programme" il pourra, éventuellement, apparaître à l'examen sous forme de problème mais ne sera considéré comme connu par aucun de ses aspects, même ceux qui auraient été présentés dans le polycopié.

[†]C'est une caractéristique de l'enseignement universitaire dont les programmes "officiels" sont définis de façon à laisser une grande liberté d'enseignement.

[‡]unités d'enseignement LM100 et LP104 respectivement.

Conventions :

Le symbole " := " est employé parfois pour distinguer une égalité qui serait la conséquence d'une définition d'une égalité qui exprimerait une loi physique.

Lorsqu'une quantité est fonction de plusieurs variables, $G := G(P, T, x)$ par exemple, il peut arriver que l'on considère les diverses variables comme des constantes et que seul P (par exemple) soit susceptible de varier. Dans ces conditions, G est une fonction de la seule variable P . Sa dérivée est appelée "dérivée partielle par rapport à P "; elle est notée $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,x}$. Il est important de préciser les variables qui restent constantes (ici T et

x) car la température T peut s'exprimer en fonction de P et V de telle sorte que G peut être considéré comme une fonction de x , V et P . Dans ce cas on écrit $G = G(P, V, x)$.

En maintenant V et x constants on peut calculer la dérivée $\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{V,x}$. Les deux dérivées partielles sont en général différentes. La simple notation $\frac{\partial G}{\partial P}$ serait donc ambiguë.

La différentielle de G est notée $dG = \frac{\partial G}{\partial P}dP + \frac{\partial G}{\partial T}dT + \frac{\partial G}{\partial x}dx$. Cette quantité est assimilée à la petite variation de G lorsque les variables subissent les variations infinitésimales dP , dT et dx . Lorsqu'on exprime dG sous la forme précédente, il n'est pas nécessaire de préciser ce que sont les variables car celles-ci apparaissent dans les expressions dP , dT , dx ; de même il est inutile de préciser les variables qui restent constantes dans les dérivations partielles, car la liste des variables est connue : ainsi dans l'expression précédente, $\frac{\partial G}{\partial x} = \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{P,T}$.

Dans les expressions de la forme $\sin X$, $e^{-E/(k_B T)}$ ou $\ln F$ les quantités, X , $E/(k_B T)$ et F sont des grandeurs sans dimensions. Un abus d'écriture est cependant couramment pratiqué dans une expression de la forme $Z = \ln A + K_0$ ou K_0 est une constante ou encore dans une équation du type de $\ln A + G = \ln B$ où G est une quantité connue.

Supposons que A et B sont des grandeurs qui s'expriment au moyen de l'unité \bar{u} sous la forme $A = a\bar{u}$ et $B = b\bar{u}$. Il est clair que l'expression $\ln A = \ln(a\bar{u})$ n'a pas de sens. Par contre, nous pouvons introduire une quantité $C = c\bar{u}$ choisie arbitrairement et poser $Z = \ln(A/C) + cte = \ln(a/c) + cte = \ln a + cte - \ln c$. Nous comprenons alors l'expression $Z = \ln A + K_0$ comme signifiant $Z = \ln a + (cte - \ln c)$ avec $K_0 = cte - \ln c$. Une telle interprétation est indépendante du système d'unité choisi, sous réserve de se rappeler que K_0 dépend précisément du système d'unités.

Quant à l'équation $\ln A + G = \ln B$, on l'écrit sous la forme $G = \ln B - \ln A = \ln(B/A) = \ln(b/a)$. L'interprétation est indépendante du système d'unité utilisé car b/a est un nombre sans dimension. Remarquons que G est nécessairement un nombre sans dimensions.

Valeurs numériques :

La charge élémentaire est $e = +1,60 \times 10^{-19}$ C.

Le nombre d'Avogadro est $N_{Av} = 6,02 \times 10^{23}$ mol⁻¹

La constante de Boltzmann est $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J K⁻¹

La constante des gaz parfaits est $R = N_{Av} \times k_B = 8,31$ J mol⁻¹

N.B. mol ou mol⁻¹ désignent un nombre de moles ou sont inverse; une telle quantité n'a pas de dimension physique.

Enfin, pour terminer cette brève préface, nous voulons attirer l'attention sur une lapalissade : suivre un enseignement à distance demande qu'on lise (beaucoup!). Ce poly-

copié a pour intention de présenter un ensemble des connaissances suffisantes pour l'unité d'enseignement *Thermodynamique et applications biophysique*. Ce choix évite un recours important à une bibliographie extérieure, difficilement accessible à ceux qui sont contraints de travailler à distance. Mais ce choix a une contre-partie incontournable. Il impose que le présent polycopié et les autocorrectifs qui l'accompagne soient étudiés un crayon à la main et que soit élaboré un résumé (une synthèse ou un aide-mémoire si l'on préfère) qui mette en valeur les points importants à mémoriser : nous les signalons tout au long du présent cours par l'usage de caractères gras ou italiques, par la mise en relief des formules importantes que nous encadrons, etc. Toutes ces indications sont des aides que nous proposons mais cela ne dispense en rien du travail d'élaboration d'un résumé personnel.

Première partie

**Thermodynamique : aspects
théoriques**

Chapitre 1

DÉFINITIONS ET RAPPELS

Où parmi d'autres définitions, nous précisons ce qu'est une fonction d'état, tandis que nous procédons aux rappels nécessaires concernant -les diverses formes d'énergie. -le premier principe -les échange de chaleur et la variation d'énergie interne ou d'enthalpie d'un système physique.

La thermodynamique repose sur quatre principes^(†), qu'aucune raison expérimentale ne permet de mettre en doute aujourd'hui.

Le principe zéro de la thermodynamique postule que deux systèmes en équilibre thermodynamique avec un même système sont en équilibre entre eux.

Nous ne discuterons pas ce principe parce que nous l'utilisons si souvent qu'il en est devenu familier.

Le premier principe postule que l'énergie interne d'un système thermodynamique, U , est une fonction d'état. Le premier principe a été étudié en *Introduction à la physique*. Nous rappelons ici les principaux résultats obtenus.

Le second principe exprime l'idée que les équilibres macroscopiques sont des équilibres statistiques correspondant aux configurations microscopiques les plus probables. Nous y reviendrons en détail dans les chapitres suivants.

Nous mentionnons plus loin (paragraphe 2.2) le **troisième principe** sans le discuter car il est nettement hors programme.

Les raisonnements thermodynamiques demandent beaucoup de précautions et l'utilisation de concepts précis, bien définis, que nous allons passer en revue.

1.1 Définitions

Système thermodynamique. Un "*système thermodynamique*" est la partie de l'Univers prise en considération. Le "*milieu extérieur*" est le reste de l'Univers.

Lorsque les propriétés macroscopiques sont les mêmes en tout point du système il est dit "*homogène*"; dans le cas contraire il est "*hétérogène*". Toute partie homogène constitue une "*phase*".

Un système thermodynamique est généralement constitué d'une ou plusieurs phases. Le découpage de l'Univers en systèmes thermodynamiques n'est jamais donné *a priori* par la nature; il constitue seulement une manière de considérer l'Univers, laissée à la discrétion du physicien. Il est impératif de toujours définir avec précision le système considéré.

[†]Un principe ne se démontre pas. C'est généralement l'expression d'une propriété dont les conséquences sont très bien vérifiées expérimentalement. Les théories physiques sont construites sur un petit nombre de principes : principe fondamental de la dynamique, principe d'équivalence, principes de la thermodynamique, etc.

On dispose d'un litre d'eau dans un récipient en aluminium, sur une plaque chauffante. En laissant la plaque chauffante à l'extérieur, nous pouvons considérer l'ensemble de trois façons :

	1	2	3
Le système	l'eau (1 phase)	le récipient (1 phase)	l'eau et le récipient (2 phases)
L'extérieur	le récipient et la plaque chauffante	l'eau et la plaque chauffante	la plaque chauffante

A l'évidence les bilans énergétiques concernant le système considéré ne seront pas les mêmes dans les trois cas.

Sources de chaleur. Les sources de chaleur peuvent fournir (ou ôter) de la chaleur à un système thermodynamique dans diverses conditions.

”*Un réservoir thermique*” est une source de chaleur dont la température reste constante quels que soient les échanges effectués avec les systèmes thermodynamiques en présence.

”*Un thermostat*” est une source de chaleur dont la température peut être fixée par l'expérimentateur à une valeur de son choix, quels que soient les échanges effectués avec les systèmes en présence.

Parois. Les systèmes thermodynamiques peuvent être limités par des parois (hématie du sang par exemple) mais pas nécessairement. Dans un volume d'air donné, l'azote constitue un système qu'il est loisible de considérer sans qu'il soit possible de définir une paroi qui le sépare de l'oxygène.

Une paroi idéale peut être

- ”*déformable*”, elle permet l'échange d'un travail,
- ”*diatherme*”, elle permet l'échange de chaleur,
- ”*adiabatique*”, elle est thermiquement isolante,
- ”*perméable*”, elle permet l'échange de matière.

On peut classer les systèmes en trois catégories suivant le type d'échanges qu'ils effectuent :

Système	Parois	Echanges	Exemple
ouvert	<u>perméable</u>	matière	une cellule vivante
	diatherme	chaleur	
	déformable	travail	
fermé	<u>imperméable</u>	chaleur travail	un ballon de football
	diatherme		
	déformable		
isolé	<u>imperméable</u> et <u>adiabatique</u> et <u>indéformable</u>	aucun échange	un Dewar scellé

Variables d'état. Une phase est caractérisée par sa nature (vapeur, liquide ou solide), sa composition (ses constituants et leur proportion), sa pression, sa température, sa masse volumique, etc(*), ainsi que toute grandeur qui précise la quantité de matière qui la

*La liste précédente doit être complétée dans chaque cas particulier. Pour un solide magnétique, par exemple, l'intensité d'aimantation est aussi une variable d'état,

compose, volume, masse ou nombre total de molécule. Ces grandeurs physiques définissent l'état de la phase : ce sont des "**variables d'état**".

Un système thermodynamique est constitué d'une ou plusieurs phases. Par exemple un système formé d'eau liquide surmontée de vapeur d'eau(†) présente 2 phases : une phase liquide et une phase gazeuse. Chacune des phases est caractérisée par sa masse, sa masse volumique ρ , sa pression P , sa température T , etc. Ce sont des variables d'état.

Ces variables ne sont pas toutes indépendantes.

Connaissant la masse M et le volume, V , du liquide on en déduit sa masse volumique : $\rho := M/V$. C'est la définition de ρ .

Connaissant le nombre de moles d'un gaz parfait, le volume qu'il occupe et sa température, la loi des gaz parfaits nous donne sa pression. Ici ce n'est pas une simple définition qui est en cause mais une loi physique.

Une relation entre variables d'état qui exprime une loi physique est appelée "**équation d'état**".

Certaines variables d'état précisent l'état de la phase considérée sans préjuger de sa masse, on les appelle "**variables intensives**". La pression, la concentration molaire, la masse volumique et la température sont des variables intensives.

Les variables qui sont proportionnelles à la quantité de matière dans la phase sont appelées "**variables extensives**". La masse, le volume, l'énergie interne sont des variables extensives.

Considérons un système Σ formé de la réunion de deux sous-systèmes disjoints Σ_1 et Σ_2 caractérisés par les valeurs G_1 et G_2 d'une variable extensive, le volume par exemple. La valeur de la variable G associée au système Σ est

$$\boxed{G = G_1 + G_2} \quad (1.1)$$

Cette relation caractérise les variables extensives.

L'équation d'état d'un gaz parfait $P = \left(\frac{R}{M}\right) \rho T$, est une relation entre variables intensives seulement. La loi des gaz parfaits $PV = NRT$, exprime les mêmes propriétés physiques ; elle met cependant en jeu les variables intensives P et T et les variables extensives V et N .

Pour que l'on puisse associer à un système une variable d'état, la température ou la pression par exemple, il faut que celles-ci soient uniformes, c'est à dire les mêmes partout dans le système. Une phase gazeuse (homogène) possède cette propriété mais ce n'est pas le cas pour une atmosphère qui présente des mouvements de convection, généralement engendrés par des différences de pression et de température. Il peut arriver cependant que les variables d'état soient définies localement, en chaque point du système, dans tout volume infinitésimal, et qu'elles varient d'un point à l'autre ; ce peut être le cas de la pression dans un fluide par exemple.

Une difficulté surgit pour les solides. Lorsqu'ils sont immergés dans un fluide de pression donnée, ils subissent une compression uniforme or les contraintes dans les solides sont souvent complexes, torsion, flexion, cisaillement. La pression ne suffit à en caractériser l'état mécanique que dans des situations très particulières seulement. Ce sont ces seules situations que nous considérons dans ce cours.

On distingue aussi les "**variables internes**" et les "**variables externes**". Si un système occupe un volume V limité par une paroi, les variables externes sont celles qui

†La vapeur d'eau est un gaz transparent qu'il ne faut pas confondre avec un nuage, un brouillard ou une buée, constitués de gouttelettes en suspensions dans l'air.

sont fixées indépendamment de l'état dans le volume V . Ce sont par exemple le volume V lui-même, le nombre de molécules qui constituent le système ou son énergie interne. Les variables externes sont des grandeurs dont les variations peuvent être mesurées par un observateur extérieur. Pour que les variables externes soient déterminées, il n'est même pas nécessaire que le système soit dans un état bien défini. Par contre, les variables internes nécessitent la connaissance de l'état dans le volume V ; la pression d'un système gazeux en est un exemple.

Equation d'état. Les variables d'état ne sont pas toutes indépendantes. Une relation entre variables d'état qui exprime une loi physique est appelée "*équation d'état*" (la loi des gaz parfaits par exemple).

Etant donné un système fermé, le nombre de variables intensives indépendantes est la "*variance*" du système. Lorsqu'aucune réaction chimique n'est susceptible d'intervenir entre les constituants du système, la variance \mathcal{V} est donnée par la relation :

$$\boxed{\mathcal{V} = C + 2 - \phi} \quad (1.2)$$

où C est le nombre de constituants et ϕ le nombre de phases en présences (voir le paragraphe 4.5 page 46).

Equilibre thermodynamique. Un système est en "*équilibre thermodynamique*" lorsqu'en chacun de ses points, ses variables d'état restent constantes (au cours du temps). Ce qui présuppose que ces variables soient définies.

A l'échelle macroscopique, on distingue les équilibres suivants :

- *équilibre mécanique*, lorsque toutes les forces qui s'appliquent sur tous les points matériels[†] du système sont nulles ;
- *équilibre thermique*, lorsque les échanges de chaleur entre les diverses parties du système et entre le système et l'extérieur ont cessé ;
- *équilibre chimique*, lorsque les concentrations des produits en chaque point restent constantes. Cet équilibre est un équilibre statistique car à l'échelle moléculaire de nombreuses réactions peuvent avoir lieu ; cependant si elles se compensent en moyenne, les concentrations ne varient pas.

Transformation d'un système. L'*évolution d'un système* se traduit par une modification de la valeur de certaines variables d'état.

On distingue les transformations

- "*isobares*" qui s'effectuent à pression constante,
- "*isothermes*" qui s'effectuent à température constante,
- "*isochores*" qui s'effectuent à volume constant,
- "*adiabatiques*" qui s'effectuent sans échange de chaleur.

Cycles. Considérons un système qui subit des transformations successives pour finalement se retrouver dans son état initial. Cette succession d'états est appelé "*un cycle*".

[†]Ce que l'on considère à l'échelle macroscopique comme un "point matériel" est constitué, à l'échelle microscopique, de très nombreux atomes.

Transformation réversible. Lorsque la transformation est assez lente pour qu'à chaque instant le système soit dans un état d'équilibre, la transformation est "*quasi statique*".

Parmi les évolution quasi statique on distingue les "*évolutions réversibles*" lorsqu'une modification infinitésimale des conditions extérieures suffit à changer le sens de l'évolution, le système et l'extérieur repassant par les mêmes état d'équilibre déjà visités.

Premier exemple Considérons une pierre, petit cube de côté 1 cm, susceptible de glisser sur un plan horizontal maintenu à température constante. La pierre est immobile. Appliquons lui une force extérieure F pendant un temps très bref pour lui communiquer la vitesse v .

L'état de la pierre est caractérisé par sa température et sa position sur le plan. Nous mesurons sa position en prenant des photos au $10^{\text{ème}}$ de seconde (0, 1 s).

Admettons qu'il n'y a pas de frottement. La pierre reste à la température du plan et conserve sa vitesse en permanence. Si celle-ci est très grande les photos sont floues. La transformation ne peut pas être considérée comme quasi statique. Par contre si la vitesse est assez petite ($v = 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ par exemple), le déplacement de la pierre pendant la prise de vue ($10^{-2} \times 0,1 = 10^{-3} \text{ cm}$) est imperceptible car $10^{-3} \text{ cm} \ll 1 \text{ cm}$. La transformation est *pratiquement* quasi-statique. Si on augmente beaucoup le temps de pose, une vitesse beaucoup plus petite est nécessaire pour obtenir le même résultat. Pour obtenir alors un déplacement donné (1 m par exemple) il faut attendre beaucoup plus longtemps. **Les transformations rigoureusement quasi statiques sont infiniment lentes.**

Supposons que la vitesse soit "infinitésimale". La transformation est alors quasi statique car la photo reste nette quel que soit le temps de pose.

Donnons un impulsion à la pierre pour lui faire rebrousser chemin avec une vitesse "infinitésimale". L'impulsion nécessaire est infinitésimale. La pierre rebrousse chemin et retrouve successivement les états (température et position) visités à l'aller. Enfin lorsque la pierre atteint son point de départ initial, un troisième impulsion infinitésimale l'immobilise de nouveau. La pierre a décrit un cycle. L'extérieur est intervenu trois fois, pour donner trois impulsions. Le travail dépensé pour accélérer la pierre a été récupéré lors des divers freinages. On peut imaginer que ce travail a été fourni et reçu par un ressort qui se détend et se tend si bien que l'extérieur est revenu à son état initial. La transformation considérée (c'est à dire le mouvement de la pierre) est réversible.

Si la pierre frotte sur le plan, sa température, T , s'élève. On peut cependant imaginer que les échanges de chaleur avec le plan sont assez rapides pour que la température de la pierre reste pratiquement celle du plan. Si la vitesse de la pierre est très lente, la transformation peut alors être considérée comme quasi statique. Cependant, sous l'effet du frottement la pierre ralentit. Pour obtenir un déplacement fini (1m par exemple) on peut être conduit à fournir de multiples impulsions infinitésimales. Dans ces conditions, ce n'est pas en appliquant une seule impulsion infinitésimale que l'on fera rebrousser chemin à la pierre de telle sorte qu'elle repasse par les mêmes positions déjà visitées à l'aller.

La transformation est quasi statique mais n'est pas réversible.

Deuxième exemple Pour augmenter de façon quasi statique la pression d'un gaz enfermé dans un cylindre avec un piston, on peut ajouter une à une de petites surcharges sur le piston en attendant qu'un équilibre s'établisse avant d'ajouter la surcharge suivante. Pour diminuer la pression on retire les surcharges dans les mêmes conditions. Pour que la transformation soit réversible, il faut en outre que le frottement du piston sur le cylindre soit négligeable.

Troisième exemple Pour faire varier de façon quasi statique la température d'un système on met le système en contact avec un thermostat dont on fait varier très lentement la température en attendant entre chaque opération que l'équilibre s'établisse.

Quatrième exemple Deux systèmes, S_1 et S_2 , ont des températures différentes, T_1 et T_2 . Un fil de cuivre de très faible section assure un contact entre S_1 et S_2 . La chaleur s'écoule très lentement du système chaud, S_2 , vers le système froid, S_1 . La transformation n'est pas réversible, mais elle est assez lente pour être quasi statique, c'est-à-dire pour que chaque système soit en équilibre thermique aux températures T_1 (pour S_1) et T_2 (pour S_2), températures qui évoluent lentement au cours du temps.

Donnons enfin un dernier exemple. Un morceau de sucre est immergé dans un verre d'eau. Le sucre se dissout assez lentement pour qu'à chaque instant la concentration en sucre soit uniforme dans l'eau du verre. La transformation est alors quasi statique. Elle n'est cependant pas réversible. Aucune perturbation infinitésimale ne pourra conduire à la reconstitution du morceau de sucre à partir du sucre dissout dans l'eau. Supposons que l'on ait filmé la dissolution du sucre. En repassant le film à l'envers, on observe la reconstitution du morceau de sucre mais à l'évidence une telle évolution n'est pas une évolution spontanée ; elle ne pourrait pas être observée et filmée directement.

Les fonctions d'état. Certaines grandeurs physiques, Y , ne dépendent que de l'état du système et non de la façon d'obtenir cet état. Une telle grandeur est une "**fonction d'état**" (on dit aussi "variable d'état"). On peut généralement établir une (ou plusieurs) liste(s) de variables indépendantes^(†) qui caractérisent complètement le système. Ces variables et toutes fonctions de ces variables sont des fonctions d'état.

Le volume, la température, la masse, le nombre de moles, les concentrations et toute fonction de ces grandeurs sont des fonctions d'état d'un système gazeux.

Pour reconnaître une fonction d'état, Y , il suffit de s'assurer que la variation de Y entre un état initial et un état final quelconques est indépendante de la façon dont on passe de l'état initial à l'état final. Pour préciser le sens de cette proposition, considérons les deux cas qui peuvent survenir.

1. Etant donné l'état du système, la grandeur Y peut être mesurée directement. C'est le cas du volume ou de la masse du système par exemple. Il est clair que le résultat de la mesure ne dépend pas de l'histoire du système mais seulement de son état à l'instant de la mesure : Y est une fonction d'état.
2. Il est impossible de mesurer la grandeur Y , mais nous pouvons mesurer les variations de Y lors d'une transformation quelconque. C'est cas d'un système dont on ne pourrait mesurer que les variations de sa masse lorsqu'il évolue. Si la quantité ΔY est la variation d'une fonction d'état, il vient $\Delta Y = Y_{fin} - Y_{ini}$ où Y_{ini} et Y_{fin} sont les valeurs de Y dans les états initial et final. Dans ce cas, il est clair que la variation de Y ne dépend que des états final et initial. La réciproque est également vraie. En effet choisissons un état initial une fois pour toutes. Cet état est considéré comme un état de référence pour définir les évolutions du système. La valeur de Y dans l'état de référence est posée égale à Y_0 . Nous ne connaissons pas cette valeur, nous ne pouvons pas la connaître car seules les variations de Y sont mesurables. Nous considérons un état quelconque comme l'état final d'une évolution dont l'état initial est l'état de référence choisi. La variation de Y est $Y - Y_0 = \Delta Y$. On en déduit l'expression de Y sous la forme $Y = \Delta Y + Y_0$. L'état de référence étant choisi une fois pour toutes, ΔY ne dépend que de l'état considéré. La quantité Y est donc une fonction du seul état considéré. C'est une fonction d'état définie à une constante additive près, Y_0 .

[†]Des variables indépendantes sont des variables dont les valeurs peuvent être fixées arbitrairement, indépendamment les unes des autres.

Terminons cette section par une **remarque importante concernant les notations**. Nous utilisons la notation δG pour désigner la variation infinitésimale d'une grandeur physique G qui n'est pas une fonction d'état ou dont nous ignorons si c'en est une. La notation dF désigne la variation infinitésimale de la fonction d'état F .

1.2 Les diverses formes d'énergie

Etant donné un système physique macroscopique, formé de points matériels, on définit son énergie mécanique comme la somme de ses énergies cinétique et potentielle.

Considérons un oscillateur formé de deux masses reliées par un ressort ; l'énergie cinétique est celle des masses tandis que l'énergie potentielle est celle du ressort, tendu ou comprimé selon le cas. Lors de ses oscillations, le système change son énergie cinétique en énergie potentielle lorsque les masses ralentissent et que, par exemple, le ressort se tend.

Sous l'effet de la tension du ressort, les masses s'immobilisent. Le ressort entreprend alors de se détendre. Il communique aux masses une vitesse qui croît au fur et à mesure qu'il se détend ; dans cette seconde phase l'énergie potentielle se change en énergie cinétique. S'il n'y avait pas de frottement, les oscillations se poursuivraient indéfiniment. L'oscillateur décrirait des cycles, c'est-à-dire qu'il se retrouverait périodiquement dans le même état, l'univers environnant restant inchangé. On assisterait à d'incessantes transformations mutuelles d'énergie cinétique en énergie potentielle et vice-versa.

Par contre, si les frottements ne sont pas négligeables, il apparaît une autre forme d'énergie : la chaleur. Le système s'échauffe et après un certain temps il s'immobilise. La chaleur ne se transforme pas spontanément en énergie mécanique ; le système ne décrit plus de cycles. En outre, aucun procédé ne permet de redonner au système son mouvement initial sans modifier l'univers environnant. Cette dernière propriété est une conséquence du second principe de la thermodynamique que nous introduisons plus loin (page 16)

On distingue donc deux familles d'énergies : le travail et la chaleur. Les énergies de la première famille peuvent se transformer complètement les unes dans les autres. En outre un travail peut se transformer complètement en chaleur. Ce fut démontré expérimentalement, pour la première fois, par Joule vers 1840. Par contre la chaleur ne peut pas se transformer intégralement en travail. C'est ce qui distingue "travail" et "chaleur". Pourtant, à l'échelle atomique, la théorie cinétique des gaz[†] nous apprend que la chaleur apportée à un gaz se traduit par un accroissement de l'énergie mécanique des molécules qui le constituent. Cette énergie, répartie de façon désordonnée, constitue "l'agitation thermique". **C'est ce désordre qui caractérise la chaleur** et assure l'irréversibilité de la transformation de travail en chaleur. Un tel désordre n'est pas le propre des gaz seulement. A l'échelle microscopique, l'univers est formé d'atomes et de molécules en mouvement incessants et désordonnés. C'est l'énergie mécanique, associée à cette "**agitation thermique**" qui constitue la chaleur stockée par les systèmes considérés.

1.3 Le premier principe de la thermodynamique

1.3.1 Formulation du premier principe

Les formes d'énergie sont multiples : chaleur, énergie mécanique, énergie chimique, énergie rayonnante, etc.

Considérons un système physique qui passe de l'état (1) à l'état (2). Il reçoit une énergie $\Delta U := \Delta Q + \Delta W$ où ΔQ et ΔW sont la chaleur et le travail reçus par le système.

[†]La théorie cinétique fait l'objet de l'unité d'enseignement LP104.

Le premier principe postule que ΔU est la variation d'une fonction d'état appelée "*énergie interne*" et notée U . On en déduit la relation $\Delta U := \Delta Q + \Delta W = U_{(2)} - U_{(1)}$ où $U_{(2)}$ et $U_{(1)}$ sont les valeurs de l'énergie interne dans l'état final et dans l'état initial. Sous forme infinitésimale il vient

$$\boxed{dU = \delta W + \delta Q} \quad (1.3)$$

Dans cette expression dU , δW et δQ sont la variation d'énergie interne du système considéré, le travail et la chaleur reçus par le système. Ce sont des quantités algébriques.

- $\delta Q > 0$: on dit que le système "reçoit" la quantité de chaleur $|\delta Q|$.
- $\delta Q < 0$: on dit que le système "fournit" (ou perd) la quantité de chaleur $|\delta Q|$.

Ainsi un système qui reçoit une quantité négative de chaleur est un système qui perd de l'énergie et fournit de la chaleur à l'extérieur.

Les mêmes conventions de signe sont valides pour le travail reçu, $\delta W > 0$, ou fourni, $\delta W < 0$ par un système.

1.3.2 Expression de la chaleur et du travail

La chaleur reçue par un système s'accompagne généralement d'une variation de température, dT :

$$\delta Q = C dT$$

où C est la capacité calorifique du système.

Le travail reçu par un système est le travail des forces extérieures qui agissent sur le système. Dans le cas représenté figure 1.1, le système est l'intérieur d'un cylindre fermé par un piston coulissant sans frottement.

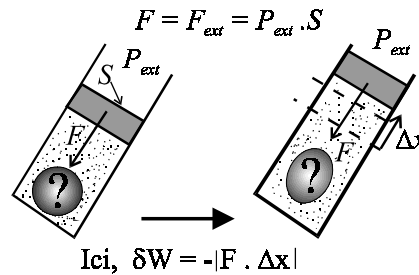


fig. 1.1

Le volume du système est V . Lors d'une évolution élémentaire, V varie de dV . Le travail reçu par le système est alors

$$\delta W = -P_{ext} \cdot dV \quad (1.4)$$

où P_{ext} est la pression[†] qui agit à l'extérieur du piston.

Cette expression très générale s'applique en l'absence de forces-à-distances extérieures au système qui seraient susceptibles de fournir du travail, ce que nous supposons (sauf mention contraire explicite lorsque nous introduisons la force de pesanteur, par exemple).

Remarquons que seules les variables externes P_{ext} et V apparaissent dans cette expression. Lors d'une transformation quasi statique (si en outre, le frottement du piston sur le cylindre est négligeable) la pression extérieure est égale à la pression, P , du système et la relation précédente s'écrit $\delta W = -P \cdot dV$

[†] P_{ext} peut-être la pression du gaz extérieur ou le rapport F/S de la force F appliquée au piston normalement à sa surface.

1.3.3 Conservation de l'énergie

L'énergie interne est une grandeur extensive. Considérons un système, $\{S, \Sigma\}$, formé des deux sous-systèmes S et Σ . Soient U_S et U_Σ les énergies internes de S et Σ et U l'énergie interne du système $\{S, \Sigma\}$, appelée "énergie totale". L'énergie interne étant une grandeur extensive il vient $U = U_S + U_\Sigma$.

La conservation de l'énergie est une conséquence du premier principe. En effet supposons que le système précédent, $\{S, \Sigma\}$, soit isolé. Il passe de l'état $\{S_{(1)}, \Sigma_{(1)}\}$ à l'état $\{S_{(2)}, \Sigma_{(2)}\}$. L'énergie totale dans chacun des états s'écrit $U_{(1)} = U_{S_{(1)}} + U_{\Sigma_{(1)}}$ et $U_{(2)} = U_{S_{(2)}} + U_{\Sigma_{(2)}}$. Le système $\{S, \Sigma\}$ étant isolé, il vient $\Delta W + \Delta Q = 0$ où ΔW et ΔQ sont le travail et la chaleur reçue par le système $\{S, \Sigma\}$ dans son évolution $\{S_{(1)}, \Sigma_{(1)}\} \rightarrow \{S_{(2)}, \Sigma_{(2)}\}$. Selon le premier principe $\Delta W + \Delta Q$ est la variation de l'énergie interne soit $U_{(2)} - U_{(1)}$. On en déduit $U_{(2)} = U_{(1)}$, c'est à dire

$$U_{S_{(1)}} + U_{\Sigma_{(1)}} = U_{S_{(2)}} + U_{\Sigma_{(2)}}$$

L'énergie totale est donc conservée. Dans les états $\{S_{(1)}, \Sigma_{(1)}\}$ et $\{S_{(2)}, \Sigma_{(2)}\}$ l'énergie peut se répartir différemment entre les deux sous systèmes, elle peut prendre des formes différentes mais l'énergie totale est restée constante.

1.4 Echange de chaleur dans une évolution à volume ou pression constante.

De façon générale, lors de l'évolution d'un système de l'état (1) à l'état (2), le travail reçu ΔW dépend de la façon dont l'évolution s'est effectuée; de même la chaleur reçue, ΔQ , dépend des états intermédiaires visités. On en déduit que travail et chaleur ne sont pas des fonctions d'état. Par contre la quantité $\Delta W + \Delta Q$ ne dépend que des états initial et final : c'est la variation d'une fonction d'état (l'énergie interne).

Dans certains cas particuliers, par exemple lorsque le volume ne varie pas, la chaleur reçue par le système est égale à la variation d'une fonction d'état (mais ce n'est pas une fonction d'état).

Evolution à volume constant

Lorsque le système ne reçoit aucun travail, l'évolution s'effectue à volume constant dans le cas représenté figure 1.1. Dans ces conditions la variation d'énergie interne est égale à la chaleur reçue :

$$\boxed{\Delta Q = \Delta U} \quad (1.5)$$

Evolution à pression constante

Pour étudier l'évolution d'un système à pression constante, nous introduisons la fonction d'état appelée enthalpie. "L'enthalpie" est une **grandeur extensive** notée H . C'est la fonction

$$\boxed{H := U + PV} \quad (1.6)$$

où P et V sont la pression et le volume du système considéré. L'enthalpie s'exprime en joules.

L'enthalpie est une fonction d'état.

Lors d'une transformation quasi statique la variation de H s'écrit $dH = dU + PdV + VdP$. Dans le cas fréquent où $P_{ext} = P$, il vient $dU = \delta W + \delta Q$ avec $\delta W = -PdV$. On en déduit

$$\boxed{dH = \delta Q + VdP} \quad (1.7)$$

Considérons maintenant le système de la figure 1.1. Nous supposons que le système évolue à **pression constante**. La relation $dP = 0$ implique alors

$$\boxed{\Delta Q = \Delta H} \quad (1.8)$$

Ainsi, la chaleur dégagée dans une **réaction chimique** à pression constante (la pression atmosphérique par exemple) est égale à la variation d'enthalpie du système.

Chapitre 2

ELÉMENTS DE THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE, LE SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

Nous montrons que les équilibres macroscopiques sont des équilibres statistiques. - L'entropie et le second principe - Les réservoirs de travail ou de chaleur. - L'identité thermodynamique. - L'écoulement de la chaleur et les machines thermiques.

2.1 Equilibres macroscopiques

Considérons le système isolé formé de N molécules de gaz parfait dans une enceinte de volume V . Le système étant isolé, son énergie interne, U , est fixée. Nous avons donc imposé au système considéré trois contraintes portant sur les variables externes : les valeurs de N , V et U . Au niveau microscopique, beaucoup de possibilités sont compatibles avec ces contraintes.

Comment se fait-il que la pression soit uniforme ? Pourquoi les molécules ne se regroupent-elles pas dans la moitié du volume seulement ? Est-ce vraiment impossible ?

Par la pensée, découpons l'espace en \mathcal{N} cellules de volume très petit $\tau = V/\mathcal{N}$ ([†]). A chaque instant la répartition des molécules est régie par les lois du hasard. Une molécule quelconque donnée peut se trouver dans n'importe quelle cellule de volume τ .

Il y a \mathcal{N} façons de placer la première molécule. Celle-ci étant placée, il y a encore \mathcal{N} façons de placer la seconde molécule. En effet le gaz étant parfait, les molécules sont supposées ponctuelles et sans interactions mutuelles. Par conséquent, la présence d'une ou plusieurs molécules dans une cellule n'influe en rien sur la possibilité d'introduire une molécule supplémentaire dans la même cellule. Il y a donc $\mathcal{N} \times \mathcal{N} = \mathcal{N}^2$ façons de placer deux molécules et de même, \mathcal{N}^N façons de répartir les N molécules parmi les \mathcal{N} cellules.

Pour chaque façon de placer les molécules il y a $f(U, N)$ façon de répartir l'énergie U entre les N molécules. Nous ne discutons pas ici la forme de la fonction $f(U, N)$. Nous admettons seulement que l'énergie des molécules est indépendante de leur répartition spatiale dans les diverses cellules (pas d'interactions entre molécules qui favoriserait leur agglomération et pas d'énergie potentielle liée à la position de la molécule dans l'espace qui pourrait "tasser" les molécules vers le bas par exemple). Dans ces conditions, f est indépendant de la répartition spatiale des molécules dans les \mathcal{N} cellules. Remarquons cependant que f dépend éventuellement de la nature du gaz parfait considéré (de son atomicité par exemple).

Une répartition des N molécules entre les différentes cellules, associée à une répartition de l'énergie entre les diverses molécules et dans chaque molécule entre ses divers degrés de liberté, constitue un "*microétat*". Le nombre de microétats accessibles est

[†]Pour que les conclusions tirées de cette hypothèse heuristique soient générales, il convient de les exprimer sous une forme d'où τ est absent.

$$\Omega = f(U, N) \times \mathcal{N}^N = f(U, N) \cdot (V/\tau)^N \text{ soit}$$

$$\boxed{\Omega = \varphi(U, N) \cdot V^N} \quad (2.1)$$

Nous admettons que les lois du hasard décident à un instant donné de l'existence de tel microétat de préférence à tels autres et que **les microétats sont équiprobables**. Cette hypothèse constitue le postulat fondamental de la thermodynamique statistique.

Intéressons nous à la configuration macroscopique dans laquelle les molécules désertent une moitié du volume V pour occuper l'autre moitié. Nous savons par expérience que cela ne se produit pas mais selon le postulat fondamental ce n'est pas impossible.

Dans 2.1 nous effectuons la substitution $V \rightarrow V/2$. On obtient le nombre, Ω_0 , de microétats correspondant à cette configuration ; $\Omega_0 = \varphi(U, N) \cdot (\frac{1}{2}V)^N = \Omega \cdot (\frac{1}{2})^N$. La probabilité d'une telle configuration macroscopique est $\Pi = \Omega_0/\Omega = (1/2)^N$ soit 8×10^{-31} pour seulement 100 molécules.

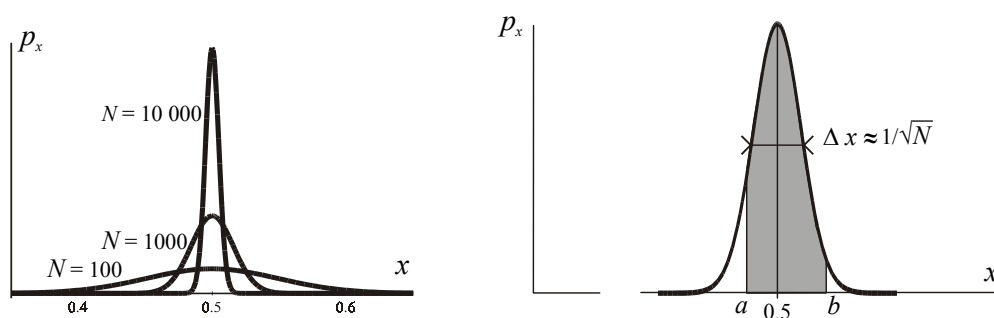
Ce n'est pas rigoureusement impossible. Cette éventualité a des chances de se concrétiser une fois dans la mesure où l'on réalise $1/\Pi \sim 10^{30}$ configurations indépendantes ("indépendantes" au sens des probabilités). Une configuration macroscopique étant réalisée, il faut attendre un certain temps pour qu'une nouvelle configuration apparaisse, indépendante de la précédente. En effet la mémoire est perdue lorsque les collisions des molécules avec la paroi ont redistribué les positions et les énergies. Ce *temps de thermalisation* t_{Th} est plus ou moins long suivant les conditions mais même avec t_{Th} aussi petit que $1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$ il faut attendre 10^{18} s pour observer 10^{30} configurations indépendantes. A titre de comparaison, mentionnons que l'âge de l'Univers depuis le "big bang" (†) est estimé à $5 \cdot 10^{17} \text{ s}$. Par conséquent, s'il n'est pas rigoureusement impossible de voir pendant la durée d'une vie humaine de 95 ans ($3 \cdot 10^9 \text{ s}$), la moitié du volume se vider spontanément et le gaz se concentrer dans l'autre moitié, c'est cependant si **improbable** que c'est **pratiquement irréalisable** (même avec 100 molécules seulement).

De façon générale, nous retiendrons que les situations exceptionnelles nécessitent de longues durées pour avoir une chance de se réaliser. On comprend alors le rôle que joue le temps dans l'évolution en biologie.

De même que les situations très improbables ne se réalisent pas, **ce sont les configurations les plus probables qui constituent les équilibres macroscopiques**. Les équilibres macroscopiques sont donc des équilibres statistiques.

Soit X la proportion de molécules qui se trouvent dans la moitié gauche du volume V . Nous considérons les états tels que $X \in [x, x + dx]$. Nous notons $\varpi_x dx$ le nombre de microétats correspondants. Ainsi $p_x dx = \varpi_x dx/\Omega$ est la probabilité de l'intervalle $[x, x + dx]$. Nous représentons sur la figure 2.1, sans démonstration, l'allure du graphe de la fonction $x \mapsto p_x$ pour diverses valeurs de N .

†"le grand boum" pourrait-on dire en Français.



L'aire de la surface grise représente la probabilité de l'intervalle $[a, b]$

fig. 2.1 : Densité de probabilité de x pour diverses valeur de N .

On constate que la dispersion, Δx , de la distribution décroît lorsque le nombre de molécules croît. Pour un grand nombre de molécule, X est presque certainement voisin de 0,5. La probabilité d'un écart assez grand pour être observé est si petite que c'est pratiquement irréalisable pour les grandes valeurs de N correspondant aux états macroscopiques. Nous observons donc $X \simeq 0,5$ parce que la probabilité d'observer autre chose est trop faible pour que ce soit pratiquement réalisable.

2.2 Entropie

Le nombre de microétats, Ω_C correspondant à un état macroscopique donnée, C , est généralement très élevé. Pour cette raison, nous introduisons son logarithme népérien et nous définissons "l'entropie" S du système dans l'état C

$$\boxed{S = k_B \ln \Omega_C} \quad (2.2)$$

où k_B est la constante de Boltzmann ($k_B \simeq 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$). L'entropie s'exprime donc en J K^{-1} .

A l'instar de Ω_C , l'entropie est une fonction des paramètres macroscopiques fixés, l'énergie, le volume, le nombre de moles, etc... C'est **une fonction d'état**.

L'équilibre thermodynamique correspond à la configuration macroscopique la plus probable, c'est à dire celle qui est réalisable par le plus grand nombre de micro-états. L'état d'équilibre macroscopique est donc l'état, compatible avec les contraintes imposées, qui correspond à un maximum de Ω_C (et de S par conséquent).

L'état macroscopique d'équilibre thermodynamique d'un système isolé est celui pour lequel l'entropie S est maximale compte tenu des contraintes imposées.

Pour préciser la raison de cette propriété, considérons un jeu de dés avec un dé rouge et un dé vert. On lance les dés et on observe leur somme, G .

Un "microétat" est formé du double résultat donné par les deux dés, le rouge et le vert. La configuration macroscopique (ou *macroétat*) est G . Un "macroétat", G , étant donné, il peut se réaliser de diverses manières (en nombre Ω_G). Ainsi $G = 2$ est réalisé d'une seule manière : 1 sur le dé rouge et 1 sur le dé vert. Par contre la configuration $G = 7$ est réalisable de 6 façons différentes ($\Omega_G = 6$). Tous les cas possibles sont représentés dans le tableau qui suit.

G	2	3	4	5	6	7
Ω_G	1	2	3	4	5	6
dé vert dé rouge \uparrow	1	1 2	1 2 3	1 <i>etc</i> 4	1 <i>etc</i> 5	1 <i>etc</i> 6
dé vert dé rouge \downarrow	1	2 1	3 2 1	4 <i>etc</i> 1	5 <i>etc</i> 1	6 <i>etc</i> 1
dé vert dé rouge \downarrow	6	5 6	4 5 6	3 <i>etc</i> 6	2 <i>etc</i> 6	
dé vert dé rouge \downarrow	6	6 5	6 5 4	6 <i>etc</i> 3	6 <i>etc</i> 2	
Ω_G	1	2	3	4	5	
G	12	11	10	9	8	

Un "macroétat" est un nombre, G , de la liste $\{2, 3, \dots, 12\}$. Le nombre total de "macroétats" est 11 tandis que le nombre de "microétats" est beaucoup plus grand, $\Omega = \sum \Omega_G = 36 = (6)^2$. Les "microétats" étant équiprobables (si les dés ne sont pas pipés!), la probabilité de $G = 7$ est donc $6/36$ et la probabilité de $G = 7 \pm 2, 5$ est $6/36 + 5/36 + 5/36 + 4/36 + 4/36 \simeq 0,67$ soit $1 - 0,33$. Ainsi on verra se réaliser un état "voisin" de $G = G_0 := 7$ dans les deux tiers des cas.

Reprenons cette analyse dans le cas général avec, par exemple, les substitutions $7 \rightarrow G_0, 2, 5 \rightarrow \varepsilon/2$ et $1 - 0,33 \rightarrow 1 - 10^{-31}$.

Supposons pour fixer les idées que la précision d'une mesure soit ε et que la probabilité de $G = G_0 \pm \varepsilon/2$ soit $1 - 10^{-31}$. Dans un tel cas on observera **pratiquement toujours** la valeur $G \simeq G_0$ à la précision des mesures. Le système aura atteint un équilibre macroscopique alors qu'il est en perpétuel changement au niveau microscopique.

Affirmer que l'état macroscopique d'équilibre, G , correspond à la valeur maximale de Ω_G , signifie que notre **ignorance est maximale** sur l'état microscopique réalisé à un instant donné ou encore que le **désordre est maximal** car G étant atteint, les microétats occupent au cours du temps chacune des Ω_G possibilités qui sont offertes. Il est généralement admis que l'état d'équilibre correspondant au désordre minimal est obtenu au zéro absolu : $T = 0$. De façon lapidaire, l'entropie étant une mesure du désordre on admet *le troisième principe de la thermodynamique* selon lequel $S = 0$ pour $T = 0$.

Considérons un système, Σ , constitué de deux sous-systèmes Σ_1 et Σ_2 , respectivement dans les états macroscopiques (a) et (b). Soient $\Omega_{1(a)}$ et $\Omega_{2(b)}$ le nombre de configurations microscopiques correspondantes. Soit Ω le nombre de configurations microscopiques de Σ , réalisant l'état $\{(a), (b)\}$. A chaque configuration acceptable de Σ_1 correspond $\Omega_{2(b)}$ configurations acceptable de Σ_2 . Soit au total $\Omega = \Omega_{1(a)} \times \Omega_{2(b)}$. Selon 2.2 l'entropie du système Σ est $S = k_B \ln (\Omega_{1(a)} \cdot \Omega_{2(b)}) = k_B \ln \Omega_{1(a)} + k_B \ln \Omega_{2(b)}$. D'où la relation

$$S = S_1 + S_2 \quad (2.3)$$

Cette dernière relation est très générale, elle signifie que *l'entropie est une variable extensive* (cf. équ. 1.1).

2.3 Formulation du second principe de la thermodynamique

Nous avons vu que le postulat fondamental de la thermodynamique statistique repose sur un scénario dans lequel les états d'équilibres macroscopiques sont les états les plus probables, c'est-à-dire les états correspondant à un maximum de Ω , compatible avec les contraintes imposées. Considérons un système isolé dans l'état (1). Ce système évolue pour atteindre un état d'équilibre (2). Cette évolution correspond à un accroissement du nombre de configurations réalisant l'état considéré, c'est-à-dire à $\Omega_{(2)} > \Omega_{(1)}$. En utilisant la définition 2.2, de l'entropie il vient $S_{(2)} > S_{(1)}$. Sous cette forme le postulat fondamental de la thermodynamique statistique est connu comme le second principe de la

thermodynamique. Ainsi, le **second principe de la thermodynamique postule que l'entropie d'un système isolé ne peut pas décroître.**

Lors d'une évolution réversible, l'entropie d'un système isolé reste constante. En effet, considérons un système Σ qui passe de façon réversible de l'état d'équilibre A , d'entropie S_A , à l'état d'équilibre B , d'entropie S_B , puis de B à A sous l'effet d'une modification infinitésimale de l'extérieur, si petite que Σ peut être considéré comme isolé.

Selon le second principe $S_B \geq S_A \geq S_B$ et par conséquent $S_A = S_B$.

Remarquons enfin qu'une entropie maximale, compatible avec les contraintes imposées, est celle d'un état d'équilibre thermodynamique.

Dans certains cas, l'équilibre d'un système peut être déterminé par les lois de la dynamique sans considérations thermodynamiques. Nous allons montrer sur un exemple qu'il **n'y a pas de contradiction entre la dynamique et la thermodynamique.** Cependant la thermodynamique est d'une portée plus grande que la dynamique qui n'en constitue que l'un des aspects seulement.

Considérons le système isolé formé de N_1 et N_2 molécules de gaz parfait qui occupent des compartiments de volumes V_1 et V_2 variables, séparés par un piston coulissant sans frottement (fig. 2.2). Le système est à l'équilibre thermodynamique.

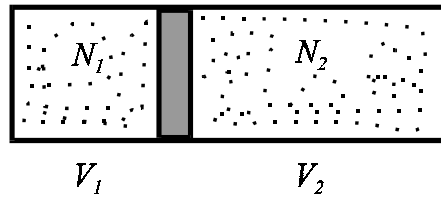


fig. 2.2

Le piston constitue une paroi diatherme ; les températures, T_1 et T_2 , dans les deux compartiments sont donc égales ($T_1 = T_2 := T$). Les volumes V_1 et V_2 peuvent varier librement ; cependant leur somme est fixée : $V_1 + V_2 = V$.

Déterminons la position d'équilibre du piston de deux façons différentes.

1. Le principe fondamental de la dynamique impose que **la somme des forces qui agissent sur le piston est nulle à l'équilibre.** Ce qui impose l'égalité des pressions dans les deux compartiments : $P_1 = P_2$. L'équation d'état des gaz parfaits conduit alors aux relations $P_1 V_1 / n_1 = RT = P_2 V_2 / n_2$ où n_1 et n_2 sont les nombres de moles dans chacun des compartiments et R la constante des gaz parfaits.

On obtient donc la condition d'équilibre $V_1 / n_1 = V_2 / n_2$.

2. Suivant le second principe, la position du piston correspond à un maximum de l'entropie S . L'entropie étant une grandeur extensive, il vient $S = S_1 + S_2$ où S_1 et S_2 sont les entropies de V_1 et V_2 :

$$S = k_B N_1 \ln V_1 + k_B \ln \varphi_1 + k_B N_2 \ln V_2 + k_B \ln \varphi_2.$$

Démontrons tout d'abord que φ_1 et φ_2 sont constants, indépendant de la position du piston.

Les deux gaz étant à la même température T , l'énergie interne du système est $U = U_1 + U_2 = n_1 C_{v1} T + n_2 C_{v2} T$ où C_{v1} et C_{v2} sont les chaleurs spécifiques molaires à volume constant[†], de chacun des deux gaz, tandis que n_1 et n_2 sont les nombres de moles dans V_1 et V_2 . Le système étant isolé, son énergie interne, U , ne varie pas ; T reste donc constante lorsque le piston se déplace. Par conséquent $U_1 := n_1 C_{v1} T$ et $U_2 := n_2 C_{v2} T$ sont des constantes, indépendantes de la position du piston. Il en est donc de même de φ_1 et φ_2 .

En remplaçant V_2 par $V - V_1$ on obtient $S = k_B N_1 \ln V_1 + k_B N_2 \ln (V - V_1) + cte$. **L'équilibre correspond à un maximum de S** ; le volume V étant constant il vient

$$0 = dS/dV_1 = k_B N_1 / V_1 - k_B N_2 / (V - V_1).$$

En utilisant les relations $n_k = N_k / N_{Av}$ et $V - V_1 = V_2$ on obtient la condition d'équilibre

$$n_1 / V_1 - n_2 / V_2 = 0.$$

Les deux conditions obtenues par chacune des deux méthodes sont donc identiques.

2.4 Systèmes purement mécaniques et réservoir de travail

La dynamique, basée sur les lois de Newton (le principe fondamental en particulier), s'est développée antérieurement à la thermodynamique. La question se pose de comprendre comment ce fut possible alors que la thermodynamique apparaît comme fondamentale. Dans ce but, considérons l'un de ces corps solides, M , de masse M dont la mécanique étudie le comportement. Supposons par exemple que M est une masse de gaz parfait de masse moléculaire m , dans une enceinte aux parois indéformables, adiabatiques, de masse et de capacité calorifique négligeables. Nous introduisons le repère du centre d'inertie, \mathbb{R} , d'origine G , centre de masse du système.

Au paragraphe 2.1, pour le calcul du nombre des microétats Ω , nous avons négligé l'effet de la pesanteur sur les molécules de gaz en supposant que l'énergie à distribuer entre les diverses molécules est indépendante de leur répartition spatiale.

L'énergie potentielle de pesanteur d'une molécule du gaz qui constitue M est mgz où z est la cote de la molécule considérée et g l'accélération de la pesanteur.

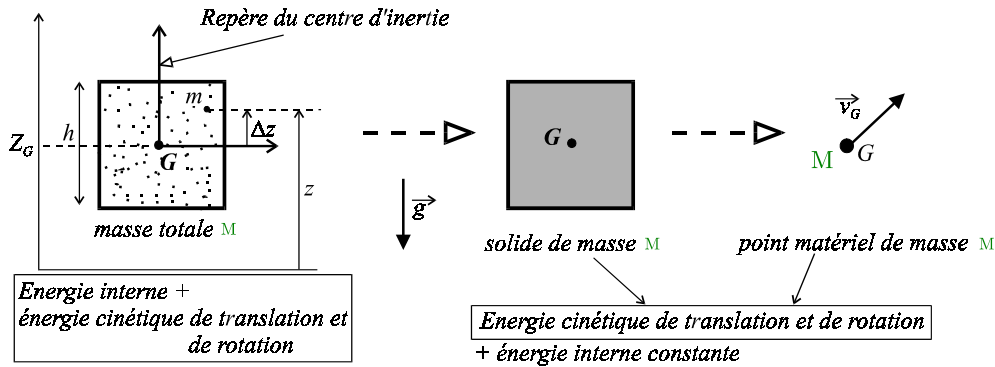


fig. 2.3 : Passage de la thermodynamique à la dynamique.

[†]Bien que les volumes soient susceptibles de varier c'est la chaleur massique à volume constant qui apparaît dans l'expression de l'énergie interne d'un gaz parfait.

Supposons que le volume de M s'étende de $Z_G - h/2$ à $Z_G + h/2$ où Z_G est la cote du centre de gravité de M (voir figure 2.3). L'énergie potentielle de pesanteur est alors susceptible de varier avec la position de la molécule d'une quantité $\Delta E_{pot} \leq mgh$. La température du gaz étant T , selon la théorie cinétique des gaz l'énergie cinétique moyenne de la molécule, calculée dans le repère \mathbb{R} , est de l'ordre de $k_B T$; l'énergie de la molécule est susceptible de varier de $\Delta E_{cin} \sim k_B T$ où k_B est la constante de Boltzmann. Dans les conditions usuelles, on vérifie aisément la relation $mgh \ll k_B T$. On peut donc admettre que l'énergie d'une molécule ne dépend pas de sa position dans le récipient. Le calcul du nombre de microétats effectué au paragraphe 2.1 se trouve donc validé.

L'énergie interne au récipient, U , est la somme des énergies mécaniques de toutes les molécules. Pour un gaz parfait, elle ne dépend que de la température : $U = M c_v T$ où c_v est la chaleur massique à volume constant du gaz. Les parois étant adiabatiques et indéformable, U est une constante ; il en est de même de T .

Le calcul de l'entropie, S , tel que nous l'avons présenté précédemment, ne dépend pas de la position du système dans l'espace, l'entropie du système est donc aussi une constante. Par contre l'énergie potentielle de pesanteur et l'énergie cinétique du système par rapport à un repère galiléen arbitraire mais choisi une fois pour toutes, peuvent varier. En effet $mgh \ll k_B T$ ne signifie pas que MgZ_G ou que $(1/2)M v_G^2$ soient négligeables ($v_G =$ vitesse du centre d'inertie).

S , U et T ne variant pas, les seuls degrés de liberté macroscopique sont ceux des variables externes (la position et l'orientation du corps). Ce sont de tels objets que considère la dynamique ; celle-ci a donc pu se développer grâce à l'existence de " **systèmes purement mécaniques** " à entropie, énergie interne et température constantes, dont le nombre de degrés de liberté susceptibles d'accueillir de l'énergie, est petit.

Sur cet exemple on apprécie une fois de plus la différence entre chaleur et travail. L'énergie U , stockée dans le volume de gaz, est une quantité de chaleur ; c'est une énergie associée à un très grand nombre de degrés de liberté. Ici, elle reste constante. Par contre, l'énergie mécanique (macroscopique) due aux mouvement d'ensemble du système est associée à un petit nombre de degrés de libertés et est susceptible de varier.

Un système comme celui que nous venons d'étudier, constitue un réservoir de travail.

Nous poserons la définition suivante.

Un "réservoir de travail" est un système susceptible de fournir ou de recevoir seulement du travail sans variation notable d'entropie ni de température

$$\boxed{\Delta T = 0, \quad \Delta Q = 0, \quad \Delta W \neq 0 \text{ et } \Delta S = 0} \quad (2.4)$$

N.B. Si la paroi était déformable, l'énergie mécanique macroscopique pourrait se transformer en chaleur ; c'est ce qui se produit dans un tir de foire, quand l'impact d'une balle de plomb sur une plaque d'acier en provoque la fusion.

2.5 Identité thermodynamique et réservoirs de chaleur

Considérons un système thermodynamique fermé dont l'entropie est S , l'énergie interne U , le volume V , la température T et la pression P . Supposons que l'état du système soit modifié et que U , S et V varient de dU , dS et dV . L'identité thermodynamique s'écrit :

$$\boxed{dU = TdS - PdV} \quad (2.5)$$

Avant de la démontrer, utilisons cette identité pour définir ce qu'est un réservoir de chaleur (ou réservoir thermique).

Dans une transformation quasi statique où $P = P_{ext}$ (fig. 1.1) il vient

$$\delta W = -PdV = dU - \delta Q \implies \boxed{\delta Q = TdS} \quad (2.6)$$

Nous pouvons maintenant définir ce qu'est un **réservoir thermique**. C'est par exemple une masse de fluide, M , très importante, dont le volume est maintenu constant et dont la chaleur massique est c_v . Sa capacité calorifique, $\mathbb{C} = Mc_v$, est si élevée que la chaleur ΔQ qu'il reçoit ne modifie pas sa température T : $|\Delta T| = |Q/\mathbb{C}| \ll T$. Dans ces conditions ($dV = 0$, $dU = \delta Q$ et $T = cte$) l'intégration de 2.5 donne $\Delta U = \Delta Q = T\Delta S$.

Un réservoir thermique à la température T est défini par les relations

$$\boxed{\Delta T = 0, \Delta W = 0, \Delta Q \neq 0 \quad \Delta S = \frac{\Delta Q}{T}} \quad (2.7)$$

où ΔW et ΔQ sont le travail et la quantité de chaleur reçus par le réservoir tandis que ΔS est la variation d'entropie qu'il enregistre.

Pour démontrer l'identité thermodynamique, nous considérons la liste de variables d'état indépendantes constituée de U , V et des autres variables nécessaires pour la compléter. Nous supposons ici que les valeurs de ces autres variables restent constantes et nous ne les mentionnons pas. Nous limitons notre étude au cas où le système considéré est un gaz parfait. La démonstration qui suit reste hors programme.

La température thermodynamique

Considérons une évolution quasi statique dans laquelle seuls U et V subissent une petite variation. La variation de S est la somme des petites variations dues aux modifications de U et V considérées indépendamment l'une de l'autre :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U dV \quad (2.8)$$

Rappelons que la notation $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$ signifie que l'on considère V comme une constante et S comme une fonction de U seulement dont $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$ est la dérivée.

Posons par **définition de la température thermodynamique** θ :

$$\frac{1}{\theta} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \quad (2.9)$$

Les relations 2.2 et 2.1 donnent $S = k_B \ln \varphi + k_B N \ln V$ et $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{k_B N}{V}$. La loi des gaz parfaits fournit la relation $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{k_B N}{V} = \frac{P}{T}$ où T est la température cinétique du gaz et P sa pression. Dans ces conditions, la relation 2.8 s'écrit

$$\frac{T}{\theta} dU = TdS - PdV$$

Nous allons démontrer la relation $T = \theta$, obtenant ainsi l'identité thermodynamique.

Températures thermodynamique et cinétique

La température thermodynamique θ peut être identifiée à la température cinétique, T , de la théorie cinétique des gaz $\boxed{T = \theta}$

[[Dans le but de démontrer la relation $T = \theta$, nous considérons l'expérience décrite par la figure 2.4

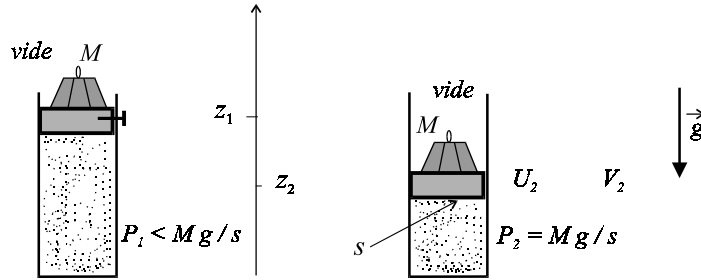


fig. 2.4 : En libérant le piston un nouvel équilibre s'établit.

Considérons le système gazeux de la figure 2.4 constitué de N molécules de gaz parfait. Lorsqu'on libère le piston, celui-ci passe de la cote z_1 à la cote z_2 correspondant à une nouvelle position d'équilibre où la pression est P_2 , l'énergie interne U_2 et le volume V_2 .

Le système est fermé, le nombre de molécules de gaz, N , est une constante.

Nous utilisons 2.1 ainsi que les définitions de S et θ (relations 2.2 et 2.9)

$$S = k_B \ln \varphi + k_B N \ln V, \quad \frac{1}{\theta} := \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{k_B}{\varphi} \frac{d\varphi}{dU}$$

φ est une fonction de U tandis que U et V sont des fonctions de z . Dérivons S .

$$\frac{dS}{dz} = \frac{k_B}{\varphi} \frac{d\varphi}{dz} + \frac{k_B N}{V} \frac{dV}{dz} = \frac{k_B}{\varphi} \frac{d\varphi}{dU} \frac{dU}{dz} + \frac{k_B N}{V} s$$

où s est la surface du piston (car $dV = s dz$). Les parois étant adiabatiques et indéformables, la variation d'énergie interne du gaz dans le déplacement dz du piston est $dU = \delta W = -Mgdz \Rightarrow dU/dz = -Mg$. La relation précédente s'écrit alors

$$\frac{dS}{dz} = \frac{1}{\theta} (-Mg) + \frac{k_B N}{V} s$$

Utilisons la condition d'équilibre du piston déduite du principe fondamental de la dynamique; il vient $P_2 = Mg/s$. L'équilibre s'établit lorsque S est maximal soit $dS/dz = 0$. A l'équilibre on obtient donc

$$0 = -\frac{1}{\theta_2} P_2 + \frac{k_B N}{V_2}$$

La loi des gaz parfaits issue de la théorie cinétique s'écrit $P_2 V_2 = N k_B T_2$ où T_2 est la température cinétique du gaz, ce qui implique $N k_B / V_2 = P_2 / T_2$. La condition d'équilibre fournit donc la relation $T_2 = \theta_2$.

La température thermodynamique θ est égale à la température cinétique T de la théorie cinétique des gaz parfaits : $T = \theta$, ce qui démontre l'identité thermodynamique.]

2.6 Applications immédiates du second principe de la thermodynamique

2.6.1 Écoulement de la chaleur

Considérons un système isolé, Σ , formé de deux sous-systèmes fermés, Σ_1 et Σ_2 , qui évoluent de façon quasi statique à volume constant ($PdV = 0$). Ils échangent donc de la chaleur seulement. L'identité thermodynamique fournit les relations $dU_1 = T_1 dS_1$ et $dU_2 = T_2 dS_2$ où T_k, U_k et S_k représentent la température, l'énergie interne et l'entropie du système Σ_k (avec $k = 1$ ou 2).

L'énergie totale U est une constante tandis que les énergies U_1 et U_2 sont susceptibles de varier (avec la condition $U_2 = U - U_1$ ce qui implique $dU_2 = -dU_1$).

L'entropie totale est $S = S_1 + S_2$. Le second principe impose la relation $dS \geq 0$ dans l'évolution qui conduit Σ à son état d'équilibre : $dS = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2$. En utilisant la relation $dU_2 = -dU_1$, il vient

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 \geq 0$$

A l'équilibre S est maximum, ce qui implique $\frac{dS}{dU_1} = 0$, soit $T_1 = T_2$. L'équilibre thermodynamique entre les deux systèmes est donc réalisé quand les températures T_1 et T_2 sont égales.

Lors de l'évolution, la relation $dS > 0$ implique que le système Σ_1 reçoit de la chaleur ($dU_1 > 0$) si $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} > 0$, c'est-à-dire pour $T_1 < T_2$. Cela signifie que le système le plus froid reçoit de la chaleur, ou encore que **la chaleur s'écoule du corps le plus chaud vers le corps le plus froid**.

2.6.2 Inégalité de Clausius

Considérons deux réservoirs thermiques, R_1 et R_2 dont les températures sont T_1 et T_2 . Un système Σ décrit un cycle. Au cours de ce cycle, il reçoit les chaleurs Q_1 et Q_2 de chacune des réservoirs et le travail W d'un réservoir de travail E qui n'est en contact qu'avec Σ .

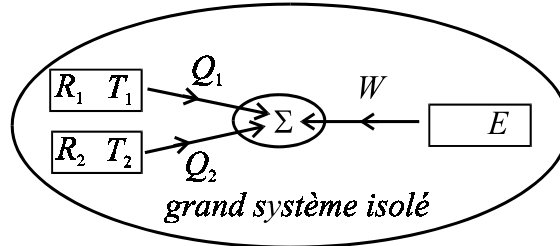


fig. 2.5 : Machine thermique : le principe

Le grand système formé de R_1, R_2, E et Σ est isolé. Nous nous proposons d'en calculer la variation d'entropie au cours d'un cycle parcouru par Σ .

$\Delta S_\Sigma = 0$ car S est une fonction d'état et Σ se retrouve à la fin du cycle dans son état initial.

$\Delta S_{R_1} = -Q_1/T_1$ et $\Delta S_{R_2} = -Q_2/T_2$, conséquence de l'équ. 2.7.

$\Delta S_E = 0$ car $S_E = cte$ (cf. équ. 2.4)

La variation d'entropie du grand système est donc $\Delta S = 0 - Q_1/T_1 - Q_2/T_2 + 0$. La conservation de l'énergie implique $Q_1 + Q_2 + W = \Delta U$, où ΔU est la variation d'énergie interne de Σ au cours du cycle. Selon le premier principe U est une fonction

d'état par conséquent $\Delta U = 0$ au cours d'un cycle. Les deux premiers principes de la thermodynamique impliquent $\Delta S \geq 0$ et $\Delta U = 0$, par conséquent

$$-\Delta S = \boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0}, \quad -W = Q_1 + Q_2 \quad (2.10)$$

L'inégalité est connue sous le nom d'**inégalité de Clausius**. Elle se transforme en égalité lorsque le cycle est décrit de façon réversible.

2.6.3 Les machines thermiques

Le principe des machines thermiques est celui de la figure 2.5. Le système Σ est la machine thermique. Celle-ci doit décrire des cycles de façon à pouvoir répéter la même opération indéfiniment. Supposons $T_1 < T_2$, le réservoir thermique R_1 est alors appelée "source froide" tandis que R_2 est la "source chaude".

On distingue les diverses machines suivant leur fonction.

Un *moteur* fournit de l'énergie à E : $W < 0$.

Un *réfrigérateur* extrait de l'énergie de la source froide R_1 : $Q_1 > 0$.

Une *pompe à chaleur* fournit de la chaleur à la source chaude R_2 : $Q_2 < 0$.

Une climatisation fonctionne comme un réfrigérateur ou comme une pompe à chaleur selon la température extérieure.

Machine monotherme.

Une machine monotherme est caractérisée par la présence d'un seul réservoir thermique. Dans ce cas $T_1 = T_2$ et $Q_1 + Q_2 = Q$, chaleur reçue par la machine Σ . Les relations 2.10 impliquent dans ce cas $Q \leq 0$ et $W \geq 0$. La machine reçoit nécessairement du travail et fournit de la chaleur au réservoir thermique. L'entropie du "grand système" s'élève.

Il est impossible de produire du travail avec un système qui décrit un cycle et échange de la chaleur avec une seule source de chaleur.

C'est sous cette forme que le second principe fut énoncé par Kelvin avant l'introduction de la thermodynamique statistique.

Les machines monothermes sont seulement capable de transformer le travail en chaleur ; elles ne présentent pas d'intérêt pratique[†].

Nous avons rencontré une machine monotherme à la section 1.1 lorsque, pour éclairer la signification de la réversibilité, nous avons considéré une pierre qui se déplace sur un plan à température constante. La pierre qui frotte sur le plan thermostaté est la machine Σ qui a décrit un cycle lorsque la pierre est revenue à son point de départ.

Machine ditherme.

Nous admettons que T_1 et T_2 sont différentes (supposons $T_1 < T_2$).

Considérons un **moteur**. $-W = Q_1 + Q_2 > 0$. Remplaçons Q_1 par $-W - Q_2$ dans l'inégalité de Clausius : $Q_2/T_2 - Q_2/T_1 - W/T_1 \leq 0$ soit

$$0 < -W \leq Q_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2}\right)$$

Les relations $T_2 > T_1 > 0$ K et $-W > 0$ impliquent $-W = |W| < Q_2$.

La machine prend la chaleur $|Q_2|$ à la source chaude R_2 , elle fournit le travail $|W|$ demandé et rend la chaleur $|Q_1| < |Q_2|$ à la source froide R_1 . La quantité de chaleur

[†]C'est dommage car dans le cas contraire il serait possible d'imaginer un moteur qui refroidirait la mer pour assurer la propulsion des bateaux en laissant derrière eux un sillage de glace.

$|Q_2| - |Q_1|$ a été transformée en travail. Remarquons que Q_2 ne peut pas être intégralement transformée en travail.

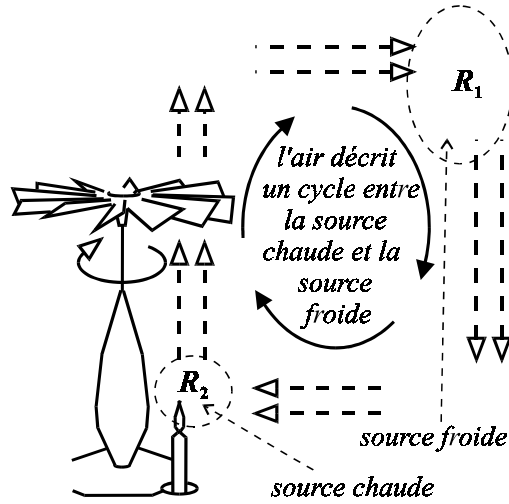


fig 2.6 "Moteur thermique" : artisanat des montagnes du Erz en Allemagne

La figure 2.6 fournit un exemple de moteur thermique. La chaleur dégagée par les bougies chauffe l'air qui s'élève. En traversant les ailettes, l'air fournit un travail suffisant pour maintenir l'ensemble en rotation malgré les frottements.

Le **réfrigérateur** (figure 2.7) est caractérisé par $Q_1 > 0$: de la chaleur est extraite à la source froide.

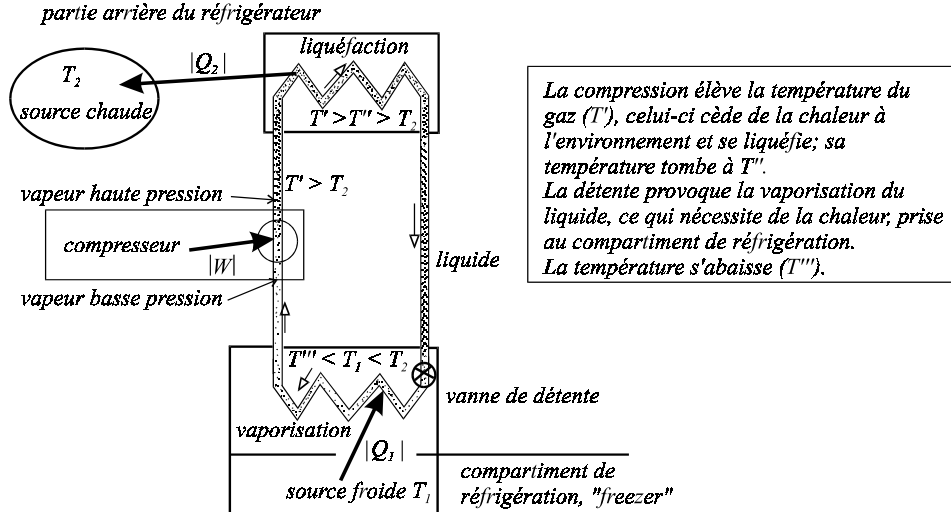


fig. 2.7 : Principe de fonctionnement d'un réfrigérateur.

Dans le cas considéré, l'inégalité de Clausius s'écrit $Q_2 \leq -Q_1 T_2/T_1 < 0$. La machine prend la chaleur $|Q_1|$ à la source froide R_1 , fournit $|Q_2| = |Q_1| T_2/T_1 > |Q_1|$ à la source chaude; il lui faut donc prélever à un réservoir de travail E , l'énergie W , nécessaire à son fonctionnement : $W = |W| = |Q_2| - |Q_1|$.

La **pompe à chaleur** fonctionne comme un réfrigérateur mais le but dans ce cas, est d'apporter de la chaleur à la source chaude. Le travail $W = |W|$ fourni à la machine

sert à "pomper" de la chaleur de la source froide vers la source chaude : $Q_2 < 0$ et $Q_1 > 0$. L'énergie utile $|Q_2|$ est alors supérieure au travail dépensé $|W|$.

Dans chacun des cas précédent on définit un coefficient de performance, η , qui est le rapport de l'énergie utile à l'énergie dépensée. On cherche toujours à obtenir des coefficients de performance élevés. Le coefficient de performance d'un moteur est le "**rendement**" du moteur.

	Moteur	Réfrigérateur	Pompe à chaleur
$\eta =$	$\frac{ W }{ Q_2 } \leq 1 - \frac{T_1}{T_2}$	$\frac{ Q_1 }{ W } \leq \frac{T_1/T_2}{1 - T_1/T_2}$	$\frac{ Q_2 }{ W } \leq \frac{1}{1 - T_1/T_2}$

Dans le cas de transformations réversibles, les inégalités se transforment en égalités.

Le rendement, η , d'un moteur est toujours inférieur à l'unité.

