

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Énergie interne, réversibilité, irréversibilité</b>	<b>1</b>
1.1	Objet de la Thermodynamique . . . . .	1
1.2	Généralités sur la matière . . . . .	2
1.3	Quelques définitions . . . . .	2
1.4	Énergie d'ensemble et énergie interne . . . . .	3
1.5	Grandeurs intensives et extensives . . . . .	5
1.6	Équilibre, équilibre contraint, transformation . . . . .	6
1.7	Transformations réversibles et irréversibles . . . . .	7
1.7.1	Cas général . . . . .	8
1.7.2	Cas de la Thermodynamique . . . . .	10
	Exercices . . . . .	12
	Quelques conseils . . . . .	12
	1.1 Grandeurs intensives et extensives . . . . .	12
	1.2 Chute des corps . . . . .	13
	1.3 Charge d'un condensateur . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Entropie, température, pression</b>	<b>17</b>
2.1	Principe d'équiprobabilité . . . . .	17
2.1.1	Micro-configurations d'un état macroscopique . . . . .	17
2.1.2	Équiprobabilité, équilibre et irréversibilité . . . . .	18
2.2	L'entropie et le Second Principe de la Thermodynamique . . . . .	20
2.2.1	Définition . . . . .	20
2.2.2	Second Principe de la Thermodynamique . . . . .	21
2.2.3	Propriétés de l'entropie . . . . .	23
2.3	Température, pression, potentiel chimique . . . . .	23
2.4	Équilibre thermodynamique . . . . .	25
2.4.1	Équilibre thermique . . . . .	26
2.4.2	Équilibre mécanique . . . . .	26
2.4.3	Équilibre entre constituants . . . . .	26
2.4.4	Conclusion . . . . .	30
2.5	Réversibilité et irréversibilité thermodynamiques . . . . .	30
2.6	Approche de l'équilibre : phénomènes de transport, diffusion . . . . .	31
2.6.1	Présentation . . . . .	31
2.6.2	Diffusion thermique . . . . .	32
2.6.3	Diffusion de particules . . . . .	33
2.6.4	Transport de charges électriques : courant électrique . . . . .	33
2.7	Positivité de la température, unité et échelles de température . . . . .	34
2.8	Transformations avec variation du nombre de particules . . . . .	35
2.9	Ce qui est correct et ce qui ne l'est pas . . . . .	36

2.9.1	Signe de la variation d'entropie . . . . .	36
2.9.2	Utilisation des différentielles, accroissements finis et intégrales . . . . .	36
2.9.3	Représentation d'une transformation par une courbe . . . . .	37
Exercices	. . . . .	38
2.1	Le nombre d'Avogadro, c'est grand comment ? . . . . .	38
2.2	Irréversibilité . . . . .	38
2.3	Choc inélastique à volume constant . . . . .	38
2.4	Fluctuations . . . . .	39
2.5	Diffusion de particules . . . . .	39
<b>3</b>	<b>Conservation de l'énergie</b> . . . . .	<b>43</b>
3.1	Travail fourni à un système, travail des forces extérieures, retour sur la pression . . . . .	43
3.2	Transfert thermique d'énergie, transfert mécanique d'énergie (travail) . . . . .	44
3.3	Premier Principe de la Thermodynamique . . . . .	45
3.4	<i>Chaleur</i> ou transfert thermique d'énergie ? . . . . .	46
3.5	Récapitulation analytique . . . . .	48
3.6	Quelques définitions . . . . .	50
3.7	Sources thermiques et thermomètres, sens des transferts thermiques . . . . .	52
3.8	Variation d'entropie d'un système non isolé . . . . .	53
3.8.1	Définitions . . . . .	53
3.8.2	Transformation polytherme . . . . .	54
3.8.3	Transformation adiabatique . . . . .	55
3.8.4	Transformation monotherme . . . . .	56
3.8.5	Transformation cyclique . . . . .	56
3.8.6	Transformation isochore ( $W = 0$ ) . . . . .	57
3.9	Exemples typiques . . . . .	57
3.9.1	Détente de Joule : transformation d'un système isolé . . . . .	57
3.9.2	Contact thermique entre deux solides . . . . .	57
3.9.3	Comment faire varier la température d'un solide de façon réversible ? . . . . .	58
3.9.4	Compression adiabatique irréversible d'un gaz . . . . .	58
3.9.5	Transformation cyclique . . . . .	58
3.10	Résumé . . . . .	58
Exercices	. . . . .	60
3.1	Étude microscopique du travail des forces de pression . . . . .	60
3.2	Démarrage d'une voiture . . . . .	61
3.3	Différentielles et formes différentielles . . . . .	61
3.4	Traction ou compression d'une tige . . . . .	63
3.5	Travail de gonflage d'une montgolfière . . . . .	63
3.6	Écoulement d'un fluide . . . . .	63
3.7	Bêtisier . . . . .	65
<b>4</b>	<b>Étude microscopique des fluides, gaz parfait, gaz réel</b> . . . . .	<b>69</b>
4.1	Origine microscopique de la pression . . . . .	69
4.2	Gaz parfait . . . . .	72
4.2.1	Définition . . . . .	72
4.2.2	Pression . . . . .	72
4.2.3	Entropie, équation d'état, identification expérimentale de la température . . . . .	73
4.2.4	Énergie interne . . . . .	74

4.2.5	Mélanges parfaits de gaz parfaits, pression partielle . . . . .	76
4.3	Gaz réel, gaz de van der Waals . . . . .	76
4.4	Exemples de transformations : détente de Joule d'un gaz parfait et transformation isotherme d'un gaz parfait . . . . .	78
Exercices	. . . . .	81
4.1	Statique des fluides et applications . . . . .	81
4.2	Pression moléculaire dans un liquide . . . . .	84
4.3	Quelques considérations à l'échelle microscopique . . . . .	85
4.4	Gaz de van der Waals . . . . .	86
4.5	Détente de Joule d'un gaz réel . . . . .	89
4.6	Détente de Joule par étapes . . . . .	89
4.7	Entropie de mélange, paradoxe de Gibbs . . . . .	90
<b>5</b>	<b>Développements analytiques</b>	<b>91</b>
5.1	Équations d'état, représentations graphiques . . . . .	91
5.2	Relations de Maxwell . . . . .	93
5.3	Concavité de l'entropie . . . . .	93
5.4	Conséquences : inégalités remarquables . . . . .	95
5.5	Coefficients thermoélastiques . . . . .	97
5.5.1	Définitions . . . . .	98
5.5.2	Relation . . . . .	99
5.5.3	Signes . . . . .	99
5.6	Coefficients thermiques, capacités thermiques . . . . .	99
5.6.1	Définition et propriétés . . . . .	99
5.6.2	Capacités thermiques aux basses températures . . . . .	102
5.6.3	Autres capacités thermiques . . . . .	102
5.7	Relations générales . . . . .	103
5.8	Isothermes et isentropiques dans le plan de Clapeyron . . . . .	104
5.9	Cas des solides et des liquides. <i>Chaleur</i> et variation de température . . . . .	106
5.10	Cas des gaz parfaits . . . . .	107
5.10.1	Expressions particulières . . . . .	107
5.10.2	Transformation isotherme d'un gaz parfait (bis) . . . . .	109
5.10.3	Transformation isentropique d'un gaz parfait . . . . .	110
5.11	Exemple : détente de Joule-Thomson . . . . .	111
5.11.1	Présentation . . . . .	111
5.11.2	Variation d'entropie . . . . .	112
5.11.3	Variation de température, coefficient de Joule-Thomson . . . . .	113
Exercices	. . . . .	116
5.1	Fonctions concaves . . . . .	116
5.2	Chute des corps (suite) . . . . .	117
5.3	Arrêt d'une voiture . . . . .	118
5.4	Contact thermique d'un solide avec une source thermique . . . . .	118
5.5	Équilibre thermique de deux solides ou deux liquides . . . . .	119
5.6	Équilibre thermique de deux solides avec travail extrait . . . . .	120
5.7	Compression et détente adiabatiques irréversibles ou réversibles d'un gaz . . . . .	121
5.8	Exemple de transformation cyclique d'un gaz parfait . . . . .	125
5.9	Signe de diverses grandeurs dans le plan de Clapeyron . . . . .	127
5.10	Exposants polytropiques . . . . .	128
5.11	Cylindre isolé à deux compartiments . . . . .	130
5.12	Apport thermique dans un cylindre à deux compartiments . . . . .	131

5.13	Gaz de van der Waals . . . . .	132
5.14	Le rayonnement thermique ou <i>gaz de photons</i> . . . . .	133
5.15	Diffusion thermique . . . . .	134
5.16	Obtention de basses températures par désaimantation adiabatique . . . . .	135
5.17	Fil élastique . . . . .	136
5.18	Condensateur à diélectrique liquide . . . . .	136
<b>6</b>	<b>Transformations en présence de sources</b>	<b>139</b>
6.1	Travail <i>utile</i> , sources . . . . .	139
6.2	Enthalpie, transformations à pression extérieure constante . . . . .	140
6.3	Énergie libre, transformations monothermes . . . . .	141
6.4	Enthalpie libre, transformations monothermes et à pression extérieure constante . . . . .	142
6.5	Exemple : étude d'une pile réversible . . . . .	143
6.6	Enthalpie libre et potentiel chimique . . . . .	145
6.6.1	Cas des systèmes ouverts . . . . .	145
6.6.2	Cas des systèmes fermés, sens d'une réaction chimique . . . . .	146
	Exercices . . . . .	148
6.1	Potentiel chimique d'un gaz parfait . . . . .	148
6.2	Réaction chimique entre gaz : loi de Guldberg et Waage dite loi <i>d'action des masses</i> . . . . .	148
<b>7</b>	<b>Transitions de phase d'un corps pur</b>	<b>151</b>
7.1	Introduction . . . . .	151
7.2	Conditions d'équilibre entre phases . . . . .	152
7.2.1	Équilibre biphasé . . . . .	152
7.2.2	Équilibre triphasé . . . . .	154
7.3	Représentations graphiques . . . . .	154
7.3.1	Représentation dans le plan $(T, P)$ . . . . .	154
7.3.2	Représentation dans le plan de Clapeyron . . . . .	155
7.3.3	Surface d'état . . . . .	159
7.4	Chaleurs latentes de changement de phase . . . . .	162
7.4.1	Définition . . . . .	162
7.4.2	Expression . . . . .	163
7.4.3	Expression approchée des chaleurs latentes de vaporisation et de sublimation . . . . .	165
7.5	Remarques . . . . .	165
7.6	Liquéfaction et vaporisation . . . . .	167
7.6.1	Pression de vapeur saturante . . . . .	167
7.6.2	La pression totale est inférieure ou égale à la pression de vapeur saturante : ébullition . . . . .	167
7.6.3	La pression totale est supérieure à la pression de vapeur saturante : évaporation . . . . .	168
7.7	Sublimation . . . . .	170
7.8	Fusion, solidification, surfusion . . . . .	170
7.9	Point critique . . . . .	172
7.9.1	Propriétés générales . . . . .	172
7.9.2	Tubes de Natterer . . . . .	173
7.10	Point triple . . . . .	174
7.10.1	Propriétés générales . . . . .	174

7.10.2	Représentation du point triple dans le plan $(V, S)$ . . . . .	175
Exercices	. . . . .	178
7.1	Mélange eau-glace . . . . .	178
7.2	Autocuiseur . . . . .	180
7.3	Détente de Joule d'un liquide . . . . .	182
7.4	Colonne de mercure avec pression de vapeur . . . . .	188
7.5	Formation d'une couche de glace sur un lac . . . . .	189
<b>8</b>	<b>Machines thermiques</b>	<b>193</b>
8.1	Définition et propriétés générales . . . . .	193
8.2	Machines monothermes . . . . .	194
8.3	Machines dithermes (réversibles ou non) . . . . .	196
8.3.1	Les différentes possibilités . . . . .	196
8.3.2	Moteurs dithermes . . . . .	197
8.3.3	Réfrigérateurs dithermes . . . . .	198
8.3.4	Pompes à chaleur dithermes . . . . .	198
8.4	Généralisation : machines polythermes (réversibles ou non) . . . . .	199
8.5	Cycles réversibles . . . . .	200
8.5.1	Diagramme entropique . . . . .	200
8.5.2	Cycles réversibles dithermes, cycle de Carnot . . . . .	201
8.5.3	Cycles réversibles polythermes . . . . .	201
8.5.4	Comparaison d'un moteur polytherme réversible avec un mo- teur de Carnot . . . . .	202
8.6	Cycles réversibles décrits par des fluides . . . . .	203
8.6.1	Représentation graphique . . . . .	203
8.6.2	Cycles dithermes (de Carnot) . . . . .	204
8.6.3	Cycles polythermes . . . . .	205
8.7	Exemples de machines thermiques . . . . .	206
8.7.1	Moteurs à combustion interne . . . . .	206
8.7.2	Machine à vapeur, centrales électriques thermiques et nucléaires	209
8.7.3	Pompe à chaleur et réfrigérateur . . . . .	210
8.8	Les restrictions imposées par le Second Principe, économies d'énergie	211
8.9	Brève histoire de l'entropie . . . . .	211
8.10	Le rôle de l'entropie en quelques points . . . . .	212
Exercices	. . . . .	213
8.1	Comparaison entre un réfrigérateur et une pompe à chaleur polythermes réversibles et les machines de Carnot correspon- dantes . . . . .	213
8.2	Comparaison d'un moteur de Carnot et d'un moteur ditherme irréversible avec mêmes sources . . . . .	213
8.3	Cycle de Carnot d'un gaz parfait . . . . .	214
8.4	Cycle de Otto-Beau de Rochas . . . . .	214
8.5	Cycle de Diesel . . . . .	215
8.6	Cycle de Stirling . . . . .	216
8.7	Réfrigérateur . . . . .	217
8.8	Climatiseur hiver-été . . . . .	217
8.9	Pompe à chaleur . . . . .	218
8.10	Cycle d'un réfrigérateur à compresseur . . . . .	219
8.11	Théorème de Carnot et formule de Clapeyron . . . . .	221
8.12	Cycle décrit par un corps paramagnétique . . . . .	222

<b>9 Résultats élémentaires de la physique statistique</b>	<b>225</b>
9.1 Introduction . . . . .	225
9.2 Loi de Boltzmann . . . . .	225
9.2.1 Expression générale . . . . .	225
9.2.2 Cas discret . . . . .	226
9.2.3 Cas continu . . . . .	228
9.3 Équipartition de l'énergie (cas où l'énergie s'exprime par une somme de termes quadratiques) . . . . .	229
9.4 Répartition statistique des vitesses . . . . .	230
9.4.1 Distribution des vitesses de Maxwell . . . . .	231
9.4.2 Vitesse quadratique moyenne . . . . .	232
9.4.3 Pression dans les fluides . . . . .	232
9.5 Paramagnétisme . . . . .	234
9.5.1 Présentation . . . . .	234
9.5.2 Moment magnétique moyen . . . . .	234
9.6 Capacité thermique des solides . . . . .	235
9.7 Complément : équilibre entre matière et rayonnement, <i>corps noir</i> . . . . .	236
9.7.1 Présentation . . . . .	236
9.7.2 Les modes . . . . .	236
9.7.3 Champ non quantifié, loi de Rayleigh-Jeans . . . . .	237
9.7.4 Quantification de l'énergie : les photons, loi de Planck . . . . .	238
9.7.5 Généralisation . . . . .	241
9.7.6 Applications . . . . .	241
Exercices . . . . .	244
9.1 Atmosphère isotherme . . . . .	244
9.2 Système à deux niveaux d'énergie . . . . .	244
9.3 Distribution de Maxwell . . . . .	245
9.4 Capacité thermique des solides : modèle d'Einstein . . . . .	245
9.5 Thermodynamique et Physique Quantique . . . . .	247
9.6 Dilatation des solides . . . . .	248
<b>Appendice</b>	<b>251</b>
A.1 Fonctions de plusieurs variables . . . . .	251
A.1.1 Rappel : fonctions d'une seule variable . . . . .	251
A.1.2 Dérivées partielles et différentielles . . . . .	252
A.1.3 Formes différentielles . . . . .	253
A.1.4 Fonctions de deux variables . . . . .	254
A.2 Calcul de quelques intégrales . . . . .	256
A.2.1 Calcul de $J_{2n+1}(\alpha) = \int_0^\infty x^{2n+1} e^{-\alpha x^2} dx$ . . . . .	256
A.2.2 Calcul de $I_{2n}(\alpha) = \int_{-\infty}^0 x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx$ . . . . .	256
A.2.3 Calcul de $I = \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$ . . . . .	257
A.3 Densité volumique d'énergie et énergie rayonnée par une surface . . . . .	257
A.4 Calcul de $\sum_1^\infty \frac{1}{n^4}$ . . . . .	258
<b>Liste des figures</b>	<b>261</b>
<b>Index</b>	<b>263</b>