

Historique

La thermodynamique est la partie de la physique qui traite des relations entre les phénomènes mécanique et thermique ainsi que de l'évolution temporelle des systèmes. Elle ne s'applique qu'à systèmes macroscopiques, c'est à dire qui comportent un nombre élevé de particules.

L'étude théorique de la thermodynamique repose sur quelques principes fondamentaux. Ces principes ne sont pas démontrables. Ils sont justes le résultat de l'expérience quotidienne et, comme on ne leur connaît pas de contrexemple, ils sont donc considérés comme fondés.

- Le principe zéro permet l'introduction du concept de température.
- Le premier principe ou principe d'équivalence stipule que la chaleur et le travail mécanique sont deux formes de transfert d'énergie. La variation de l'énergie interne d'un système résulte d'un échange de chaleur ou de travail avec l'extérieur de ce système.
- Le second principe, ou principe d'évolution, permet de donner un sens à l'évolution des systèmes macroscopiques. Ce principe nécessite l'introduction d'une grandeur spécifique : l'entropie.
- Le troisième principe, ou principe de Nernst, pose la condition qui permet de s'affranchir de constantes indésirables dans le calcul de l'entropie.
- Un dernier principe quelque fois qualifié de quatrième principe permet d'étudier les systèmes proche l'équilibre. Il stipule que les flux thermodynamiques sont proportionnels aux forces thermodynamiques qui guident les système vers l'équilibre. Il a été formulé par Onsager en 1931.

Historiquement, les premiers essais de transformation d'énergie mécanique en énergie calorifique sont assez anciens : vers approximativement 400 000 ans avant J.C., l'Homo Erectus frotte rapidement un bout de bois contre un autre. L'un des bout de bois s'enflamme, l'Homo Erectus a transformé alors de l'énergie mécanique en énergie thermique : c'est la première expérience de thermodynamique ! Les développement industriels et théoriques devront cependant attendre de nombreuses années.

Plus récemment, en 1707, Denis Papin (1647-1714) réalise le processus inverse de celui réalisé par l'Homo Erectus en transformant de l'énergie calorifique en énergie mécanique : il invente la machine à vapeur dont il équipe un bateau à roues à aube. Il s'agit là de la première application technologique de la thermodynamique. Puis, pendant la fin du XVIII^{ème} siècle, James Watt (1736-1819) donne une dimension industrielle aux machines à vapeur en les utilisant comme source d'énergie de nombreuses machines. Ces réalisations spectaculaires sont le fruits de travaux de brillants ingénieurs. Après ces résultats empiriques, qui démontraient l'existence de relations entre la chaleur et le travail mécanique, il a fallut aux scientifiques de l'époque théoriser ces relations. A la fin du XVIII^{ème} siècle, les lois de la mécanique sont bien connues mais celles de la chaleur ainsi que sa nature propre restent mystérieuses.

En 1783, Pierre-Simon Laplace et Antoine-Laurent Lavoisier éditent un mémoire commun dans lequel ils donnent deux points de vue contradictoire sur la nature de la chaleur. Ils se posent la question de savoir si la chaleur est un fluide dont les corps sont plus ou moins pénétrés (concept du fluide calorifique) ou est-ce le résultat de mouvements insensibles des molécules de matière (interprétation cinétique) ? Ils ne tranchent pas entre les deux points de vue.

La thermodynamique est souvent considérée comme la science du XVIII^{ème} siècle car c'est pendant ce siècle qu'elle a vu se produire la plupart des développement techniques et industriels reposant sur la conversion de l'énergie calorifique en énergie mécanique. Outre le mémoire de 1783 rédigé par Laplace et Lavoisier, qui a le mérite de poser correctement un problème crucial de la thermodynamique, il n'y aura peu d'avancées théoriques pendant le XVIII^{ème} siècle. Les bases théoriques seront posée pendant le XIX^{ème} siècle.

En 1824, Sadi Carnot (1796-1832) publie le premier ouvrage de thermodynamique théorique et pratique. Il y énonce le second principe de la thermodynamique qui stipule, notamment, qu'il ne peut pas exister de mouvement perpétuel de deuxième espèce ou bien que, pour récupérer du travail d'un système, il faut nécessairement qu'il soit en contact avec non seulement une source

froide mais aussi une source chaude.

On peut noter que historiquement ce qui est connu actuellement comme étant le deuxième principe de la thermodynamique a été énoncé avant le premier. L'ouvrage de S. Carnot est très obscur et difficile à lire. Il sera commenté et rendu ainsi plus accessible en 1834 par Emile Clapeyron ().

Entre 1840 et 1850, le médecin Robert Mayer (1814-1878) et James Joule (1818-1889) énoncent, indépendamment, le principe d'équivalence entre la chaleur et le travail ou premier principe de la thermodynamique. Ils donnent l'équivalent mécanique, en Joule (l'unité standard d'énergie) de la calorie (qui était alors l'unité de la chaleur) mettant fin à la théorie du calorique de Lavoisier. Le concept de calorique fut donc abandonné définitivement au milieu du XIX^{ème} siècle.

Vers 1850, Rudolf Clausius (1822-1907) et William Thomson (1824-1907, anobli sous le nom de Lord Kelvin), montrent l'importance du second principe. En 1865, Clausius introduit une nouvelle grandeur thermodynamique qu'il nomme entropie. C'est la grandeur fondamentale qu'il permet de reformuler le second principe de la thermodynamique et d'en faire réellement un principe d'évolution.

Puis la fin du XIX^{ème} siècle verra le développement théorique de nombreuses machines thermodynamiques encore utilisée actuellement. En 1862, le principe du premier moteur à explosion est élaboré par Beau de Rochas. En 1871 première dynamo industrielle est mise en service. En 1893, Rudolf Diesel décrit le cycle thermodynamique du moteur à combustion interne. Ces avancées technologiques jouent un rôle encore très important aujourd'hui.

Le XX^{ème} siècle a vu l'utilisation et l'application de la thermodynamique se généraliser. Elle a permis d'expliquer certains phénomènes sans les comprendre exactement d'un point de vue microscopique. Par exemple, Kammerling Onnes découvre en 1911 que le mercure est supraconducteur en dessous de 4.7°K . Les propriétés étonnantes de la supraconductivité ne seront expliquées théoriquement que en 1957 par Bardeen, Cooper et Schrieffer. Cependant dès 1933, Meissner donne la description thermodynamique correcte qui permet de relier entre elles les propriétés thermique, électrique et magnétique des matériaux supraconducteurs. Pendant le XX^{ème} siècle, de grands physiciens tels que, notamment, P. Glansdorff, Pierre Duhem, Ilya Prigogine, Lars Onsager, ..., étudièrent la thermodynamique des systèmes hors équilibre et des phénomènes irréversibles. Les relations de Onsager (1931) et le théorème de production d'entropie minimum énoncé par Prigogine (1945) ont permis de poser les bases de l'étude des phénomènes hors, mais proches, de l'équilibre. Prigogine a ensuite formaliser le comportement des systèmes loin de l'équilibre. Il obtint le prix Nobel en 1977 pour ses contributions à la thermodynamique du non-équilibre.

Pendant le XXI^{ème} siècle la thermodynamique continuera à se développer et abordera l'étude des phénomènes physiques survenant sous des conditions extrêmes notamment dans les domaines des :

- basses température ($< \mu\text{K}$)
- grandes échelles (univers)
- temps reculés (cosmologie).

Ce cours de thermodynamique à l'intention des physiciens couvre dans sa première partie, les notions essentielles de la thermodynamique des systèmes à l'équilibre et donne dans sa deuxième partie des notions de base de la thermodynamique des systèmes hors équilibres.

Certains exercices sont inspirés des livres :

Thermodynamique (Cours et 136 exercices corrigés) par **J.P. Faroux et J. Renault** (Edition Dunod)

Thermodynamique (Fondements et Applications) par **J.P. Perez** (Edition Masson)

Le chapitre traitant des fluctuations autour de l'équilibre s'appuie sur :

Physique Théorique (Physique Statistique) par **L. Landau et E. Lifchitz** (Edition Ellipse).

LISTE DES ABBREVIATIONS.

Sauf précision contraire, les abréviations suivantes sont utilisées :

α	K^{-1}	Coefficient de dilatation isotherme
α		Taux de compression d'un moteur thermique
β	K^{-1}	Coefficient de variation de pression isochore
β		Rapport de détente d'une machine thermique
η		Rendement d'une machine thermique
χ_T	Pa^{-1}	Coefficient de compressibilité isotherme
μ	$J.mol^{-1}$	Potentiel chimique
$\sigma[I]$		Production de la grandeur intensive I par unité de temps et de volume
$\Phi[I]$		Flux de la grandeur intensive I par unité de temps
k_B	$J.K^{-1}$	Constante de Boltzmann
n		Nombre de moles
p	$kg.m.s^{-1}$	Quantité de mouvement d'une molécule
v	$m.s^{-1}$	Vitesse d'une molécule
C_p	$J.K^{-1}$	Capacité calorifique à pression constant
C_v	$J.K^{-1}$	Capacité calorifique à volume constant
F	J	Energie libre
G	J	Enthalpie libre
H	J	Enthalpie
$J[I]$		Flux de la grandeur I par unité de temps et de surface
K		Coefficient de Fourier
N		Nombre de molécules
P	Pa	Pression
P^*	Pa	Pression partielle
$P[I]$		Production de la grandeur I par unité de temps
Q	J	Quantité de chaleur échangé entre deux systèmes
R	$J.mol^{-1}.K^{-1}$	Constante des gaz parfaits ($8.32 J.mol^{-1}.K^{-1}$)
S	$J.K^{-1}$	Entropie
T	K	Température
U	J	Energie interne
V	m^3	Volume
W	J	Travail reçu par un système

Table des Matières

1	Nécessité de la thermodynamique	5
1.1	Les constituants de la matière	5
1.2	Système thermodynamique	7
1.3	Grandeurs intensives et extensives	7
1.4	Interaction interatomique	8
1.4.1	Interaction covalente	8
1.4.2	Interaction de van der Waals	9
1.4.3	Mouvement des atomes dans un système	10
1.5	Différentes phases	11
1.5.1	Phase solide	12
1.5.2	Phase gazeuse	12
1.5.3	Phase liquide	13
1.6	Nécessité de la thermodynamique	14
2	Pression et Travail.	15
2.1	Pression	15
2.1.1	Loi de l'hydrostatique	15
2.1.2	Expérience de Torricelli	16
2.1.3	Origine microscopique de la pression	18
2.1.4	Système hors équilibre mécanique	21
2.2	Expression du travail élémentaire	22
2.2.1	Origine microscopique du travail	22
2.2.2	Travail élémentaire des forces de pression	23
3	Température et Chaleur	25
3.1	La température.	25
3.1.1	Les thermomètres	25
3.1.2	Les échelles de température	26
3.1.3	Le Modèle du Gaz Parfait	26
3.1.4	Expérience de Jean Perrin. Détermination de k_B	28
3.1.5	Origine microscopique de la température	30
3.2	Chaleur	30
3.2.1	Système hors équilibre Thermique	30
3.2.2	Thermalisation par échange de chaleur	31
3.2.3	Les phénomènes de convection	32
3.2.4	Les phénomènes de conduction	32
3.2.5	Les phénomènes de rayonnement	32
3.2.6	Thermostat et thermomètre	33
3.2.7	Principe zéro de la thermodynamique	33

4	Equations d'état	37
4.1	Equations d'état.	37
4.1.1	Diagramme d'Amagat	37
4.1.2	Equations d'état de van der Waals	39
4.1.3	Autres équations d'état	40
4.2	Mélange de gaz parfaits	40
4.2.1	Expérience de Berthollet	40
4.2.2	Mélange de gaz parfait idéal.	41
4.2.3	Mélange de gaz parfaits non idéal	42
4.3	Coefficients thermoélastiques	42
4.3.1	Définition	43
4.3.2	Coefficients thermolastiques du gaz parfait.	43
4.3.3	Relation entre les coefficients	43
4.4	Transformations réversible, quasi-statique et irréversible.	44
4.4.1	Travail échangé lors d'une transformation réversible isochore	45
4.4.2	Travail échangé lors d'une transformation réversible isobare	45
4.4.3	Travail échangé lors d'une transformation réversible isotherme	45
4.4.4	Transformation quasi-statique isotherme.	46
4.4.5	Transformations irréversibles	48
4.5	Comparaison des travaux	49
4.5.1	Généralisation du travail élémentaire	49
4.6	Sens d'un cycle moteur	50
5	Energie Interne et Premier Principe	55
5.1	L'expérience de Joule	55
5.2	Premier principe de la thermodynamique	57
5.2.1	Transformations infinitésimales	58
5.3	Fonction d'état	58
5.4	Origine microscopique de l'énergie interne d'un système	58
5.4.1	Energie interne d'un solide	60
5.4.2	Energie interne d'un liquide	60
5.4.3	Energie interne du gaz parfait	60
5.5	Systèmes thermodynamiques	61
5.6	Transformation isochore	61
5.6.1	Capacité calorifique à volume constant	62
5.7	Transformation isobare	62
5.7.1	Capacité calorifique à pression constante	63
5.8	Transformation adiabatique	64
5.8.1	Equation d'une adiabatique du gaz parfait	64
5.8.2	Travail d'une adiabatique	66
5.8.3	Comparaison de transformations adiabatique et isotherme	66
5.9	Rapport C_p/C_v - Expérience de Clément-Désormes	67
5.9.1	Rapport C_p/C_v - Expérience de Rüchardt	68
5.9.2	Différence $C_p - C_v$	69
5.9.3	Expression de la quantité de chaleur élémentaire	71
5.9.4	Expression des différents coefficients thermodynamiques	71
5.9.5	Retour au premier principe	73
5.10	Détente de gaz	73
5.10.1	Détente de Joule et Gay Lussac d'un gaz parfait	73
5.10.2	Détente de Joule et Gay Lussac d'un gaz réel	74
5.10.3	Détente de Joule-Thomson	75

6	Entropie et Second principe	81
6.1	Evolution d'un système macroscopique	81
6.1.1	Détente de Joule-Gay Lussac	81
6.2	Le second principe de la thermodynamique	82
6.2.1	Enoncé du second principe.	82
6.2.2	Conséquence du second principe.	83
6.2.3	Quelques énoncés historiques	84
6.3	Calcul de la différence d'entropie entre deux états	85
6.3.1	Transformation réversible	85
6.3.2	Transformation irréversible	85
6.3.3	Détente isotherme réversible.	86
6.3.4	Détente isotherme irréversible	86
6.3.5	Refroidissement isobare réversible	87
6.3.6	Refroidissement isobare irréversible	87
6.4	Evolution d'une transformation.	88
6.5	Pression et température thermodynamiques	90
6.5.1	L'identité thermodynamique	90
6.5.2	Pression et température thermodynamiques	90
6.5.3	Moteur perpétuel de première espèce	90
6.5.4	Moteur perpétuel de seconde espèce	91
6.5.5	Principe de Carnot	91
6.6	Cycle de Carnot	92
7	Interprétation statistique de l'entropie.	97
7.1	Origine microscopique de l'entropie	97
7.1.1	Macro-état et micro-état. Détente de Joule-Gay Lussac	97
7.1.2	Généralisation à N molécules	98
7.1.3	Définition statistique de l'entropie	98
7.2	microétats et macroétats	100
7.3	Spectre d'énergie	100
7.4	Nombrement des complexions.	101
7.5	Entropie de Gibbs	102
8	Energie Libre, Enthalpie Libre et Troisième Principe	103
8.1	Système couplé à un thermostat à volume constant	103
8.1.1	Energie libre	103
8.1.2	Théorème du travail isotherme	104
8.1.3	Energie utilisable	105
8.2	Système couplé à un thermostat à pression constante	105
8.2.1	Enthalpie libre utilisable	106
8.3	Différentielles des fonctions thermodynamiques	107
8.3.1	L'énergie interne	107
8.3.2	L'énergie libre	107
8.3.3	L'enthalpie	108
8.3.4	L'enthalpie libre	108
8.3.5	Relations de Gibbs-Helmholtz	108
8.4	Relations de Maxwell	109
8.4.1	Relation de Maxwell	109
8.4.2	Expression de l et h	110
8.5	Troisième principe de la thermodynamique	110
8.6	Potentiel chimique	111
8.6.1	Energie interne	111
8.6.2	Enthalpie Libre	112
8.6.3	Interprétation physique de μ	112
8.6.4	Relation de Gibbs-Duhem	113

8.6.5	Potentiel chimique du gaz parfait	114
8.6.6	Potentiel chimique d'un mélange idéal	114
8.6.7	Potentiel chimique d'une phase condensée	115
8.6.8	Energie libre et Enthalpie	115
9	Fluctuation autour de l'équilibre	117
9.1	Relation entre l'évolution d'un corps et la variation d'entropie du système.	117
9.2	Fluctuations autour de l'équilibre.	119
9.2.1	Origine des fluctuations.	119
9.2.2	Fluctuation de l'entropie totale.	120
9.2.3	Probabilité de fluctuation d'entropie totale.	120
9.2.4	Fluctuations de volume et de température d'un corps.	121
9.2.5	Fluctuations de pression et d'entropie d'un corps.	122
9.2.6	Fluctuations du nombre de molécules d'un corps.	123
10	Les machines thermiques	125
10.1	Les moteurs thermiques	125
10.1.1	Le moteur à explosion	125
10.1.2	Le moteur à combustion interne	127
10.1.3	Moteur à combustion externe	129
10.2	Réfrigérateur	131
10.3	Pompe à chaleur	132
11	Phénomènes de diffusion	137
11.1	Théorie générale	137
11.1.1	Equilibre stationnaire	137
11.1.2	Equilibre local	137
11.1.3	Equation de bilan global	138
11.1.4	Equation de bilan local	139
11.2	Diffusion de particules	140
11.2.1	Equation du bilan local de particules	140
11.2.2	Loi de Fick	141
11.2.3	Equation de la diffusion de particules	141
11.3	Diffusion de la chaleur	142
11.3.1	Loi de Fourier	142
11.3.2	Equation de la chaleur	142
11.3.3	Production d'entropie par diffusion thermique	143
11.3.4	Diffusion par conduction unidimensionnelle	144
11.4	Irréversibilité des équations de diffusion	145

Chapitre 1

Nécessité de la thermodynamique

Afin d'étudier les propriétés fondamentales de la matière, une approche mécaniste consiste à découper l'échantillon en ces parties les plus petites possibles, puis d'étudier les interactions entre deux de ces atomes et enfin à l'aide d'un principe fondamental de calculer l'évolution de chaque atome. Nous allons constater que cette approche est vouée à l'échec et en déduire la nécessité de la thermodynamique pour étudier la matière macroscopique.

1.1 Les constituants de la matière

Une question fondamentale concernant la matière concerne sa nature propre. Au niveau microscopique, la matière est elle continue ou bien discrète. Formulée autrement, considérons un morceau de matière quelconque. Est-il possible de le couper en deux indéfiniment ou bien existe-t-il une limite au delà de laquelle la matière devient insécable. Au début du XX^{ème} siècle, Jean Perrin a montré expérimentalement le principe suivant :

Principe : La matière est exclusivement constituée d'atomes.

Depuis on a découvert qu'il existe 102 atomes naturels différents. Ils sont tous constitués d'un noyau, chargés positivement, et d'électrons, chargés négativement, gravitant autour du noyau. Le noyau est constitué de protons chargés positivement et de neutrons électriquement neutre. Un atome est toujours constitué d'un nombre égal de protons et d'électrons, assurant ainsi la neutralité électrique. Ce nombre donne l'espèce chimique de l'atome (fig.1.1). Le plus petit atome est l'hydrogène ; il est constitué d'un proton central et d'un électron périphérique. Le second est l'hélium dont le coeur est constitué de deux protons et deux neutrons ; deux électrons gravitent autour de ce coeur. Le plus gros atome naturel est le nobelium qui compte 102 protons et électrons. Les atomes comportant plus de protons (et donc d'électrons) n'existent pas dans la nature, mais certains peuvent cependant être créés en laboratoire.

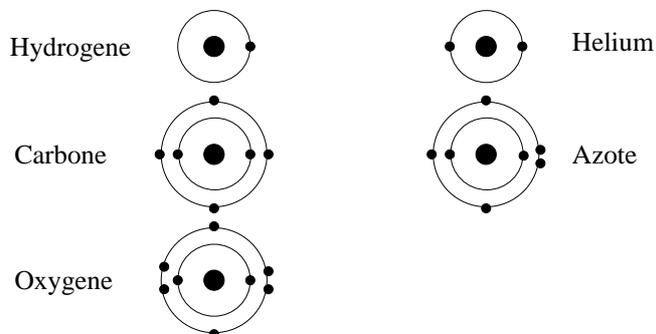


Figure 1.1: Représentation planétaire des atomes les plus répandus.

Le nombre de neutrons est toujours voisin du nombre de protons. Ils caractérisent l'isotope de l'atome donné. Par exemple le carbone (6 protons et 6 électrons) apparaît principalement sous la forme de l'isotope 12 (6 protons + 6 neutrons forment le noyau) et est noté C_6^{12} , sous la forme C_6^{13} (6 protons + 7 neutrons) et sous la forme C_6^{14} (fig. 1.2). Ces isotopes n'ont pas tous la même stabilité.

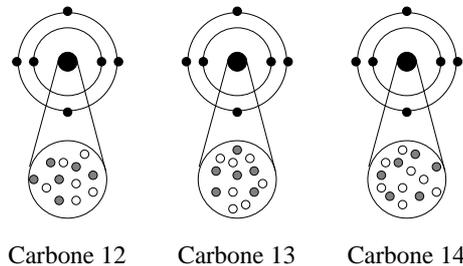


Figure 1.2: Représentation symbolique de différents isotopes de l'atome de carbone.

Les gaz rares (fig.1.3) tels que l'hélium (2 électrons), le néon (10 électrons), l'argon (18 électrons), le krypton (36 électrons), le xénon (54 électrons) apparaissent sous forme monoatomique.

Pour ces atomes, la couche des électrons périphériques est remplie et il ne peuvent pas former de liaisons chimiques avec d'autres atomes.

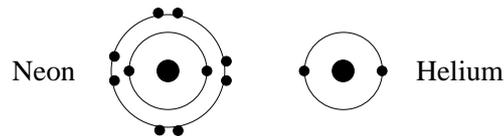


Figure 1.3: Représentation planétaire des atomes des deux gaz rares les plus légers :

Des atomes peuvent aussi se combiner entre eux selon certaines règles et apparaître sous forme moléculaire. Une molécule est un ensemble d'atomes solidement reliés entre eux par des liaisons chimiques covalentes. Ce sont des liaisons dans lesquelles sont mis en commun des électrons périphériques des atomes. A température ordinaire, ces liaisons sont incassables spontanément. Seules des réactions chimiques (combustion, ...) peuvent casser ou créer des liaisons chimiques.

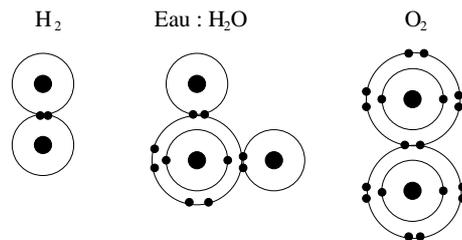


Figure 1.4: Association d'atomes en molécules simples.

Un corps pur est constitué d'un grand ensemble de molécules d'une seule espèce chimique. Ces molécules peuvent apparaître sous forme :

- simples
 - monoatomique : He, Ar, Ne, ...
 - diatomique : O₂, H₂, ...
 - triatomique : H₂O, CO₂, ...
 - composé de plus de trois atomes : NH₃, CH₄, C₆H₆
- complexes :
 - polyéthylène CH₃-(CH₂)_n-CH₃, protéines, ADN, ARN, ...

1.2 Système thermodynamique

 **Définition 1** : On appelle **système thermodynamique**, un ensemble très important de molécules séparé du reste de l'univers par une surface Σ .

Le reste de l'univers constitue le milieu extérieur. Le volume V intérieur à la surface Σ est le volume du système. Le volume et la surface Σ ne sont pas nécessairement indépendants du temps.

1.3 Grandeurs intensives et extensives

Il est important en thermodynamique de faire la différence entre les grandeurs extensives et intensives définies par :

 **Définition 2** : les **grandeurs extensives** dépendent de la taille du système

 **Définition 3** : les **grandeurs intensives** sont définies localement.

La masse est extensive car si on accole deux systèmes identiques la masse totale sera le double de la masse d'un système. Elle n'est pas définie localement. La masse volumique elle est inchangée. C'est une grandeur intensive. Elle est définie en tout point du système.

Considérons un volume V entouré par une surface Σ supposés au repos. Considérons de plus une fonction de l'espace et du temps, $i(x, y, z, t)$ définie partout dans le volume. L'intégrale de i sur le volume V est une fonction I qui ne dépend que du temps :

$$I(t) = \int_V i(x, y, z, t) dV$$

Si une telle relation existe entre i et I alors, $I(t)$ est alors une grandeur extensive et $i(x, y, z, t)$ est une grandeur intensive. On peut noter que les grandeurs extensives dépendent de la taille du système et non pas les grandeurs intensives.

Un exemple de grandeur intensive est la masse volumique ρ en tout point (x, y, z) d'un système au temps t . L'intégrale de cette quantité par le volume du système donne la masse M du système à un instant t :

$$M(t) = \int_V \rho(x, y, z, t) d\tau$$

Beaucoup d'autres relations peuvent être données :

- Le nombre de particule totale dans un système est :

$$N = \int_V n_v dV$$

où n_v est le nombre de particules volumique.

- La charge électrique totale est donnée par :

$$q_e = \int_V \rho_e dV$$

où ρ_e est densité de charge.

- La quantité de mouvement d'un système est :

$$\vec{p} = \int_V \rho \vec{v} dV$$

où \vec{v} est la vitesse en un point du système de masse volumique ρ .

- L'énergie cinétique d'un système est :

$$E_K = \int_V \frac{1}{2} \rho v^2 dV$$

On peut noter que toutes les grandeurs intensives introduites dans les exemples précédents sont définie localement.

1.4 Interaction interatomique

L'interaction entre deux atomes i et j résulte de la somme des interactions électrostatiques entre toutes les charges électriques de l'atome i et celles de l'atome j . Ce type de calcul fait appel à la mécanique quantique et il nécessite de faire de nombreuses approximations pour être mené à terme. Cette approche, assez compliquée, n'a pas sa place dans ce cours.

Dans l'approche classique, les interactions entre les électrons et les protons de deux atomes sont moyennées et l'énergie d'interaction entre deux atomes ne dépend que de la distance et de la nature des deux atomes considérés.

Les interactions entre deux atomes peuvent être de plusieurs natures. Lorsque deux atomes échangent des électrons pour créer une liaison moléculaire, cette liaison est dite covalente. Ce type de liaison est très rigide. Lorsque, en revanche, les atomes ne mettent pas d'électrons en commun, l'interaction est, en général, de type van der Waals. Nous allons étudier succinctement un modèle mécanique d'interaction interatomique qui permet de décrire ces deux types de liaisons.

1.4.1 Interaction covalente

L'interaction covalente entre deux atomes de masses m_1 et m_2 peut être représentée classiquement par un ressort de raideur k et de longueur au repos r_0 , fonction du type des deux atomes reliant les deux masses ponctuelles m_1 et m_2 .

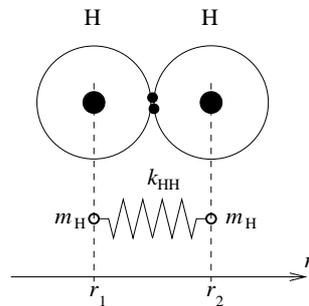


Figure 1.5: Interaction covalente

Envisageons le cas de la molécule de H_2 . Cette molécule est représentée par deux masses ponctuelles m_H reliée par un ressort de raideur k_{HH} de longueur au repos l_{HH} . Les positions des masses est repérée par r_1 et r_2 et la distance entre les atomes est $r = |r_2 - r_1|$. L'énergie cinétique de la molécule est :

$$E_K = \frac{1}{2} m_H (\dot{r}_1^2 + \dot{r}_2^2)$$

et l'énergie potentielle est :

$$E_P = k_{HH} (r_2 - r_1 - l_{HH})^2$$

Le lagrangien du système est alors :

$$\mathcal{L}(r_1, \dot{r}_1, r_2, \dot{r}_2) = E_K - E_P$$

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} m_H (\dot{r}_1^2 + \dot{r}_2^2) - k_{HH} (r_2 - r_1 - l_{HH})^2$$

et les deux équations du mouvement sont données en appliquant la formule de Lagrange :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{r}_i} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial r_i} = 0$$

à chaque degré de liberté du système.

On a alors :

$$\ddot{r}_1 - \frac{2k_{HH}}{m_H}(r_2 - r_1 - l_{HH}) = 0$$

$$\ddot{r}_2 - \frac{2k_{HH}}{m_H}(r_1 - r_2 + l_{HH}) = 0$$

D'où par soustraction :

$$\ddot{r} + \frac{4k_{HH}}{m_H}r = 4\frac{k_{HH}}{m_H}l_{HH}$$

La distance entre les deux atomes de la liaison covalente a donc pour équation horaire :

$$r(t) = l_{HH} + \Delta r \cos\left(\sqrt{\frac{4k_{HH}}{m_H}}t\right)$$

Dans une liaison covalente, les liaisons entre les atomes ne sont pas fixées, mais oscillent de façon harmonique autour d'une valeur moyenne qui constitue la longueur de liaison. Ce type de liaison constitue ce que l'on appelle un degré de liberté interne de la molécule et le nombre de degrés de liberté internes dépend du nombre de liaisons interatomiques dans la molécule.

Une molécule ne peut donc pas être considérée comme un édifice rigide et indéformable. S'il en était ainsi, une molécule diatomique ou triatomique pourrait être simplement considérée comme étant un gros atome. En fait il n'en est rien et les propriétés thermodynamiques diffèrent selon que le système étudié est constitué de molécules mono-, di-, triatomiques ou plus complexes encore.

1.4.2 Interaction de van der Waals

Deux atomes, n'appartenant pas à la même molécule, interagissent sans mettre d'électrons en commun. Ce type d'interaction n'est plus covalente mais de van der Waals. Cette interaction apparaît entre tous les atomes et elle est à beaucoup plus longue portée que l'interaction covalente.

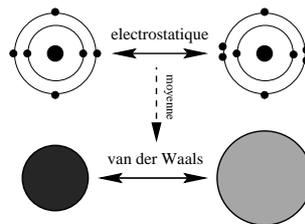


Figure 1.6: Interaction de van der Waals

L'énergie d'interaction est alors assez bien modélisée par un potentiel de van der Waals :

$$E(r_{ij}) = -\frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{C_{ij}}{r_{ij}^{12}}$$

où r_{ij} est la distance séparant les deux atomes i et j : $r_{ij} = |\vec{r}_{ij}| = |\vec{r}_j - \vec{r}_i|$. et les coefficients A_{ij} et C_{ij} , dépendant de la nature chimique des atomes i et j , sont calculés à l'aide de la mécanique quantique. Les coefficients de van der Waals étant connus, il est alors possible de calculer la valeur de l'énergie d'interaction entre deux atomes en fonction de leur distance. L'interaction de van der Waals entre deux atomes de carbone est représentée sur la courbe 1.7.

i	j	A_{ij}	C_{ij}	$r_{eq}(\text{Å})$	$E_{eq}(\text{kcal/mol})$
H	H	2.554	163.032	2.244	0.0100
H	C	48.859	21100.656	3.086	0.0283
H	N	58.451	20715.822	2.986	0.0412
H	O	11.497	853.189	2.301	0.0387
C	C	587.691	1079313.750	3.928	0.0800
C	N	733.890	1154603.000	3.828	0.1166
C	O	211.197	101794.289	3.143	0.1095
N	N	912.713	1225066.500	3.728	0.1700
N	O	253.578	100668.477	3.043	0.1597
O	O	51.568	4432.176	2.358	0.1500

Tableau 1.1: Valeur de coefficients de van der Waals pour différents atomes.

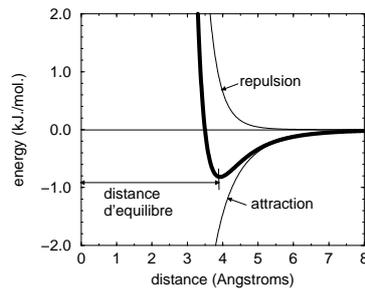


Figure 1.7: Potentiel d'interaction de van der Waals entre deux atomes de carbone.

Le premier terme du potentiel de van der Waals est minimum quand $r_{ij} \rightarrow 0$. Il est toujours croissant donc cette contribution est attractive. Elle traduit l'attraction du noyau de chaque atome par le nuage électronique de l'autre.

Le deuxième terme est minimum quand $r_{ij} \rightarrow \infty$. Cette contribution est décroissante et l'interaction qui lui est associée est donc répulsive. Elle traduit le fait que, lorsque la distance entre les deux atomes devient petite, les nuages d'électrons périphériques se repoussent mutuellement. Quand $r_{ij} \rightarrow 0$, le terme répulsif est prépondérant et il garanti donc que les deux atomes ne s'interpénètrent pas.

Le potentiel étant constitué d'un terme attractif et d'un terme répulsif, la compétition de ces deux termes conduit à la propriété suivante :

 **Propriété 1** : Le potentiel de van der Waals présente un minimum à une distance qui est la position d'équilibre entre les deux atomes.

La position d'équilibre entre deux atomes est donnée par :

$$\frac{dE(r_{eq})}{dr_{ij}} = 0$$

d'où en dérivant l'équation de l'énergie de van der Waals, on obtient :

$$r_{eq} = \left(\frac{2C_{ij}}{A_{ij}} \right)^{\frac{1}{6}} \quad \text{et} \quad E(r_{eq}) = -\frac{A_{ij}^2}{2C_{ij}} < 0$$

1.4.3 Mouvement des atomes dans un système

Supposons, maintenant, que N_{at} atomes, de masses m_i situés à des positions \vec{r}_i repérées par rapport à une origine fixe constituent le système que nous allons étudier. La force de van der Waals que

l'atome j exerce sur l'atome i est donnée par :

$$\vec{F}_{j \rightarrow i} = -\vec{\nabla}_j E(r_{ij})$$

où $\vec{\nabla}_j$ est le laplacien calculé avec l'atome j comme origine :

$$\vec{\nabla}_j = \frac{d}{dr_{ij}} \vec{u}_{ji} \quad \text{avec} \quad \vec{u}_{ji} = \frac{\vec{r}_i - \vec{r}_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

On trouve alors pour la force exercée par l'atome j sur l'atome i :

$$\vec{F}_{j \rightarrow i} = \left(-6 \frac{A_{ij}}{r_{ij}^7} + 12 \frac{C_{ij}}{r_{ij}^{13}} \right) \vec{u}_{ji}$$

La force totale exercée sur l'atome i est la somme des forces appliquées par tous les autres atomes du fluide :

$$\vec{F}_i = \sum_{j \neq i} \vec{F}_{j \rightarrow i}$$

En négligeant les éventuelles interactions covalentes entre les atomes des molécules, le principe fondamental de la dynamique permet alors d'écrire :

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \sum_{j \neq i} \vec{F}_{j \rightarrow i} \neq 0$$

Il n'y a aucune raison, a priori, pour que la force totale appliquée sur un atome quelconque i soit nulle. Il en résulte la propriété suivante :



Propriété 2 : Les atomes sont en mouvement perpétuel dans la matière.

Ce résultat est très important car il est à l'origine de la température d'un système macroscopique.

1.5 Différentes phases

La matière peut apparaître sous différentes phases dont les trois principales sont les phases liquide, solide et gazeuse. Les phases liquide et gazeuse constituent les fluides.

La nature des phases d'un corps pur dépend de deux paramètres qui semblent bien connus dans la vie courante : la pression et la température exercées sur le système. L'origine physique de ces grandeurs sera définie dans le chapitre suivant, mais considérons pour l'instant, l'exemple donné par les différentes phases de l'eau.

A température ambiante ($T \approx 300^\circ\text{K}$) et à pression normale ($P \approx 1 \text{ atm}$) l'eau est liquide. Si on augmente la température du système en gardant la pression à 1 atm, au dessus de 100°C l'eau devient gazeuse. En revanche, si on diminue la température du système en gardant la pression constante, au dessous de 0°C l'eau devient solide. Si maintenant, nous comprimons de l'eau gazeuse en gardant la température constante, celle-ci devient liquide, puis à pression encore supérieure, elle devient solide.

En faisant varier un de ces paramètres que sont la température et la pression, la phase dans laquelle se trouve l'eau est modifiée. Ces phénomènes sont tout à fait généraux pour des corps purs et ne concernent pas seulement l'eau : tous les corps purs, apparaissent sous différentes phases (i.e. solide, liquide, gaz).

Ces notions sont intuitivement bien connues et nous allons donner ici une description microscopique de chacune de ces phases.

Afin d'étudier l'organisation moléculaire des phases, nous rappelons que, en général, la phase solide est la plus dense, la phase gazeuse la moins dense et la phase liquide a une densité intermédiaire (le cas de l'eau est particulier). La distance moyenne entre les molécules proches voisines est donc petite en phase solide, moyenne en phase liquide et grande en phase gazeuse.

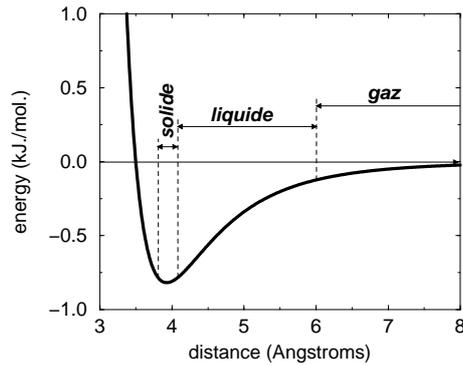


Figure 1.8: Energie potentielle de van der Waals par atome pour les différentes phases.

1.5.1 Phase solide

La phase solide apparaît à basse température ou à haute pression. La compressibilité d'un solide est très faible. Cette phase est la plus dense, la distance moyenne entre les molécules proches voisines est donc petite et elles sont positionnées selon une structure très organisée qui minimise le volume. Dans un corps pur la distance d'équilibre entre les molécules proches voisines est la même et les molécules ont donc tendance à s'organiser en une structure régulière. Une telle structure

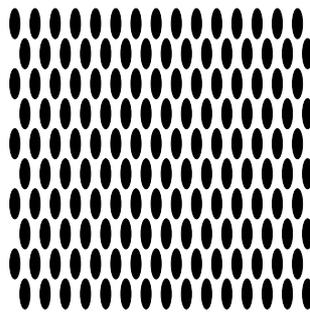


Figure 1.9: Ensemble de molécules représentées symboliquement dans la phase solide.

est un cristal ou réseau cristallin. Il en existe de diverses symétries mais dans presque tous les cas, la distance entre deux atomes proches voisins dans des cristaux non ioniques est la distance d'équilibre de van der Waals.

Une quantité énorme de paires d'atomes des molécules étant positionnés à une distance correspondant à la distance d'équilibre de van der Waals, l'énergie potentielle d'un solide est donc très basse.

Dans un solide, les degrés de liberté de translation et de rotation des molécules sont figés.

1.5.2 Phase gazeuse

La phase gazeuse est celle qui apparaît à la plus haute température ou à faible pression. Les gaz sont très compressibles. Le volume d'un gaz enfermé dans un piston est très sensiblement réduit lors d'une compression même infime. Les molécules sont donc très éloignées les unes des autres. Elles interagissent très peu les unes avec les autres. L'énergie potentielle d'un tel système est donc presque nulle. Les molécules de gaz suivent donc des trajectoires quasi rectilignes et ne sont déviées que très rarement lorsqu'elles passent à proximité d'une autre molécule. Elles continuent cependant à évoluer à vitesse très importante et elles remplissent alors tout l'espace qui est disponible ne modifiant réellement leur trajectoire que lors de chocs sur la paroi du système dans lequel le gaz est enfermé. Cette conception du gaz est celle qui a été introduite par Maxwell à

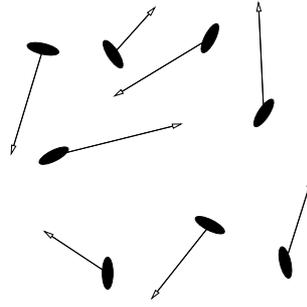


Figure 1.10: Ensemble de molécules représentées symboliquement dans la phase gazeuse.

la fin du XIX^{ème} siècle. Il avait assimilé un gaz à un sac de billes où les molécules sont représentées par des sphères supposées sans interaction entre elles.

Chaque molécule du gaz possède donc trois degrés de liberté de translation. Elle peut, de plus, suivant sa symétrie, posséder plusieurs degrés de rotation et suivant sa composition atomique, plusieurs degrés de liberté interne.

1.5.3 Phase liquide

Nous avons vu que les atomes des molécules s'attiraient mutuellement jusqu'à une distance d'équilibre qui est de l'ordre de grandeur de la taille de ces atomes. La force qui attire ou repousse deux atomes ne dépend que de la distance qui les sépare et pas de la température ni de la pression. A pression normale et à température moyenne, l'eau est liquide. Les molécules sont alors en perpétuel mouvement mais sont encore attirées les une par les autres par l'interaction de van der Waals. Les distances entre deux molécules proches voisines dans un liquide sont de l'ordre du diamètre de van der Waals des atomes qui les composent. Il n'y a cependant pas d'ordre dans un liquide et c'est là la grande différence entre solides et liquides.

Dès qu'une molécule de surface s'éloigne de l'ensemble des autres molécules du liquide, sa vitesse b'est, en générale pas suffisante pour qu'elle s'échappe complètement. Elle est immédiatement attirée vers le liquide par le potentiel de van der Waals de l'ensemble des molécules. Donc bien qu'il y ait beaucoup de vibrations, les liquides restent compacts. Ce fait explique que les liquides

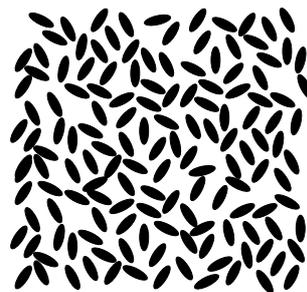


Figure 1.11: Ensemble de molécules représentées symboliquement dans la phase liquide

se répandent dans le fond des récipients qui les contiennent et ne les remplissent pas comme le font les gaz. La phase liquide est une phase intermédiaire entre les phase solide et gazeuse. Dans la phase liquide l'énergie d'un système est d'ordre cinétique et potentielle. ¹

¹Il existe d'autres états particuliers : les états mésomorphes sont des états intermédiaires entre l'état solide et l'état liquide qui ne sont observés que pour certaines longues molécules appelées cristaux liquides. Ces molécules ont la propriété de ne pas présenter de symétrie sphérique. Dans l'état smectique, les molécules ont toutes la même orientation et se placent toutes dans des plans parallèles dans lesquels elles peuvent se déplacer librement. Chaque plan constitue, en quelque sorte, un liquide à deux dimensions. Une molécule d'un système dans un état smectique a donc deux degrés de liberté de translation et n'a aucun degré de liberté de rotation. Dans l'état nématique,

1.6 Necessité de la thermodynamique

Nous supposons que le système constitué de N molécules est sous phase fluide (liquide ou gazeuse). Une approche mécanique de l'étude d'un tel système consiste à donner une position (\vec{r}_i^0) et une vitesse (\vec{v}_i^0) de départ au hasard pour chaque atome et à appliquer le principe fondamental de la dynamique à chaque molécule simultanément :

$$m_i \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2} = \sum_{i \neq j} \vec{F}_{j \rightarrow i} \quad (1.1)$$

Cette équation peut être écrite pour tous les N atomes du système. Cet ensemble de N équations montrent que chaque molécule est soumise au champ de forces créé par toutes les autres molécules.

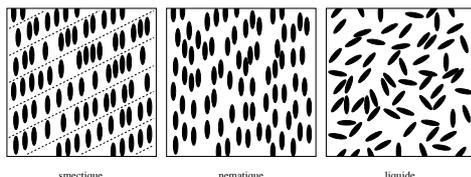
D'un point de vue technique, si la position et la vitesse de tous les atomes sont connus à un instant t donné les N équations ci dessus semblent donner en théorie les trajectoires $\vec{r}_i(t)$ des atomes. Il suffirait maintenant de résoudre d'une façon ou d'une autre cet ensemble d'équations en tenant compte des conditions initiales, à laisser évoluer le système suivant les lois de la mécanique newtonienne suffisamment longtemps et à analyser les résultats de la trajectoire.

Le problème majeur est que ce système d'équation n'est pas soluble analytiquement lorsqu'il contient plus de deux atomes. On peut cependant le résoudre numériquement à l'aide d'ordinateur pour des systèmes composés de quelques centaines voire milliers d'atomes. Cependant, dans un système macroscopique, le nombre d'atomes est de l'ordre du nombre d'Avogadro ($\mathcal{N} = 6.02 \cdot 10^{23}$) et le nombre d'équations du mouvement est donc du même ordre de grandeur !!! Un tel système d'équations n'est absolument pas soluble numériquement ni avec les ordinateurs actuels ni avec ceux à venir. De plus, on peut noter que même si on arrivait à effectuer l'intégration de ces équations, il serait absolument impossible d'utiliser les conditions initiales de positions et de vitesses de chaque particules pour déterminer les solutions générales de l'évolution du système. Ce problème condamne définitivement une approche "mécanique" de l'étude des constituants de la matière macroscopique.

On pourrait alors croire que la complexité d'un système dépend du nombre de ces constituants (atomes ou molécules) et qu'il est impossible de déterminer des lois permettant de décrire le comportement interne d'un système macroscopique comportant quelque centaines d'atomes. En fait, il n'en est rien, et du grand nombre de constituants du système émerge de nouvelles lois, dites lois statistiques. Il est impossible de prédire les propriétés d'un constituant du système, mais il est possible de dénoncer des lois, dites lois statistiques, qui prédisent les comportement moyen des particules. Ces lois ne sont valables que pour des systèmes constitués d'un grand nombre d'éléments et perdent tout leur sens dans le cas de système constitués d'un petit nombre de molécules. C'est de ces lois, qui gouvernent l'évolution d'un système comportant un nombre colossal de constituants, que naissent les grandeurs macroscopiques telles que la température, la pression, l'entropie, l'énergie libre, ... Ces grandeurs n'ont aucun sens pour des systèmes comportant que quelques atomes.

Ce sont ces lois qui sont à la base de la thermodynamique.

les molécules ont toutes la même orientation mais les plans de l'état smectique ont disparu. Une molécule d'un système dans l'état nématique a trois degrés de liberté de translation et aucun degrés de liberté de rotation. Quand l'orientation est aléatoire, les molécules sont dans l'état liquide.



Chapitre 2

Pression et Travail.

Dans ce chapitre, nous allons expliquer, l'origine microscopique de la pression. Cette grandeur joue un rôle central dans la thermodynamique car la pression est le paramètre qui contrôle l'évolution mécanique du système. Dans un premier temps, nous définirons l'origine microscopique de cette grandeur puis nous donnerons sa définition macroscopique.

Les forces extérieures appliquées à un système peuvent effectuer sur ce système un travail que l'on peut calculer avec les lois de la mécanique. Cette quantité est exprimée en fonction de la pression.

2.1 Pression

2.1.1 Loi de l'hydrostatique

Afin d'étudier et de comprendre l'origine physique de la pression nous pouvons étudier le fonctionnement d'une capsule manométrique. La capsule est composée d'une membrane soumise à la pression extérieure, d'un tuyau raccordé à un tube en U. La partie syphon du tube est remplie d'un liquide et la partie entre la membrane et le niveau de l'eau dans le tube est remplie d'air (voir figure). L'extrémité du tube en U est ouverte, donc la pression atmosphérique agit de la même façon sur la membrane et sur la surface de l'eau en contact avec l'air libre. On a alors équilibre des pressions sur la membrane et la partie ouverte du tube. Les niveaux d'eau dans le tube sont à la même hauteur ($\Delta h = 0$).

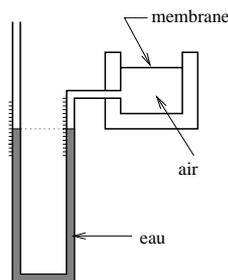


Figure 2.1: Capsule manométrique

On applique maintenant une force extérieure, supplémentaire à la pression, sur la membrane de la capsule. On constate que l'équilibre est modifié ($\Delta h \neq 0$). La force extérieure s'est additionnée à la pression atmosphérique et donc la force appliquée sur la surface de l'eau en contact indirect (par l'air) avec la membrane est supérieure à celle appliquée sur la surface en contact avec l'air libre. Les forces de pression ne s'équilibrent plus.

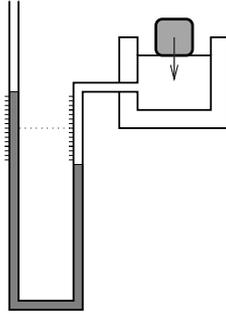


Figure 2.2: Pression exercée sur la membrane d'une capsule manométrique

On va utiliser un tel dispositif pour étudier les propriétés de la pression. Si on immerge une telle capsule dans un liquide (et que, bien entendu, l'extrémité libre du tube en U reste à l'air libre), on constate que la force a les propriétés suivantes :

la force de pression

- croit avec la profondeur d'immersion de la capsule
- est constante lorsque l'on déplace la capsule dans le plan horizontal
- ne dépend pas de l'orientation de la capsule
- est proportionnelle à la surface de la membrane.

Propriété 3 :

Choisissons maintenant, au hasard, un point M de la surface de la membrane, un élément de surface $d\Sigma$ centré sur M , et un vecteur unitaire en M , \vec{n} , perpendiculaire à la surface $d\Sigma$ orientée de l'intérieur (ici le fluide) vers l'extérieur (ici la capsule) du fluide. Le remarque 3 nous permet d'écrire que la force imprimée sur la membrane est toujours perpendiculaire à celle-ci donc selon \vec{n} . De plus, elle est proportionnelle à $d\Sigma$ (remarque 4) et le coefficient de proportionnalité est indépendant de x et y et ne dépend que de z . Nous pouvons donc écrire :

$$d\vec{f} = P(z) d\Sigma \vec{n}$$

La fonction $P = P(z)$ introduite est la pression. Elle a les propriétés suivantes :

La pression

- est un scalaire
- est positif
- est défini en tout point de l'espace
- dépend de la nature du fluide
- ne dépend pas du manomètre

Propriété 4 :

D'après la relation précédente, la pression s'exprime en newtons par mètres carrés. L'unité officielle de la pression, en MKSA, est le pascal (Pa) qui équivaut à une force de 1 Newton appliquée sur une surface de 1 mètre carré.

2.1.2 Expérience de Torricelli

En 1644, l'assistant de Galilée, Evangélista Torricelli (1608-1647) remplit de mercure un tube long de 130 cm puis il le renversa sur une cuve, elle aussi, remplie de mercure. Il observa que le niveau du mercure contenu dans le tube descendait toujours jusqu'à une hauteur de 760 mm au-dessus du niveau du mercure de la cuve créant ainsi ce qu'il interpréta comme un vide dans la partie supérieure du tube (en fait cette partie est remplie de mercure à l'état gazeux à faible pression). Il observa le même phénomène quel que soit la forme, la longueur ou l'inclinaison du tube, le niveau du mercure se stabilisait toujours à 760 mm au-dessus du niveau de la cuve. Il a alors introduit une échelle de mesure de la pression en millimètre de mercure (mm Hg) dans laquelle la pression atmosphérique est égale à 760 mmHg.

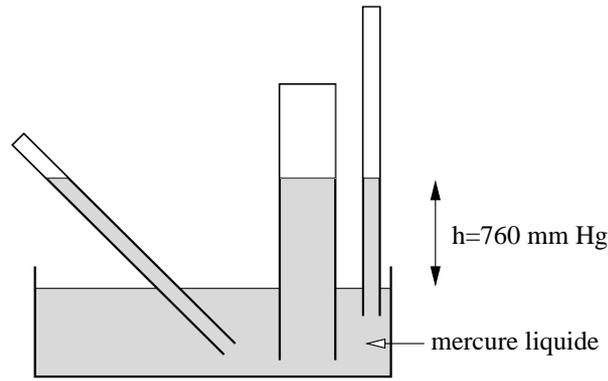


Figure 2.3: Expérience de mesure de la pression atmosphérique par Torricelli.

La valeur de la pression atmosphérique en Pascal peut alors être déterminée. Le bilan des

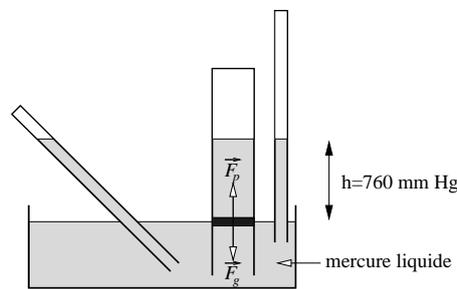


Figure 2.4: Aspect mécanique de l'expérience de Torricelli

forces qui s'appliquent sur le petit élément de volume en sombre sur la figure 2.4 fait intervenir deux forces.

- La force de pesanteur :

$$F_g = |\vec{F}_g| = Mg$$

avec M et la masse de mercure située au dessus de l'élément considéré. Cette quantité est : $M = \rho_{\text{Hg}} h \Sigma$, où ρ_{Hg} est la masse volumique du mercure ($\rho_{\text{Hg}} = 13.6 \text{ kg.m}^3$), h la hauteur de mercure dans la colonne ($h = 0.760 \text{ m}$) et Σ la section de la colonne dans le plan de l'interface mercure air.

- La force de pression :

$$F_p = |\vec{F}_p| = P_{\text{ext}} \Sigma$$

avec P_{ext} est la pression extérieure qui s'applique sur le système. Ici, il s'agit de la pression atmosphérique P_{atm} .

Etant donné que la partie supérieure des capillaires est vide de matière, elle n'exerce aucune pression sur l'élément considéré.

La condition d'équilibre de l'élément considéré donne :

$$\rho_{\text{Hg}} h \Sigma g = P_{\text{atm}} \Sigma$$

Cette équation peut se simplifier par Σ , ce qui explique que la section du capillaire utilisé pour mesurer la pression atmosphérique ne joue aucun rôle dans le résultat :

$$P_{\text{atm}} = \rho_{\text{Hg}} h g = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Ces forces résultantes de la pression atmosphérique peuvent être très intenses : l'air atmosphérique exerce une force de 10 N par cm^2 (10 N = 1kg).

Lors de son expérience, Torricelli a utilisé du mercure qui a une densité assez importante en phase liquide, ce qui implique que la hauteur de liquide dans le capillaire n'est pas très importante. Si le liquide utilisé dans le capillaire n'est pas du mercure mais un liquide de masse volumique ρ , la hauteur de ce liquide dans le tube est donnée par :

$$h = \frac{P_{\text{atm}}}{\rho g}$$

Pour de l'eau, la hauteur de liquide dans le tube donne : $h_{\text{eau}} = 10.3$ mètres (!).

Il existe d'autres unités plus ou moins utilisées pour la exprimer la pression notamment le bar et l'atmosphère. Ces unités sont toutes reliées entre elle par les relations suivantes :

$$760 \text{ mmHg} = 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$$

$$1 \text{ atm} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} (\approx 1 \text{ bar})$$

2.1.3 Origine microscopique de la pression

La pression exercée par un fluide sur une surface est liée au mouvement microscopiques des molécules qui composent le fluide (plus exactement au chocs des molécules sur la surface). Nous allons calculer la pression exercée par le fluide de la façon suivante. Nous allons

- calculer la variation de quantité de mouvement d'une paroi pendant la collision d'une molécule ayant une vitesse \vec{v}_0
- en déduire la force exercée par la particule sur la paroi lors de la collision.
- considérer les différentes orientations possibles des vitesses \vec{v}_0
- effectuer une moyenne sur ces vitesses pour un grand nombre de molécules.

Calcul de $\Delta\vec{p}_p$. Nous allons dans un premier temps, calculer la variation de quantité de mouvement d'une paroi $\Delta\vec{p}_p$ lors du choc d'une molécule. Nous considérons dans ce qui suit que les particules ont une énergie cinétique plus importante que leur énergie potentielle d'interaction, ce qui revient à supposer que nous sommes en présence d'un gaz. Considérons une particule entrant en collision élastique ¹ avec une surface supposée immobile. Nous notons \vec{v} et \vec{v}' la vitesse avant et après le choc. Comme son énergie potentielle est négligeable et que son énergie totale est conservée alors son énergie cinétique est conservée et on a :

$$E_{\text{cin}} = E'_{\text{cin}} \Rightarrow |\vec{v}| = |\vec{v}'|$$

On peut écrire :

$$\vec{v} = v_x \vec{i} + v_y \vec{j}$$

La composante selon y étant conservée, on a :

$$\vec{v}' = -v_x \vec{i} + v_y \vec{j}$$

On peut alors calculer les quantités de mouvement de la particule \vec{p} et \vec{p}' avant et après le choc :

$$\begin{aligned} \vec{p} &= m(v_x \vec{i} + v_y \vec{j}) \\ \vec{p}' &= m(-v_x \vec{i} + v_y \vec{j}) \end{aligned}$$

d'où la différence des quantités de mouvement de la particule entre les états après et avant le choc :

$$\Delta\vec{p} = \vec{p}' - \vec{p} = -2mv_x \vec{i}$$

D'après la loi de la conservation de la quantité de mouvement la paroi a acquis une quantité de mouvement :

$$\Delta\vec{p}_p = -\Delta(m\vec{v}) = 2mv_x \vec{i}$$

¹ce qui signifie que son énergie totale est donc conservée

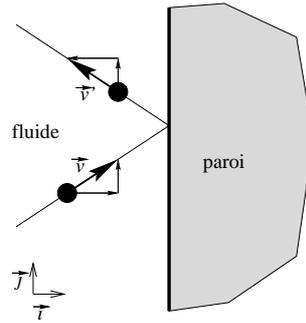


Figure 2.5: Origine microscopique de la pression

Calcul de $d\vec{f}_c$. Nous calculons maintenant la force exercée par la particule sur la paroi $d\vec{f}_c$. D'après le principe fondamental de la dynamique, on a :

$$\vec{f}_{m \rightarrow \text{paroi}} = \frac{\Delta \vec{p}_p}{\Delta t} = -\frac{\Delta m \vec{v}}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{\Delta t} \vec{i}$$

Cette force est bien dirigée vers la paroi.

Comme la pression est une grandeur macroscopique, nous ne devons pas étudier la contribution du choc d'une seule particule mais celles d'un grand ensemble de particules.

Supposons que la fréquence de collisions moyenne (i.e. le nombre de chocs moyen par secondes sur la surface $d\Sigma$) de la paroi soit ν_c . La différence de quantité de mouvement de la surface par seconde est donc

$$\frac{\Delta \vec{p}}{\Delta t} = -\nu_c \Delta(m\vec{v})$$

Cette quantité est la force, notée $d\vec{f}_c$, exercée sur $d\Sigma$ par l'ensemble des molécules :

$$d\vec{f}_c = -\nu_c \Delta(m\vec{v})$$

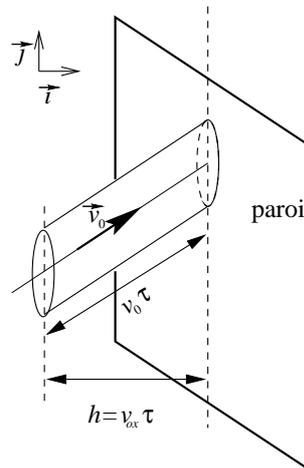


Figure 2.6: Pression sur une paroi.

Calcul de $\nu_c(\vec{v}_0)$. Pour continuer, il nous faut maintenant évaluer ν_c . Nous allons dans un premier temps considérer, pour cela, uniquement les molécules qui frappent la paroi en $d\vec{\Sigma}$ et qui ont une vitesse \vec{v}_0 . Nous étendrons ensuite le calcul à toutes les vitesses possibles.

Leur fréquence moyenne de collision est notée $\nu_c(\vec{v}_0)$ et leur densité moléculaire (i.e. le nombre moyen de molécules qui ont une vitesse \vec{v}_0 par unité de surface) est $N(\vec{v}_0)$. Le nombre de ces molécules qui frappent la paroi entre les temps t et $t + \tau$ est le nombre de molécules localisée dans le cylindre oblique s'appuyant sur $d\Sigma$ et ayant pour longueur $v_{0x}\tau$. On a :

$$n_{\text{coll}} = N(\vec{v}_0) dV_{\text{cyl}}$$

La hauteur du cylindre oblique est $h = v_{0x}\tau$ et son volume est

$$dV_{\text{cyl}} = v_{0x} \tau d\Sigma$$

Ce qui nous donne pour le nombre de molécules frappant la paroi par secondes qui est le rapport de cette quantité sur τ :

$$\nu(v_0) = \frac{n_{\text{coll}}}{\tau} = N(v_0)v_{0x} d\Sigma$$

La contribution des particules de vitesse v_0 à df_c est :

$$d\vec{f}_{v_0} = -\nu_0(\vec{v}_0)\Delta(m\vec{v}_0) = 2N(\vec{v}_0)mv_{0x}^2 d\Sigma \vec{i}$$

La contribution de ces molécules à la pression exercée par le fluide sur la paroi est :

$$P_{v_0} = \frac{df_c(v_0)}{d\Sigma} = 2N(\vec{v}_0)mv_{0x}^2$$

Enfin pour obtenir la pression exercée par l'ensemble des molécules sur la paroi, on effectue une demi somme de P_{v_0} pour ne prendre en compte que les molécules dont le vecteur vitesse est dirigé vers la paroi et ne pas tenir compte de celle qui s'en éloignent :

$$P = \sum_v N(\vec{v})mv_x^2$$

Dans un gaz à l'équilibre isotrope, le nombre de molécules qui ont une vitesse \vec{v} ne dépend pas de l'orientation mais uniquement du module de \vec{v} . On a donc $N(\vec{v}_1) = N(\vec{v}_2) = N(\vec{v}_3) = N(-\vec{v}_1)$ si $v_1 = v_2 = v_3$. Ce fait implique que l'orientation de la membrane de la capsule manométrique dans le fluide est indifférente. En particulier, on a $\sum_v N(v)mv_x^2 = \sum_v N(v)mv_y^2 = \sum_v N(v)mv_z^2$. Ce donne finalement pour la pression :

$$P = \frac{1}{3} \sum_v N(v)m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

que l'on peut exprimé en fonction de densité particulaire totale $\bar{N} \equiv N/V$ et de la vitesse quadratique moyenne (la moyenne des carrés des vitesses) des particules $\overline{v^2} = \frac{1}{N} \sum_v N(v)v^2$.

$$P = \frac{1}{3} \bar{N} m \overline{v^2}$$

Nous constatons que la pression est donc proportionnelle à la densité du fluide (plus il y a de particule, plus il y a de chocs), à la masse des particules et à la vitesse quadratique moyenne (plus les particules sont massives ou rapide, plus de quantité de mouvement communiquées à la paroi est importante).

Il ressort clairement de la démonstration qui précède que la pression est due aux chocs des particules sur les parois et que les forces pressantes sont dues aux différences de quantités de mouvement par unité de temps des particules avant et après les chocs. L'effet macroscopique de la pression est lié à l'effet cumulé de toutes les particules. Un ordre de grandeur significatif est celui de particules dans l'air : il se produit environ 10^{15} chocs par secondes sur une surface de 1 mm^2 !.

Les pressions extrêmes atteintes à ce jour sont de lors de $10^{-9} \text{ mm Hg} \approx 10^{-12} \text{ bars}$ par des pompes secondaires dans des dispositifs expérimentaux et de 10^{11} Pa sur des enclumes-diamant de 1 mm^2 . Dans les profondeurs de la fosse des Mariannes (-11 000 m) la pression est évaluée à $1.1 \cdot 10^8 \text{ Pa}$ et au centre de la Terre à $4 \cdot 10^{11} \text{ Pa}$.

2.1.4 Système hors équilibre mécanique

Supposons que N molécules de gaz sont contenues dans un chambre fermée par un piston mobile. L'extérieur de l'enceinte est en contact avec un gaz dont la pression est définie par :

$$P_{\text{ext}} = \frac{1}{3} \overline{N} m \overline{v^2}$$

Les molécules du fluide extérieur entrent en collision de façon permanente avec le piston de la

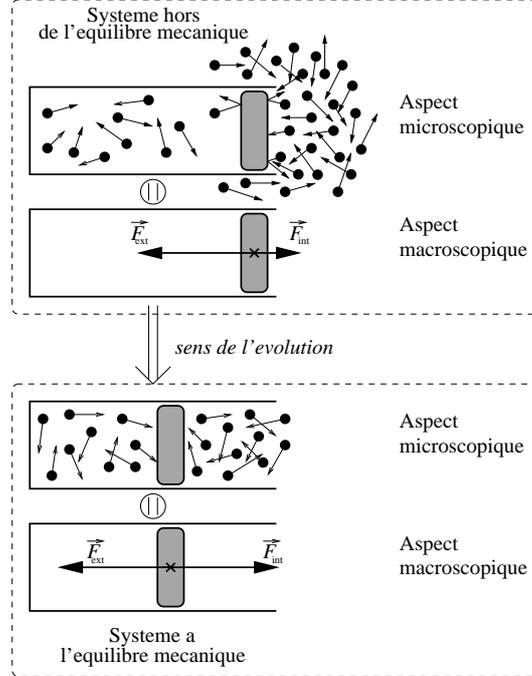


Figure 2.7: Evolution d'un système vers l'équilibre mécanique

chambre sur lequel s'applique une force dirigée de l'extérieur vers l'intérieur :

$$\vec{F}_{\text{ext}} = -P_{\text{ext}} \vec{\Sigma}$$

où $\vec{\Sigma}$ est le vecteur surface du piston orienté vers l'extérieur. L'ensemble des molécules extérieures au piston est en nombre très supérieur à celui des molécules à l'intérieur de l'enceinte. De plus le volume qui les contient est aussi très grand donc on peut supposer que la densité moyenne de particules dans l'air \overline{N} , est constante quel que soit la position du piston. Le système extérieur constitue un manostat et sa pression est constante. La force appliquée par les molécules de l'air sur le piston est donc constante.

D'autre part, à l'intérieur de l'enceinte règne la pression :

$$P_{\text{int}} = \frac{1}{3} \overline{N}' m \overline{v^2}$$

avec $\overline{N}' = N/V$ où V est le volume intérieur de l'enceinte. Ces molécules entrent aussi en collision avec le piston. Celui ci ressent une force \vec{F}_{int} de direction opposée à \vec{F}_{ext} .

Si nous supposons que les particules à l'intérieur du piston sont de même nature et ont même vitesse moyenne que les particules à l'extérieur, la force totale appliquée sur le piston est alors donnée par :

$$\begin{aligned} \vec{F} &= -\frac{1}{3} (\overline{N} - \overline{N}') m \overline{v^2} \vec{\Sigma} \\ &= -\frac{1}{3} (\overline{N} - \frac{N}{V}) m \overline{v^2} \vec{\Sigma} \end{aligned}$$

Si à l'origine, le gaz à l'intérieur de l'enceinte est dilué, alors $\bar{N} > \bar{N}'$ et la force entraîne le piston de sorte à comprimer le gaz. A mesure que le gaz est comprimé, le nombre de collisions se produisant par seconde sur la face interne du piston augmente. La force totale diminue donc. Lorsque la densité à l'intérieur du piston égale celle à l'extérieur, la somme des forces appliquées sur le piston est nulle et le système est à l'équilibre mécanique.

D'un point de vue macroscopique, la condition d'équilibre mécanique s'écrit : $\vec{F} = 0 \Rightarrow F_{\text{ext}} = F_{\text{int}}$ soit en divisant les deux membres par Σ , on a :

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{int}}$$

2.2 Expression du travail élémentaire

2.2.1 Origine microscopique du travail

Considérons un gaz dans une enceinte fermée par un piston. Pendant le processus étudié, le piston recule avec une vitesse \vec{u} sous l'effet de la pression du gaz, c'est à dire sous l'effet de multiples collisions des molécules de gaz sur la paroi du piston. Considérons maintenant la collision d'une molécule avec le piston.

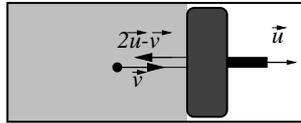


Figure 2.8: Origine microscopique du travail.

Dans le référentiel du piston, la molécule a une vitesse incidente v^* et d'après le théorème de la conservation de la quantité de mouvement, une vitesse $-v^*$ après l'impact.

Dans le référentiel du laboratoire, la molécule a donc une vitesse initiale $v = v^* + u$ et une vitesse finale $v' = -v^* + u$.

Comme $v^* = v - u$, on a $v' = 2u - v$.

La différence d'énergie cinétique de la particule avant et après le choc s'écrit :

$$\Delta E_K = \frac{1}{2}m[(2u - v)^2 - v^2] \approx -2muv$$

Si le piston est mobile, la quantité ΔE_K est négative Elle montre que la particule a perdu de l'énergie pendant le choc. Afin d'évaluer la différence d'énergie totale perdu par le gaz, nous rappelons que le nombre de chocs moyen par seconde sur la surface $d\Sigma$ du piston est donné par :

$$\nu(v) = n(v)v d\Sigma$$

et le nombre de chocs moyen pendant dt est alors :

$$\nu dt$$

La perte d'énergie cinétique pour le gaz est alors :

$$dE_{\text{gaz}} = -2mnuv^2 d\Sigma dt$$

D'autre part, nous avons montré que la pression pouvait être écrite sous la forme :

$$P = 2mnv^2$$

La différence d'énergie cinétique peut alors être écrite :

$$dE_{\text{gaz}} = -P d\Sigma u dt$$

où $dl = u dt$ et la longueur de la course du piston pendant dt et $d\Sigma dl$ est l'élément de volume dV cédé par le piston pendant dt . On a donc :

$$dE_{\text{gaz}} = -P dV$$

2.2.2 Travail élémentaire des forces de pression

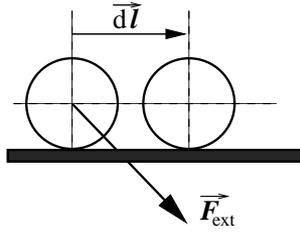


Figure 2.9: Travail d'une force.

Le travail élémentaire d'une force \vec{F}_{ext} appliquée à un système et se déplaçant de $d\vec{l}$ est

 **Définition 4** : Travail élémentaire : $\delta W = \vec{F}_{\text{ext}} d\vec{l}$

Cette équation est la forme la plus générale pour exprimer le travail d'une force. Elle implique la propriété suivante :



Propriété 5 : **Seule la contribution de la force colinéaire au déplacement développe du travail**

Ce qui peut s'écrire :

$$\delta W = F_{\text{ext}}^{\parallel} dl$$

où $F_{\text{ext}}^{\parallel}$ est la projection de F_{ext} sur $d\vec{l}$.

Dans le cas des forces de pression extérieure appliquée à un système thermodynamique, on a, par définition de la pression,

$$F_{\text{ext}} = P_{\text{ext}} \Sigma'$$

où Σ' est la surface oblique du piston. De plus, on peut écrire

$$F_{\text{ext}}^{\parallel} = F_{\text{ext}} \cos \theta$$

$$\Sigma = \Sigma' \cos \theta$$

où Σ est la surface coupée par le déplacement et on a alors simplement :

$$F_{\text{ext}}^{\parallel} = P_{\text{ext}} \Sigma$$

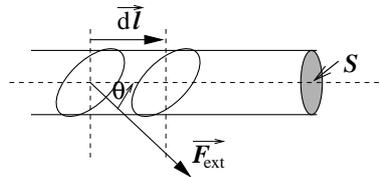


Figure 2.10: Travail d'une force de pression.

On a donc comme expression pour le travail des forces extérieures de pression :

$$\delta W = P_{\text{ext}} \Sigma dl$$

Or $\Sigma dl = \Sigma' \cos \theta dl$ est la variation de volume élémentaire dV du système. Le travail étant fourni par le système à l'extérieur, il est noté :

$$\delta W \uparrow_{\text{syst}}^{\text{ext}} = P_{\text{ext}} dV$$

Donc le travail élémentaire reçu par le système est :

$$\boxed{\delta W = -P_{\text{ext}}dV}$$

L'introduction du signe - dans la formule du travail reçu par le système garanti que celui-ci soit compté positivement si $dV < 0$.

On voit dans cette formule pourquoi le travail n'est pas une fonction d'état. En effet calculons le travail échangé lors d'une transformation faisant passer le système d'un état initial i caractérisé par la pression P_i , le volume V_i et la température T_i et l'état final f caractérisé par la pression P_f , le volume V_f et la température T_f . Nous voyons que la donnée de ces paramètres est insuffisante pour calculer W car nous pouvons toujours écrire :

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV$$

si nous ne savons pas comment P_{ext} varie avec V ou l'inverse, l'intégrale ci-dessus n'est pas calculable. Pour pouvoir intégrer le travail il faut connaître : $P_{\text{ext}} = P_{\text{ext}}(V)$, c'est à dire comment la pression varie pendant la transformation, et écrire :

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}}(V) dV$$



Propriété 6 : Le travail reçu par un système ne dépend pas uniquement des états initial et final. Il dépend aussi du chemin suivi.

Chapitre 3

Température et Chaleur

Dans ce chapitre, nous allons expliquer, l'origine microscopique d'une autre grandeur macroscopique qui semble bien connue dans la vie courante : la température. Tout comme la pression, cette grandeur joue un rôle central dans la thermodynamique car la température est le paramètre qui contrôle l'évolution thermique du système

Dans un premier temps, nous définirons l'origine microscopique de cette grandeur puis nous donnerons sa définition macroscopique. Nous verrons ensuite que ces deux quantités caractérisent complètement l'état d'un système thermodynamique monophasé et qu'avec le volume elles peuvent toujours être reliées par une équation, dite équation d'état du système.

Nous verrons ensuite comment la chaleur transférée à un système peut être écrite en fonction des variations de température au sein du système.

3.1 La température.

3.1.1 Les thermomètres

La température est notion physique certainement plus ancienne que la pression. Elle a cependant échappé à une quantification rationnelle pendant très longtemps : la notion de chaud et de froid sont des notions subjectives. Depuis la Grèce antique, les hommes ont essayé de mettre au point des dispositifs permettant de mesurer des degrés de chaud ou des degrés de froid. Lorsque l'on

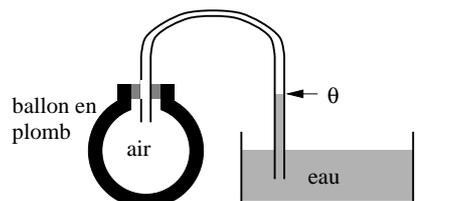


Figure 3.1: Dispositif de mesure de température de la Grèce Antique.

approchait le dispositif de la figure d'un corps froid, on observait que le niveau de l'eau montait dans le tube et inversement lorsque l'on approchait le ballon d'un corps chaud, le niveau du liquide baissait. Ce dispositif permettait de comparer des températures avec le même appareil. Les mesures n'étaient pas absolues. Les hauteurs ou les différences de hauteurs du liquide obtenues pour une différence entre deux températures données dépendaient du liquide, du tube et de la forme et de la constitution du ballon. Chaque dispositif avait sa propre échelle de température ce qui rendait les comparaisons peu pratiques. L'étude scientifique de la température a réellement commencé avec

l'invention du thermomètre par Galilée. Nous définirons ce terme de thermomètre.

3.1.2 Les échelles de température

Pendant le XVII^{ème} siècle, de nombreux thermomètres ont été mis au point afin de pouvoir mesurer la température de façon absolue i.e., d'obtenir un nombre indépendant du dispositif utilisé caractérisant une température. Après avoir utilisé les thermomètres à liquide ou à alcool, l'usage du thermomètre à mercure, plus précis, s'est généralisé. La température est alors repérée par une graduation linéaire sur une colonne de mercure et on a une relation linéaire entre la hauteur de mercure et la température. Cependant chaque thermomètre était encore indépendant car le zéro n'était pas toujours placé au même endroit, et de plus la différence de la hauteur de mercure, dépendant de la section du capillaire, ne correspondait pas toujours à la même différence de température. Il fallut calibrer les thermomètres à l'aide de deux points fixes.

Daniel Fahrenheit (1686-1736) utilise comme première référence le point de fusion de la glace en eau, sous pression atmosphérique, qu'il fixe arbitrairement à 32°F et comme second point de référence, la température du corps humain (!) qu'il fixe (!) égale à 96°F. Cette échelle est celle qui est encore en vigueur, pour mesurer les température dans la vie quotidienne dans les pays anglo-saxons.

Beaucoup d'autres échelles ont été proposée et utilisées. Des points tels que la température de fusion du beurre (!) ont par exemple été utilisés pour calibrer certaines échelles de température.

Au XVIII^{ème} siècle, René Réaumur (1683-1757) utilise comme références d'une part, le point de fusion de l'eau ($T = 0^\circ\text{R}$) et d'autre part le point d'ébullition de l'eau ($T = 80^\circ\text{R}$). Cette échelle est physiquement plus acceptable que les précédentes car les deux points de référence choisis pour étalonner l'échelle de température sont bien fixés par la nature et ne dépendent donc pas la façon dont ils sont relevés.

Puis pendant la révolution française, le système centésimal s'est imposé. L'échelle qui est retenue, dans la vie courante depuis, est celle qui a été proposée par le suédois Anders Celsius (1701-1744) dans laquelle le point de fusion de l'eau correspond à 0°C et la température d'ébullition de l'eau est fixée à 100°C .

3.1.3 Le Modèle du Gaz Parfait

Les échelles utilisées dans les thermomètres décrits précédemment ne sont pas exactement linéaires. Avec différents thermomètres, les indications intermédiaires varient de quelques centièmes de degrés. Il a fallut alors introduire une nouvelle échelle de température basée sur des considérations plus physiques.

En physique la température est reliée par définition à une propriété définie dans l'absolu à l'aide du modèle théorique du gaz parfait. Dans le modèle du gaz parfait, les molécules n'exercent aucune interaction entre elles. L'énergie potentielle d'interaction entre les molécules est donc nulle. L'énergie totale d'un tel système, dans le référentiel du centre de masse est donc uniquement d'origine cinétique.

Vers 1660, l'anglais Robert Boyle montra expérimentalement que le volume d'un gaz parfait varie comme l'inverse de sa pression si la température est maintenue constante. L'abbé français Edme Mariotte fit la même d'ecouverte de façon indépendante en 1676. On peut alors écrire :

 **Propriété 7** : A haute température ou basse pression : $V(P) = \frac{f(T)}{P}$

Charles a ensuite montré que, à pression donnée, le volume d'un gaz est proportionnel à sa température :

 **Propriété 8** : A haute température ou basse pression : $V(T) = g(P) T$

En 1811, Avogadro émis une hypothèse audacieuse. Il supposa que à température et pression fixées, deux volumes égaux contiennent autant de molécules d'un gaz quelconque. Autrement dit, pour tous les gaz, on a :

Hypothèse d'Avogadro : $V(N) = N h(P, T)$

De ces remarques, on peut exprimer la loi des gaz parfaits qui s'appelle aussi loi de Boyle-Mariotte : supposons que nous enfermions N molécules de gaz dans une enceinte où règne une pression P et une température T , le volume occupé par le système est donné par :

$$V \propto \frac{NT}{P}$$

La loi des gaz parfaits s'écrit sous les deux formes suivantes, dans lesquelles le volume est exprimé en m^{-3} , la température en K et la pression en Pa :

$$\boxed{PV = nRT} \text{ avec } \begin{cases} n \text{ est le nombre de moles} \\ R \text{ est la constante des gaz parfaits} \end{cases}$$

$$\boxed{PV = Nk_B T} \text{ avec } \begin{cases} N \text{ est le nombre de molécules} \\ k_B \text{ est la constante de Boltzmann} \end{cases}$$

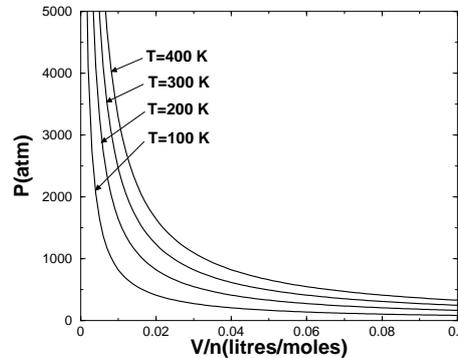


Figure 3.2: Pression d'un gaz parfait en fonction du volume molaire pour différentes températures

La température absolue du système, exprimée en degrés Kelvin (K), est définie par :



Définition 5 :

$$T = \frac{PV}{Nk}$$

Cette relation permet de définir sans ambiguïté la température absolue.

Notons que de des deux relations au dessus on peut écrire :

$$\frac{N}{n} = \frac{R}{k_B}$$

Cette quantité est évidemment, le nombre de molécules N contenu dans n moles. Ce rapport est le nombre d'Avogadro :

$$\mathcal{N}_a = \frac{R}{k_B} = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ molécules par mole}$$

défini comme le nombre de molécules contenue dans une mole d'un gaz parfait quelconque.

Nous allons voir maintenant comment déterminer expérimentalement la valeur de la constante de Boltzmann et donc de déduire celle des gaz parfaits.

3.1.4 Expérience de Jean Perrin. Détermination de k_B .

Au début du XX^{ème} siècle, le français Jean Perrin, a mis au point une expérience qui lui a permis de déterminer expérimentalement la valeur du nombre d'Avogadro et par là même une valeur de la constante de Boltzmann. Dans son expérience, il a considéré, le système constitué par l'atmosphère terrestre.

La pression P qui règne dans un fluide s'écrit en fonction de l'altitude z :

$$P(z) = P_0 - \rho g z$$

où ρ est la masse volumique du fluide (de l'air dans ce cas présent) dans lequel on mesure la pression, g la constante de la gravitation. En supposant g constant, on a alors :

$$dP = -\rho g dz$$

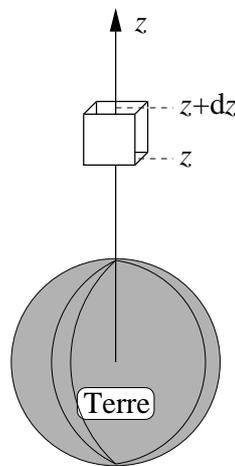


Figure 3.3: Modèle d'atmosphère terrestre de Jean Perrin

Comme, la masse volumique s'écrit :

$$\rho = \frac{Nm}{V}$$

où N est le nombre de particules de masse m contenues dans un volume V , on a alors, en utilisant la loi des gaz parfaits :

$$\rho = \frac{Pm}{k_B T}$$

que l'on peut introduire dans la différentielle de la pression :

$$\frac{dP}{P} = -\frac{mg}{k_B T} dz$$

La loi de la pression en fonction de l'altitude, s'obtient facilement par intégration :

$$P(z) = P_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)$$

Cette équation est à l'origine de l'équilibre statique de l'atmosphère. Jean Perrin a utilisé cette relation où apparaît k_B pour déterminer sa valeur expérimentale. Il a eu l'idée de préparer une solution constituée de petites molécules identiques en suspension dans l'eau. Il a alors observé au

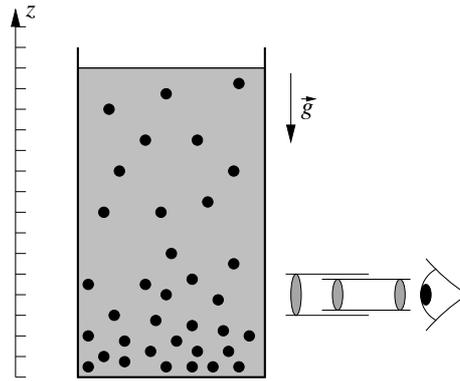


Figure 3.4: Expérience de Jean Perrin

microscope la répartition du nombre de molécules en fonction de l'altitude z . Il a alors obtenu une loi de répartition de la forme :

$$dN = A \exp(-\alpha z) dz$$

et il a pu déterminer expérimentalement, pour une solution donnée la valeur de la constante α .

D'après la loi des gaz parfait, il a alors écrit que :

$$P dV = dN k_B T$$

De plus si le récipient contenant le fluide a une section constante S , on $dV = S dz$, ce qui donne :

$$dN = \frac{P}{k_B T} S dz$$

Soit en utilisant la forme de $P(z)$ trouvée pour l'équilibre statique du fluide dans un champ de pesanteur :

$$dN = \frac{P_0}{k_B T} S \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right) dz$$

Jean Perrin a alors identifié :

$$\alpha = \frac{mg}{k_B T}$$

Ces molécules avaient toutes un rayon de l'ordre de $r = 0.2 \mu\text{m}$ déterminé par des mesures optiques et leur masse est obtenue après avoir introduit une correction due à la poussée d'Archimède :

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0)$$

La constante de Boltzmann est alors obtenue par :

$$k_B = \frac{mg}{\alpha T}$$

et le nombre d'Avogadro se déduit simplement par $\mathcal{N}_A = R/k_B$.

Les résultats numériques obtenus par Jean Perrin sont peu précis mais il faut retenir que cette expérience est historiquement la première à donner une valeur approchée de k_B et \mathcal{N}_A .

La valeur actuellement admise pour la constante de Boltzmann est

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$$

La constante des gaz parfait vaut :

$$R = \mathcal{N} k_B = 8,32 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

3.1.5 Origine microscopique de la température

En utilisant la loi des gaz parfaits et la définition de la pression, $P = \frac{1}{3}\bar{n}m\overline{v^2}$, avec $\bar{n} = N/V$ est la densité de molécules (à ne pas confondre avec le nombre de moles noté n dans ce cours), nous pouvons exprimer le produit PV comme :

$$PV = \frac{1}{3}Nm\overline{v^2}$$

En remplaçant l'énergie cinétique de translation moyenne par particule :

$$\overline{u_{\text{cin}}} = \frac{1}{2}m\overline{v^2}$$

dans l'équation ci dessus, on obtient :

$$PV = \frac{2N}{3}\overline{u_{\text{cin}}}$$

Nous pouvons alors donner un sens microscopique à la température en utilisant la loi des gaz parfait:

$$T = \frac{2}{3k_B}\overline{u_{\text{cin}}}$$

Cette relation et la relation des gaz parfaits constituent les fondements microscopique et macroscopique de la température. Elle permet de relier la température au carré de la vitesse moyenne :

$$k_B T = \frac{2}{3} \frac{1}{2} m \overline{v^2}$$

d'où :

$$T = \frac{m\overline{v^2}}{3k_B}$$

Elle est valable pour tous les corps à haute température et à basse pression. Elle ne dépend donc pas de la nature chimique du corps étudié.

3.2 Chaleur

3.2.1 Système hors équilibre Thermique

L'équation $T = \frac{1}{3k}m\overline{v^2}$ montre qu'il existe un lien très étroit entre la température et l'agitation thermique des molécules. Considérons un système où la vitesse quadratique moyenne des particules n'est pas homogène. Cela signifie que la vitesse quadratique moyenne calculée sur les particules appartenant à une petite région n'est pas la même que celle concernant les particules d'une autre petite région du système. Cela implique que la température n'est pas homogène non plus. On a la définition suivante :



Définition 6 : Un système est **hors d'équilibre thermique** si la température n'est définie que localement.

On a alors la propriété suivante



Propriété 9 : **La température d'un système hors d'équilibre thermique n'est pas définie.**

Si un tel système est libre d'évoluer, les particules ayant une grande énergie cinétique confèrent une partie de leur énergie cinétique par collision aux autres molécules. Ainsi, de proche en proche, les différences d'énergie cinétique diffusent dans le système, autour du lieu où les molécules ont la plus grande agitation thermique, et la température tend donc à s'uniformiser dans le système.

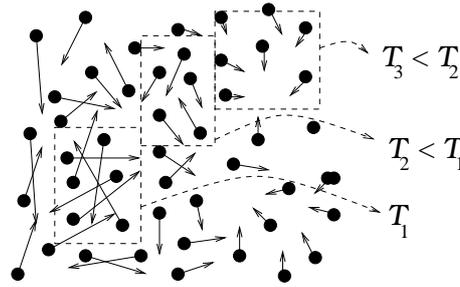


Figure 3.5: Système hors équilibre thermique.

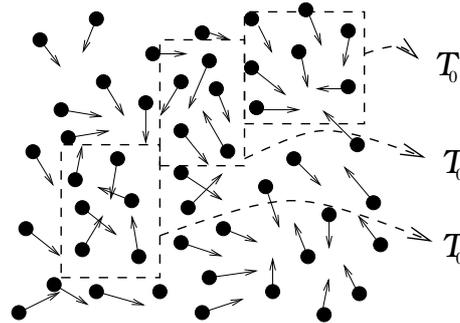


Figure 3.6: Système à l'équilibre thermique.

L'homogénéisation de la température se fait donc par un transfert d'énergie (cinétique) des régions chaudes vers les régions froides jusqu'à ce que l'équilibre thermique soit atteint.



Propriété 10 : **A l'équilibre thermique, la température de toute partie du système est la même que celle du système global.**

Un système hors d'équilibre, laissé libre, peut évoluer vers un état d'équilibre où la température est la même dans tout le volume.

3.2.2 Thermalisation par échange de chaleur

Considérons une enceinte contenant un gaz à une température T . Nous avons vu que la vitesse moyenne des particules du gaz est reliée à la température par :

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

Supposons que à l'extérieur de l'enceinte nous avons un gaz à la température $T_0 > T$. La vitesse moyenne des particules du thermostat est donc supérieure à celle des particules de l'enceinte car :

$$\overline{v_0^2} = \frac{3kT_0}{m} > \overline{v^2}$$

Si le piston est mobile, celui pourrait coulisser et du travail serait alors fourni au gaz.

Supposons que le piston est maintenant bloqué. Une situation d'équilibre ne peut alors pas être trouvée en apportant du travail au gaz. Considérons que le piston est conducteur et que les molécules qui le composent sont alors libre d'osciller autour de leur position d'équilibre. Les molécules du thermostat transmettent alors de l'énergie cinétique aux molécules de la surface du piston, qui de proche en proche transmettent cette énergie cinétique vers les molécules de la surface interne puis enfin au gaz lui-même. L'énergie cinétique et par la même la vitesse moyenne des particules du gaz augmentent. Ce processus est un processus de transfert de chaleur par conduction qui a déjà été mentionné lors de la définition de la température. Le transfert de chaleur cesse très logiquement lorsque la température à l'intérieur de l'enceinte est la même que celle à l'extérieur.

3.2.3 Les phénomènes de convection

Dans les phénomènes de convection, le transfert de chaleur s'accompagne d'une circulation de matière. La convection s'applique particulièrement au transport de la chaleur par un fluide dans un état de déséquilibre mécanique. Pour qu'il y ait une instabilité convective, il faut que le fluide soit soumis à la pesanteur, qu'il se présente des gradients de températures dans le fluide dirigé vers le haut. C'est le cas par exemple du chauffage domestique où l'air chaud circule dans l'habitat.

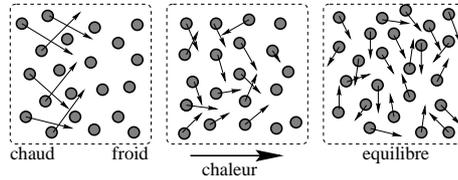


Figure 3.7: Evolution vers l'équilibre thermique par convection

L'air est chaud autour du radiateur. Le gaz chaud se dilate et il est alors soumis à la poussée d'Archimède. Le gaz chaud s'écoule alors vers le haut. Ce processus transfère la chaleur des régions chaudes vers les régions froides jusqu'à ce que l'équilibre thermique soit atteint.

3.2.4 Les phénomènes de conduction

Dans les phénomènes de conduction, le transfert de chaleur est simplement un transfert d'énergie cinétique des molécules sans mouvement d'ensemble. C'est généralement le cas de transfert de

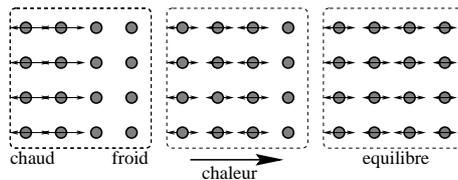


Figure 3.8: Evolution vers l'équilibre thermique par conduction

chaleur dans les solides. Dans un solide, les atomes sont arrangés selon un réseau régulier. Les atomes peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre dans le réseau. Ces vibrations se propagent rapidement sous la forme d'une onde de chaleur. Ce mode de transfert de chaleur est négligeable dans les fluides.

3.2.5 Les phénomènes de rayonnement

Dans les phénomènes de rayonnement, le transfert de chaleur s'effectue par le support d'une onde électromagnétique. Il n'y a ici plus besoin d'un support matériel. C'est le cas par exemple de la

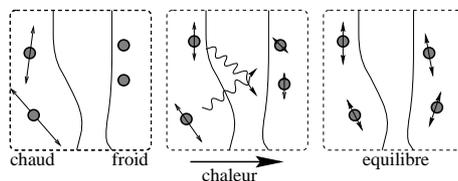


Figure 3.9: Evolution vers l'équilibre thermique par rayonnement

transmission de l'énergie solaire. C'est le mode de propagation de la chaleur le plus rapide car il s'effectue à la vitesse de la lumière.

3.2.6 Thermostat et thermomètre

 **Définition 7** : Un thermostat est un système dont la température est fixe.

Lorsqu'on met un système en contact avec un thermostat et si de la chaleur peut être transférée de l'un à l'autre alors le système fini par s'équilibrer thermiquement avec le thermostat. La température du système est alors celle du thermostat. Dans la pratique, on considère que le thermostat est un système gigantesque par rapport au système étudié. Donc quelque soit la quantité de chaleur prélevée au thermostat, pour la fournir au système, la température du thermostat n'est jamais affectée.

 **Définition 8** : Un thermomètre est un système dont la température est variable

Un thermomètre peut donc se mettre en équilibre thermique avec un objet de température différente. De façon pratique, il est gradué et permet de déterminer la température du système avec lequel il est en équilibre thermique.

3.2.7 Principe zéro de la thermodynamique

Nous n'abordons ici que le concept qualitatif de température.

L'écosseais, Black, a très rapidement utilisé les thermomètres pour distinguer deux notions qui sont encore parfois confondues aujourd'hui : la température et la chaleur. Il a montré que deux corps à l'équilibre thermique sont à la même température. Cette idée n'était à l'époque pas évidente car elle contredisait l'expérience quotidienne selon laquelle un bloc de métal à une température de 20°C semble plus froid au toucher qu'un bloc de bois à la même température.

Ce principe est à l'heure actuelle connu sous le nom de principe zéro de la thermodynamique et il s'explique comme suit :

La température associée à l'état d'un objet est définie par comparaison aux états des autres objets. Les questions pertinentes sont: un corps est-il plus chaud ou plus froid qu'un autre ? Quand deux corps sont-ils aussi chauds ou aussi froids l'un que l'autre ? La réponse à cette question est clarifiée par le concept d'équilibre thermique.

Principe : Deux corps A et B ont atteint "l'équilibre thermique" lorsque, mis en contact, ils n'échangent plus aucune énergie thermique.

Des corps "en équilibre thermique" sont, d'une certaine manière "équivalents". Les mathématiciens et la théorie des ensembles nous ont appris qu'une relation d'équivalence apporte toujours une possibilité de classement.

Cet énoncé n'est pas démontrable : l'observation quotidienne est la seule "démonstration" connue de sa validité. Il sera admis comme "principe zéro de la thermodynamique".

Pour que la relation "...est en équilibre thermique avec..." soit une relation d'équivalence, il faut que l'on vérifie la propriété suivante :

Si A est en équilibre thermique avec B et si B est en équilibre thermique avec C, alors A est aussi en équilibre thermique avec C.

Ce principe est d'une grande importance car il permet l'introduction du concept de température et il clarifie le principe de fonctionnement des thermomètres

Considérons, à un instant donné, l'ensemble des corps de l'univers. Le principe zéro de la thermodynamique implique que nous pouvons diviser cet ensemble en classes (les classes thermiques) à l'intérieur desquelles tous les corps sont en équilibre thermique. Tout ce passe comme si l'univers rangeait les objets qui le composent dans des tiroirs: à l'intérieur d'un même tiroir, tous les objets sont en équilibre thermique. Deux objets provenant de deux tiroirs différents sont toujours hors d'équilibre thermique: s'ils sont mis en contact, de l'énergie sera échangée. Chaque corps de l'univers trouvera sa place dans ce rangement, certains tiroirs pouvant très bien ne contenir qu'un seul objet. Chaque tiroir porte une marque sur une étiquette: cette marque s'appelle la température.

La température est une étiquette qui caractérise chaque classe thermique.

Autrement dit, Si deux corps sont en équilibre thermique, ils ont la même température; deux corps à même température sont en équilibre thermique.

Ex. 3 - 1 : Remontée d'un plongeur

Considérons un plongeur remontant de fond sous marins depuis une profondeur de 100 mètres. Pour ce faire, il gonfle un ballon en y introduisant $n = 0.02$ moles de gaz parfait.

- 1.1. A quelle pression est l'eau de la mer en fonction de la profondeur ?
- 1.2. A quelle pression est le gaz dans le ballon ?
- 1.3. On suppose la température de l'eau constante, quel est le volume du ballon en fonction de la profondeur ?
- 1.4. Quelle équation différentielle régit l'altitude du plongeur en fonction du temps ?

Ex. 3 - 2 : Pression cinétique

La pluie tombe sur une fenêtre verticale de 2 m^2 de surface de façon régulière en faisant un angle α avec la vitre. Le flux de pluie est considéré comme étant conservatif est la densité des gouttes de pluie ayant toutes une masse $m = 0.1 \text{ g}$ et une vitesse $v = 2 \text{ m.s}^{-1}$, notée D .

- 2.1. Combien de gouttes rebondissent sur la vitre en 1 seconde.
- 2.2. Quelle l'expression de la pression créée par ces gouttes.

Ex. 3 - 3 : Bouteille de plongée

Une bouteille de plongée, de volume $V = 50$ litres, est remplie d'un gaz supposé parfait à une pression $P = 15$ bar. Le détendeur est ouvert à la pression atmosphérique. Quel volume occupe l'air qui s'est échappé de la bouteille ?

Ex. 3 - 4 : Thermomètre à mercure

Le volume de mercure d'un thermomètre est de V_0 à 0°C et la section du capillaire est A_0 . Le coefficient de dilatation linéaire du verre est α_v par $^\circ\text{C}$ et le coefficient de dilatation volumique du mercure est α_m par $^\circ\text{C}$.

Si à 0°C , le mercure ne remplit pas tout le réservoir, quelle est la longueur de la colonne de mercure à la température t ?

On rappelle que :

$$\alpha_{\text{verre}} = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P$$

$$\alpha_{\text{merc}} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Ex. 3 - 5 : Dilatation de l'alcool

Une certaine masse d'alcool a un volume de 100 cm^3 à 0°C . Son coefficient de dilatation isobare à pression constante est $\alpha = 0.001 \text{ } 12^\circ\text{C}^{-1}$. Quel est son volume à 50°C ?

Ex. 3 - 6 : Echelle Fahrenheit

Dans l'échelle Fahrenheit, la température de la glace fondante est 32°F et celle de la vapeur d'eau est de 212°F , toutes deux observées à pression atmosphérique.

- 6.1. Etablir la relation entre les échelles Fahrenheit et Celsius.
- 6.2. Traduire en degrés Celsius le titre du roman de Ray Broadbury " *Fahrenheit 451* ".

Ex. 3 - 7 : Thermomètre à alcool

On veut construire un thermomètre à alcool. La dépendance du volume de l'alcool suit entre 0°C et 100°C une loi du type :

$$V = V_0(1 + at + bt^2 + ct^3)$$

avec $a = 1041.10^{-6}$, $b = 784.10^{-9}$ et $c = 1717.10^{-11}$.

7.1. Tracer $(V - V_0)/V_0$ en fonction de t .

7.2. On construit une échelle de température centésimale à partir des 2 points fixes 0°C et 100°C constitués par la température de la glace fondante et la température d'ébullition de l'eau. Quelle température indique ce thermomètre pour une température réelle de 40°C ? Quelle erreur maximale fait-on avec un tel thermomètre ?

7.3. Un thermomètre à base d'huile d'olive serait-il meilleur ($a = 798.10^{-6}$, $b = -773.10^{-9}$ et $c = 827.10^{-11}$) ?

Chapitre 4

Equations d'état

Nous avons vu dans les chapitres précédents que la température et la pression peuvent être reliées par la relation des gaz parfaits dans certaines conditions. Nous allons voir dans ce chapitre qu'il existe de nombreuses lois qui permettent de relier la pression, la température et le volume d'un gaz. Nous verrons aussi ce qui se passe lorsque deux gaz sont mélangés quand il y a ou non des réactions chimiques en jeu.

4.1 Equations d'état.

4.1.1 Diagramme d'Amagat

Commençons par noter la propriété générale suivante :



Propriété 11 : **A l'équilibre mécanique et thermique, la pression d'un corps pur monophasé constitué de n moles ne dépend que des deux variables : la température T et le volume V .**

On peut donc écrire : $P = P(V, T)$.



Définition 9 : L'équation d'état : $\phi(P, V, T) = 0$ est une fonction qui relie les variables thermodynamiques P , T et V .



Propriété 12 : **L'équation d'état ne dépend que de l'espèce chimique et de la phase de l'espèce.**

L'équation des gaz parfaits est une équation d'état. Elle relie P , V et T : $PV = nRT$. Dans le gaz, les interactions entre les molécules sont faibles et dans le gaz parfait elles sont supposées nulles, ce qui explique que l'équation du gaz parfait ne dépende pas de la nature chimique du gaz étudié.

L'azote, l'hydrogène et l'oxygène ont un comportement de gaz parfait pour une large gamme de température et de pression, notamment à pression et température dites normales. L'air étant constitué d'un mélange d'azote et d'oxygène peut être lui aussi considéré comme un gaz parfait. L'approximation des gaz parfaits est suffisante pour une classe importante de problèmes. Elle est par exemple tout à fait justifiée dans le cas de l'étude des moteurs thermiques où le fluide constituant le système peut être considéré comme de l'air.

A mesure que les interactions entre molécules deviennent de plus en plus importantes, l'équation d'état du système devra dépendre de plus en plus de la nature de l'interaction entre les molécules et donc de leur nature chimique. L'équation des gaz parfaits devient de moins en moins valable et pour décrire un tel système et il convient d'écrire une loi qui prenne en compte les interactions

entre molécules présentent dans l'état liquide. Une telle loi doit donc permettre de retrouver la loi des gaz parfaits dans une limite où le système est dilué. Dans le cas où le système est plus dense et s'apparente donc à un liquide, elle doit permettre de retrouver des comportements tels que la compressibilité limitée du système. Cette loi permettrait de décrire correctement un système dans le domaine intermédiaire entre les états gazeux et liquide. Ce genre de loi ne peut pas se déterminer expérimentalement mais elle peut être obtenue par extrapolation.



Définition 10 : Les diagrammes d'Amagat sont des diagrammes sur lesquels on reporte les valeurs de PV en fonction de P pour une mole d'un gaz donné à une température T_0 donnée.

Les diagrammes d'Amagat permettent de visualiser facilement l'écart d'un gaz réel avec le gaz parfaits et de pouvoir ainsi estimer si la loi des gaz parfait est suffisante pour décrire le fluide ou bien s'il faut déterminer une loi plus complexe. Ces grandeurs sont bien sûr issues de l'expérience.

Par exemple, dans le cas du gaz parfait, on a $PV = RT_0 = \text{constante}$, en fonction de P pour T_0 fixé. Plus les courbes $PV(P)$ s'éloignent de celle du gaz parfait sur le diagramme d'Amagat,

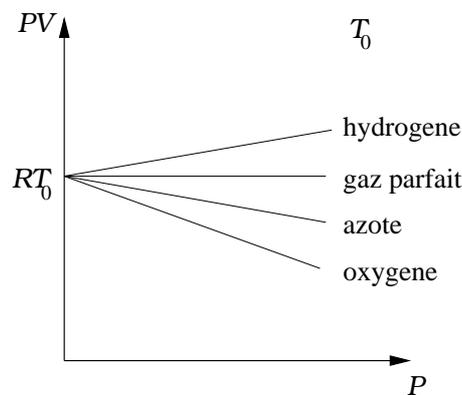


Figure 4.1: Diagramme d'Amagat pour différents gaz

plus le gaz a un comportement non parfait. Cet écart s'accroît quand la pression augmente.

Pour étudier les propriétés réelles d'un fluide, on calcule le coefficient de compressibilité défini pour une mole par :



Définition 11 : Coefficient de compressibilité : $Z = \frac{PV}{RT}$

Le paramètre Z dépend de P et T .



Propriété 13 : Pour le gaz parfait, on a toujours $Z = 1$.

gaz	Z à T = 273 K	
	1 atm	50 atm
H ₂	1.0007	1.0316
N ₂	0.9995	0.9841
O ₂	0.9992	0.9565

Tableau 4.1: Valeur de coefficient de compressibilité de certains gaz

Plus Z est différent de 1, moins l'approximation du gaz parfait est justifiée.

Lorsque le fluide étudié présente des valeurs de Z différentes de 1, il peut être nécessaire d'utiliser une équation d'état plus sophistiquée que celle des gaz parfaits.

4.1.2 Equations d'état de van der Waals

Une déviation bien connue de la loi des gaz parfaits est la loi des gaz de van der Waals. L'équation de van der Waals permet de modéliser les propriétés d'un grand nombre de fluides.

Pour établir, la loi de van der Waals, remarquons tout d'abord que le volume dans la loi des gaz parfait s'écrit :

$$V = \frac{nRT}{P}$$

Donc lorsque la pression devient importante le volume devient nul ce qui n'a pas de sens. En fait lorsque la pression devient très grande le volume doit tendre vers une valeur qui doit être proportionnelle au nombre de moles et au volume d'une mole b . En tenant compte de cette remarque, nous pouvons écrire:

$$V - nb = \frac{nRT}{P}$$

d'où la pression dans cette nouvelle loi :

$$P = \frac{nRT}{V - nb}$$

De plus lorsque le corps représenté par la loi est en phase liquide alors l'énergie potentielle n'est plus nulle et les molécules s'attirent selon la loi de van der Waals dont le terme attractif est en r^{-6} . L'attraction entre molécules induit une diminution de la pression sur les surfaces du récipient. Cette diminution est fonction du nombre de paires de molécules qui est proportionnel à n^2 et du terme r^{-6} qui lui est proportionnel à V^{-2} . On a donc:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}$$

Cette formule d'interpolation est l'équation de van der Waals :

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

que l'on peut réécrire :

$$\boxed{\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - b) = RT}$$

où les coefficients a et b sont des caractéristiques du fluide.

A partir du coefficient b , on peut calculer le volume d'une molécule supposée sphérique en déduire son diamètre. Quelques valeurs sont données dans le tableau ci dessous.

	$a(\text{atm.L}^2.\text{mol}^{-1})$	$b(\text{L.mol}^{-1})$	$d(\text{Å})$
He	0.034	0.0237	2.66
H ₂	0.244	0.0266	2.76
CO ₂	3.59	0.0427	3.23
O ₂	1.36	0.0318	2.93
N ₂	1.39	0.0391	3.14

Tableau 4.2: Valeur des coefficients de van der Waals et du diamètre de molécules

De plus, quand le milieu est très dilué, c'est à dire quand le rapport $n/V \rightarrow 0$, on retrouve la loi des gaz parfaits.

$$\left(P + \frac{n^2a}{V^2} \right) V \left(1 + \frac{n}{V}b \right) = nRT \Rightarrow PV = nRT$$

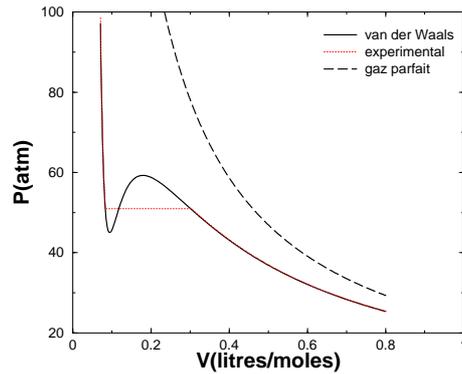


Figure 4.2: Lois des gaz parfaits et de van der Waals pour le CO_2 à $T = 286\text{K}$.

4.1.3 Autres équations d'état

Des équations d'état autres que celle de van der Waals tiennent compte de l'encombrement des molécules ainsi que de la pression interne du fluide. Certaines ne sont cependant valables que pour certains corps ou pour un certain domaine de température ou de pression.

- équation de Berthelot :

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$$

- équation de Clausius :

$$\left(P + \frac{a}{T(V + \beta)^2}\right)(V - b) = RT$$

- équation de Beattie Bridgman :

$$P = \frac{RT(1 - \epsilon)}{V^2}(V + B) - \frac{A}{V^2}$$

- équation de Diétérici :

$$P \exp\left(\frac{a}{RTV}\right)(V - b) = RT$$

- équation de Kammerling-Onnes qui consiste à développer les PV/RT en une série de termes. Cette forme est aussi appelée équation du Viriel :

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots$$

où A , B et C sont les coefficients du Viriel.

 **Propriété 14** : Quand $T \rightarrow \infty$, toutes ces quations tendent vers la lois des gaz parfaits.

4.2 Mélange de gaz parfaits

4.2.1 Expérience de Berthollet

On considère un système thermodynamique constitué de deux enceintes pouvant communiquer par un tuyau préalablement fermé. L'enceinte 1 de volume V_1 est remplie avec N_1 moles du gaz parfait de O_2 à la pression P_1 et température T_1 . L'enceinte 2, de volume V_2 est remplie de N_2 à la même pression et température que le O_2 . Les gaz dans les deux enceintes initiales sont à l'équilibre thermique avec l'extérieur à la température T_0 . Le nombre de moles de chaque gaz est donné par :

$$N_1 = \frac{P_1 V_1}{RT_1} \quad \text{et} \quad N_2 = \frac{P_1 V_2}{RT_1}$$

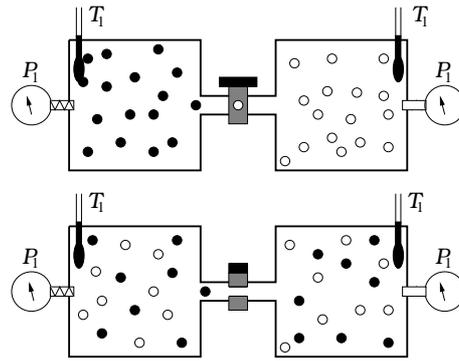


Figure 4.3: Expérience de Berthollet

Quand le robinet séparant les deux enceintes est ouvert, le mélange des deux gaz se produit. Le processus de diffusion dirigeant l'homogénéisation du mélange sera étudié ultérieurement. La mesure de la pression et température finale indique qu'elles sont égales à celles d'origine.

Si les parois des enceintes permettent aux deux gaz d'être initialement thermalisé, il en va de même pour l'état final. Dans l'état final, la température du mélange est T_1 , le volume occupé par le gaz et le nombre de moles total du système sont :

$$V = V_1 + V_2$$

$$N = N_1 + N_2$$

La pression du mélange considéré comme parfait est

$$P_f = \frac{NRT_1}{V}$$

ce qui donne en remplaçant N et V :

$$P = \frac{P_1V_1 + P_1V_2}{RT_1} \frac{1}{V_1 + V_2} RT_1 = P_1$$

ce qui donne P_1 pour la pression finale du système composé de N moles dans le volume V .

Un mélange présentant cette caractéristique est considéré comme un gaz parfait idéal.

4.2.2 Mélange de gaz parfait idéal.



Définition 12 : Deux gaz parfaits forment un mélange idéal si il n'y a pas de réaction chimique entre les deux gaz.

Supposons que deux gaz parfaits forment un mélange idéal et que l'un occupe avant mélange le volume V_1 à la pression P_1 et la température T_1 et l'autre occupe le volume V_2 à la pression P_2 et la température T_2 . thermostat qui serait l'extérieur, de même pour la pression.

La pression du mélange est notée P et on définit la pression partielle de chaque gaz parfait par :

$$P_1^* = P \frac{V_1}{V_1 + V_2} \quad \text{et} \quad P_2^* = P \frac{V_2}{V_1 + V_2}$$

Il vient immédiatement de cette relation que la pression d'un mélange idéal est la somme des pressions partielles des composants du mélange :

$$P = P_1^* + P_2^*$$

Comme le mélange est idéal, il satisfait la loi des gaz parfaits :

$$PV = NRT$$

avec T est la température du mélange et $V = V_1 + V_2$ est son volume. De plus, le nombre de moles de chacun des gaz est égal à :

$$N_1 = \frac{P_1 V_1}{RT_1} \quad \text{et} \quad N_2 = \frac{P_2 V_2}{RT_2}$$

L'égalité $N = N_1 + N_2$ se traduit alors par :

$$\frac{PV}{RT} = \frac{P_1 V_1}{RT_1} + \frac{P_2 V_2}{RT_2}$$

Ce qui précède peut tout à fait être généralisé au mélange idéal de plus de deux gaz parfaits et on a :

 **Propriété 15** : loi de Dalton : $P_i^* = P \frac{V_i}{\sum_j V_j} = x_i P$ avec $x_i = \frac{N_i}{N}$

 **Propriété 16** : la loi des mélanges : $\frac{PV}{T} = \sum_i \frac{P_i V_i}{T_i}$

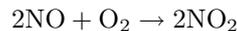
Cette loi est très utile dans les opérations de mixage.

4.2.3 Mélange de gaz parfaits non idéal

 **Définition 13** : Deux gaz parfaits forment un mélange non idéal si il y a réaction chimique entre les deux gaz.

Reprenons l'expérience de Berthollet mais en introduisant du NO dans une enceinte et du O₂ dans l'autre. Les deux enceintes sont toutes les deux à la même température T_0 et à la même pression P_0 . Les enceintes sont à l'équilibre thermique avec l'extérieur. Donc après la mise en contact des deux enceintes, la température du mélange reste T_0 , cependant la pression a chuté d'environ 1/3.

Ceci s'explique en sachant que le gaz rouge qui apparaît dans l'enceinte est dû à la réaction chimique :



ce qui implique que trois molécules de gaz parfait avant mélange donne deux molécules de gaz parfait après mélange par réaction chimique. Si on a introduit deux fois moins de O₂ que de NO, on a alors réduit le nombre de moles total par 1/3 d'où la chute de pression.

4.3 Coefficients thermoélastiques

Comme les variables P , T , V sont liées, la connaissance d'un système thermodynamique passe par la détermination d'une fonction $\phi(P, V, T)$ qui relie ces trois variables. Nous avons déjà vu que la loi des gaz parfaits et l'équation de van der Waals permettent de relier de façon non équivoque le volume par molécule, la température et la pression. Mais la plupart du temps, les équations d'état ont une forme plus compliquée qui dépend de la nature et de la phase du corps étudié. La détermination directe d'une telle fonction est une démarche très fastidieuse.

Pour déterminer cette fonction, on préfère déterminer la forme des coefficients thermodynamiques définis ci dessous où apparaissent :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

et par intégration déterminer la fonction $\phi(P, T, V)$.

4.3.1 Définition

Les coefficients thermodynamiques les plus courants sont :

 **Définition 14** : Le coefficient de dilatation isobare : $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

qui s'exprime donc en $^{\circ}\text{K}^{-1}$. αV est la dérivée partielle de la fonction $V(P, T)$ par rapport à T . Les corps présentant une faible valeur de α ont une faible dilatation isobare, ce qui signifie que pour une variation de température donnée ΔT il se produit une faible variation de volume relatif $\Delta V/V$. Par opposition aux corps qui ont une valeur élevée de α pour lesquels une variation de température de ΔT conduit à de fortes variations relatives de volume $\Delta V/V$.

 **Définition 15** : Le coefficient de variation de pression isochore : $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

Ce coefficient s'exprime aussi en $^{\circ}\text{K}^{-1}$. Il caractérise l'accroissement relatif de pression $\Delta P/P$ d'un corps lorsque l'on augmente son énergie de ΔT .

 **Définition 16** : Le coefficient de compressibilité isotherme : $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

Le coefficient de compressibilité isotherme s'exprime en Pa^{-1} . Il donne une information sur la variation de volume relatif $\Delta V/V$ d'un corps lorsque l'on augmente la pression extérieure de ΔP . Le signe $-$ qui figure dans la définition de α est introduit pour que χ_T soit généralement positif. En effet, Lors d'une augmentation de la pression extérieure, le volume d'un corps a tendance à diminuer.

4.3.2 Coefficients thermolastiques du gaz parfait.

Les coefficients thermolastiques du gaz parfait sont facilement calculables :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{NRT}{P} \right) = \frac{1}{V} \frac{NR}{P} = \frac{1}{T}$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{NRT}{V} \right) = \frac{1}{P} \frac{NR}{V} = \frac{1}{T}$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial P} \frac{NRT}{P} \right) = -\frac{1}{V} \frac{-NRT}{P^2} = \frac{1}{P}$$

4.3.3 Relation entre les coefficients

A partir de ces définitions et du théorème de la dérivée seconde que nous pouvons appliquer à V :

Théorème : $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P} \right) = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T} \right)$

nous trouvons facilement que :



Propriété 17 :

$$\frac{\partial}{\partial T} (\chi_T V)_P = \frac{\partial}{\partial P} (\alpha V)_T$$

Cette relation montre que si on connaît une forme analytique pour χ_T alors il est possible, au moins en principe, de déterminer une forme analytique pour α et réciproquement.

D'autre part, il est possible de trouver une relation entre α , β et χ_T en utilisant le théorème des fonctions implicites :

Si 3 variables, x_1 , x_2 et x_3 sont reliées par une fonction $\phi(x_1, x_2, x_3)$, il existe, entre les dérivées partielles des fonctions implicites f , g et h définies par

$$x_1 = f(x_2, x_3)$$

$$x_2 = g(x_1, x_3)$$

$$x_3 = h(x_1, x_2)$$

les relations :

$$\frac{\partial f}{\partial x_2} = \frac{1}{\left(\frac{\partial g}{\partial x_1}\right)}$$

et la relation circulaire :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right) \left(\frac{\partial g}{\partial x_3}\right) \left(\frac{\partial h}{\partial x_1}\right) = -1$$

Posons $x_1 = V$, $x_2 = T$ et $x_3 = P$, on trouve :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1$$

De plus, on a :

$$\frac{\partial f}{\partial x_2} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \alpha V$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x_3}\right) = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{1}{\beta P}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial x_1}\right) = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{\chi_T V}$$

d'où en utilisant la relation circulaire, on obtient : $\alpha V \frac{1}{\beta P} \frac{(-)1}{\chi_T V} = -1$ et finalement :



Propriété 18 :

$$\boxed{\alpha = P\beta\chi_T}$$

Cette relation montre que $\alpha\beta\chi_T$ sont liés. Il suffit donc de déterminer deux éléments parmi les trois pour déterminer complètement les données thermodynamiques du système. En pratique, il est très difficile de garder le volume d'un gaz ou d'un liquide constant et ce sont donc les coefficients α et χ_T qui sont déterminés expérimentalement et β est déduit de la relation circulaire.

4.4 Transformations réversible, quasi-statique et irréversible.

En thermodynamique les transformations réversible, quasi-statique et irréversible jouent un rôle fondamental.



Définition 17 : Une transformation est **réversible** si le système est à l'équilibre thermodynamique à tout moment de la transformation.

D'après les propriétés de l'équilibre thermodynamique, cette définition implique la propriété suivante :



Propriété 19 : Lors d'une transformation réversible, la pression, le volume et la température du système sont toujours reliées par l'équation d'état.

Le corollaire

un système est à si sa température et sa pression sont homogènes



Définition 18 : Lors d'une transformation **quasi-statique**, toutes les variables thermodynamiques du système évolue par petits incréments depuis l'état initial jusqu'à l'état final.

Lorsque nous avons défini le travail reçu par un système, nous avons vu qu'il fallait absolument savoir quel était le chemin physique suivi par le système pour passer de l'état initial à l'état final pour calculer la quantité de travail reçue ou cédée par le système.

4.4.1 Travail échangé lors d'une transformation réversible isochore

Lors d'une transformation isochore, le volume reste constant. On a donc $dV = 0$ et



Propriété 20 :

$$W_{\text{isochore}} = 0$$

4.4.2 Travail échangé lors d'une transformation réversible isobare

Lors d'une transformation isobare, la pression P_{ext} est constante. Elle peut donc être sortie de l'intégrale ci-dessus et, comme le volume est une fonction d'état, l'intégrale de dV entre l'état initial et l'état final est simplement $V_f - V_i$:



Propriété 21 :

$$W_{\text{isobare}} = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i)$$

4.4.3 Travail échangé lors d'une transformation réversible isotherme

Enfermons n moles de gaz parfait dans un cylindre fermé par un piston de surface S . A l'équilibre thermodynamique la pression et la température du gaz s'équilibrent avec la pression et la température extérieures. Si la transformation est faite suffisamment lentement, elle est une succession d'états d'équilibre thermique et mécanique, la température s'ajuste en permanence et elle peut être considérée comme constante. Dans une telle transformation, il est possible à tout moment d'inverser le processus et de revenir à l'état initial en repassant par les mêmes états que ceux qui ont amené le système dans l'état final. C'est pourquoi ce type de transformations est définie comme une transformation réversible. On a, en permanence, l'équilibre des pressions extérieure et intérieure, et donc $P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = \frac{nRT_0}{V}$. Ici, la température extérieure reste constante pendant toute la transformation et vaut T_0 . La pression extérieure initiale est notée $P_{\text{ext}}^{(i)}$. Comme l'équilibre mécanique est réalisé, la pression initiale dans le cylindre est donc $P_{(i)} = P_{\text{ext}}^{(i)}$ et le piston se positionne alors à la hauteur h telle que, le volume initial $V_i = h S$ vérifie la loi des gaz parfaits :

$$P_i V_i = nRT_0$$

La pression extérieure est alors augmentée lentement de $P_{\text{ext}}^{(i)}$ à $P_{\text{ext}}^{(f)}$. Comme le travail cédé au système est $W = - \int P_{\text{ext}}(V) dV$, on a :

$$W_{\text{isoth}} = - \int_{V_i}^{V_f} nRT \frac{dV}{V}$$



Propriété 22 :

$$W_{\text{isoth}} = -nRT_0 \ln \frac{V_f}{V_i}$$

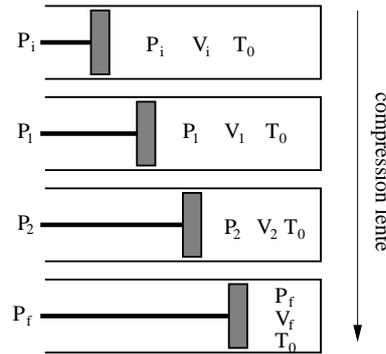


Figure 4.4: Compression réversible d'un gaz.

A l'état initial, on a $P_{\text{ext}}^i V_i = nRT_0$, de plus comme la température est constante, on a la relation : $P_i V_i = P_f V_f$, ce qui donne $W_{\text{rev}} = P_i V_i \ln \frac{P_f}{P_i}$.

Si la pression initiale est inférieure à la pression finale, on a $\ln(P_f/P_i) > 0$ et donc, on a

Propriété 23 : Lors d'une compression isotherme, le système reçoit du travail.

On peut noter que le travail peut aussi se calculer en intégrant la pression et non le volume. Cette façon de procéder semble plus naturelle car la grandeur physique qui est modifiée est bien la pression extérieure. Pendant la transformation, c'est elle qui influe sur le volume. On a donc :

$$V(P_{\text{ext}}) = \frac{nRT_0}{P_{\text{ext}}}$$

et donc :

$$W_{\text{rev}} = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV(P_{\text{ext}}) \quad (4.1)$$

$$= -nRT_0 \int_{P_i}^{P_f} P_{\text{ext}} d\left(\frac{1}{P_{\text{ext}}}\right) \quad (4.2)$$

$$= -nRT_0 \int_{P_i}^{P_f} -P_{\text{ext}} \frac{dP_{\text{ext}}}{P_{\text{ext}}^2} \quad (4.3)$$

$$= P_i V_i \ln \frac{P_f}{P_i} \quad (4.4)$$

4.4.4 Transformation quasi-statique isotherme.

On considère une transformation isotherme pendant laquelle la pression exercée sur une mole de gaz passe de $P_{\text{ext}}^{(i)}$ à $P_{\text{ext}}^{(f)}$. Nous venons de calculer le travail reçu par le système au paragraphe précédent.

Considérons la transformation faisant passer le gaz du même état initial vers le même état final mais par une succession de compressions

$$P \rightarrow P + dP$$

et d'augmentations de volume

$$V \rightarrow V + dV$$

irréversibles et isothermes.

Ce type de transformation est une transformation quasi statique. Nous devons noter tout de suite que si l'état P, V, T_0 vérifie bien l'équation d'état du gaz (par exemple $PV = RT_0$), l'état

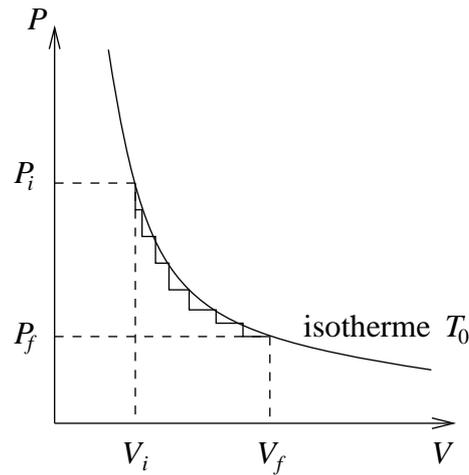


Figure 4.5: Transformation quasi statique

correspondant à $P + dP, V, T_0$ ne peut pas vérifier la même équation d'état; dans cet état, celui-ci n'est donc pas à l'équilibre thermodynamique. Lors de la variation de pression le système est hors de l'équilibre (c'est la transition verticale sur la figure ci dessus). Ensuite le système relaxe naturellement vers l'équilibre (c'est la transition horizontale). L'équilibre thermodynamique est à nouveau atteint puis la pression varie à nouveau d'une quantité infinitésimale et le processus se déroule jusqu'à ce que la pression soit égale à $P_{\text{ext}}^{(f)}$.

La quantité de travail élémentaire cédée par le système pendant le passage de $P \rightarrow P + dP$ et $V \rightarrow V + dV$ est la somme des travaux cédés par chacune des deux transitions :

$$\delta W = \delta W_1 + \delta W_2$$

Pendant la première transition, on a $dV = 0$ et donc :

$$\delta W_1 = 0$$

Pendant la seconde on a :

$$\delta W_2 = -P_{\text{ext}}(V + dV - V) = -P_{\text{ext}} dV$$

On retrouve alors :

$$\delta W = \frac{RT}{P_{\text{ext}}} dP_{\text{ext}}$$

Hors, comme le système revient toujours à l'équilibre après la petite variation de pression, on a bien :

$$V = \frac{nRT_0}{P_{\text{ext}}}$$

et donc :

$$dV = -\frac{nRT_0}{P_{\text{ext}}^2} dP_{\text{ext}}$$

D'où :

$$W = nRT_0 \int_{P_{\text{ext}}^{(i)}}^{P_{\text{ext}}^{(f)}} \frac{dP_{\text{ext}}}{P_{\text{ext}}}$$

$$W_{\text{quasi-statique}} = nRT_0 \ln \frac{P_f}{P_i} = W_{\text{rev}}$$



Propriété 24 : La transformation quasi statique s'identifie donc à une transformation réversible.

4.4.5 Transformations irréversibles

Calculons maintenant le travail reçu par n moles de gaz comprimées de façon irréversible. Lors d'une telle transformation, la compression est effectuée très rapidement. La pression extérieure passe brutalement de P_i à P_f .

Pendant la première étape, la pression extérieure étant augmentée rapidement, les molécules de gaz dans l'enceinte ne ressentent pas la variation de pression simultanément. Pendant les premiers instants de la compression, les molécules proches de la paroi ressentent les forces pressantes du piston. Leurs énergies cinétiques augmentent donc quasi instantanément contrairement aux des molécules qui se trouve au fond du cylindre. La pression du gaz n'est donc plus homogène. Elle est

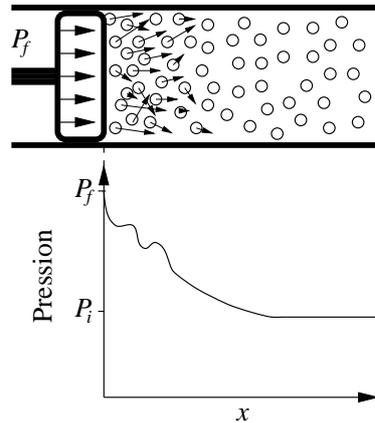


Figure 4.6: Aspect microscopique de la compression irréversible.

plus forte près du piston et plus faible au fond du cylindre. Il n'est donc plus possible de définir, ni la pression ni la température du gaz. Le système est hors équilibre thermodynamique.

La transformation peut se décomposer comme :

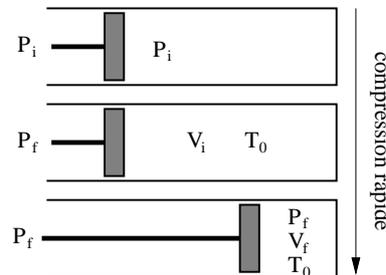


Figure 4.7: Compression irréversible.

- une compression isochore au volume V_i
- une diminution de volume isobare à la pression P_f .

Le travail fourni au gaz lors d'une telle transformation :

$$W_{\text{irr}} = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV$$

peut être alors décomposé sur les deux étapes du chemin :

$$W_{\text{irr}} = - \int_{V_i}^{V_i} P_{\text{ext}} dV - P_f \int_{V_i}^{V_f} dV$$

où la première intégrale est le travail isochore, donc nul, et la deuxième est le travail isobare à pression constante P_f . On obtient alors :

$$W_{\text{irr}} = -P_{\text{ext}}^{(f)}(V_f - V_i)$$

4.5 Comparaison des travaux

Les chemins suivis pendant les deux transformations décrites ci-dessus peuvent être représenté sur un diagramme (P, V) . La transformation réversible est simplement une hyperbole d'équation $P(V) = nRT_0/V$ et la transformation irréversible est une isochore suivi d'une isobare. Il faut bien

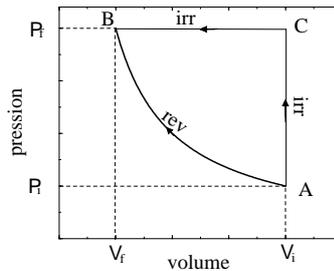


Figure 4.8: Travail échangé avec l'extérieur lors de compression réversible ou irréversible.

noter que dans ce deuxième cas, le point intermédiaire noté C sur le diagramme est un point hors équilibre thermodynamique. La première transformation n'est donc pas une transition vers une autre isotherme que celle correspondant à la température T_0 . La température et la pression du gaz ne sont tout simplement pas définis sur le trajet ACB et a fortiori au point C. La pression extérieure qui elle seule importe est définie.

Lorsque le chemin est tracé sur un diagramme (P, V) , l'intégrale de P par V est simplement l'aire de la surface comprise entre les droites $P = 0$, $V = V_i$, $V = V_f$ et la courbe $P(V)$. Il apparaît clairement sur le diagramme que c'est aire est plus petite dans le cas d'une compression réversible que dans le cas d'une compression irréversible.

4.5.1 Généralisation du travail élémentaire

Un système thermodynamique n'est pas forcément un volume de fluide soumis à une pression. Le travail n'est donc pas forcément le résultat d'une pression sur un volume :

- fil soumis à une tension extérieure τ :

$$\delta W = -\tau_{\text{ext}} dl$$

- film de surface soumis à une tension superficielle σ :

$$\delta W = \sigma_{\text{ext}} dS$$

- condensateur chargé sous un potentiel V

$$\delta W = V_{\text{ext}} dq$$

- aimantation sous champ $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$:

$$\delta W = \vec{B}_{\text{ext}} \vec{H}$$

De façon générale la différentielle du travail est le produit d'une variable intensive extérieure au système par la différentielle d'une grandeur intensive du système.

4.6 Sens d'un cycle moteur

Pour un cycle quelconque, pour que le travail soit moteur, il faut que le fluide, constituant le système thermodynamique, donne du travail à l'extérieur, c'est à dire, il faut que $W < 0$. Etudions un cycle "tournant" dans le sens trigonométrique dans un diagramme (P, V) . Le travail reçu par le

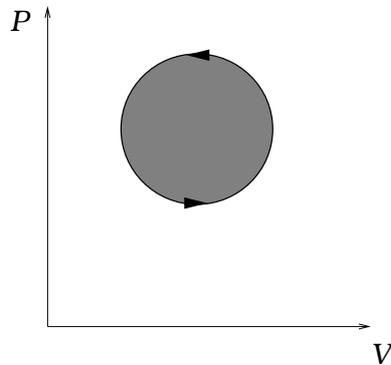


Figure 4.9: Cycle thermodynamique.

fluide décrivant ce cycle est :

$$W = - \oint_{\text{cycle}} P dV$$

et cette intégrale peut être décomposée en la somme de deux contributions :

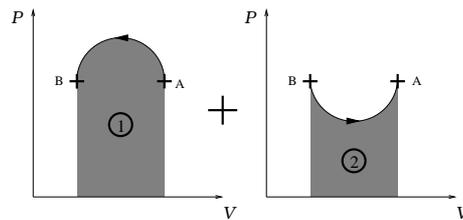


Figure 4.10: Calcul du travail échangé pendant un cycle thermodynamique.

$$\oint_{\text{cycle}} P dV = \int_A^B \text{chemin1} P dV + \int_B^A \text{chemin2} P dV$$

On peut voir graphiquement que :

$$I_1 = \int_A^B \text{chemin1} P dV < 0$$

$$I_2 = \int_B^A \text{chemin2} P dV > 0$$

$$|I_1| > |I_2|$$

On a donc pour ce cycle :

$$\oint_{\text{cycle}} P dV < 0 \implies W > 0$$

ce qui montre que ce cycle n'est pas moteur car le fluide reçoit et non cède du travail à l'extérieur.

Donc pour qu'un cycle soit moteur, il faut qu'il tourne dans le sens antitrigonométrique :

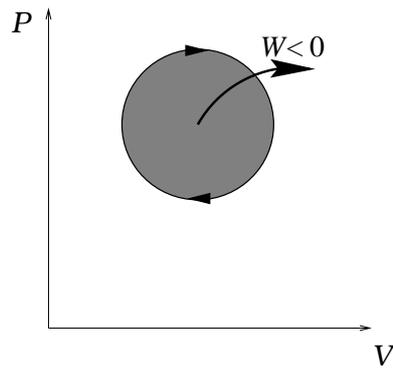


Figure 4.11: Sens d'un cycle thermodynamique moteur.

Ex. 4 - 8 : Distance intermoléculaire

Comparer la densité moléculaire, puis l'ordre de grandeur de la distance moyenne entre deux molécules dans le modèle du gaz parfait, à :

- 8.1. $T = 0^\circ\text{C}$ et $P = 1 \text{ atm}$
- 8.2. $T = 0^\circ\text{C}$ et $P = 100 \text{ atm}$
- 8.3. $T = 100^\circ\text{C}$ et $P = 1 \text{ atm}$
- 8.4. $T = 100^\circ\text{C}$ et $P = 100 \text{ atm}$

La variation serait elle du même type dans un état condensé

Ex. 4 - 9 : Vitesse des molécules du néon

Du néon (Ne , $M = 20 \text{ g.mol}^{-1}$) occupe un volume V sous une pression P . Quelle est la vitesse quadratique moyenne des molécules à la température uniforme

- $T = 273 \text{ K}$.
- $T = 373 \text{ K}$.
- $T = 473 \text{ K}$.

Ex. 4 - 10 : Equation d'état de l'azote

La différentielle de pression d'une mole d'azote est donnée entre 0 et 40 atm par l'expression suivante :

$$dP = -\frac{RT}{V^2} \left(1 + 2\frac{A}{V}\right) dV + \frac{R}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right) dT$$

Donner l'équation d'état de ce gaz pour le domaine de pression envisagé, sachant que ce gaz se comporte comme un gaz parfait pour les faibles pressions ($PV \rightarrow 0$ quand $T \rightarrow 0$).

Rep. : $P(V, T) = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{A}{V}\right) + P_0$

Ex. 4 - 11 : Equation d'état d'un gaz réel

L'étude expérimentale d'un gaz réel à permis de déterminer ses coefficients thermoélastiques :

$$\alpha = \frac{R}{PV} + aVT^2$$

$$\chi = \frac{RT}{VP^2}$$

Etablir son équation d'état.

Rep. : $V(P, T) = \frac{RT}{P} + \frac{aV^2T^3}{3} + V_0$

Ex. 4 - 12 : Equation d'état de Diétérici

Un gaz de Diétérici à pour équation molaire :

$$P(V - b) = RT \exp\left(-\frac{a}{RTV}\right)$$

12.1. Donner les expressions des coefficients thermoélastiques α et β de ce gaz.

12.2. Cette équation peut s'écrire pour les faibles pressions :

$$PV = RT \left(1 + \frac{A}{V}\right)$$

12.2.1. Retrouver l'équation d'état du gaz parfait si $V \rightarrow \infty$

12.2.2. Déterminer A par un développement limité au premier ordre en $1/V$.

12.2.3. Que deviennent α et β ?

Rep. : $A = -a/RT$

Ex. 4 - 13 : Equation d'état d'un fil élastique

Déterminer l'équation d'état d'un fil élastique à la température T de longueur L et de section S , notée $f(F, T, L) = \text{cste}$, dans un domaine où le coefficient de dilatation

$$\lambda = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F$$

et le module d'élasticité

$$Y = \frac{L}{S} \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_T$$

peuvent être considéré comme constants.

Ex. 4 - 14 : Gaz de van der Waals

Une mole de CO_2 obéit à l'équation de van der Waals : $(P + a/V^2)(V - b) = RT$.

14.1. Déterminer les coefficients thermoélastiques α et β en fonction des variables V et T .

14.2. A partir de la relation générale entre les coefficients α , β et χ_T , trouver l'expression du coefficient χ_T du gaz de van der Waals.

14.3. Dans le cas où l'on peut négliger la pression interne du gaz, montrer que :

$$\chi_T = \frac{V}{R} \frac{\alpha^2}{\beta}$$

Rep. : $\alpha = \frac{R}{PV - \frac{a}{V} + \frac{2ab}{V^2}}$, $\beta = \frac{R}{P(V-b)}$, $\chi_T = \frac{V-b}{PV - \frac{a}{V} + \frac{2ab}{V^2}}$

Ex. 4 - 15 : **Coefficients thermoélastiques**

Montrer que $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \chi_T}{\partial T}\right)_P$.

Calculer α , β et χ pour un gaz parfait.

Chapitre 5

Energie Interne et Premier Principe

L'énergie interne est essentiellement une grandeur macroscopique caractérisant des phénomènes microscopiques. C'est une grandeur fondamentale de la thermodynamique. Avant de définir l'origine microscopique de l'énergie interne, souvenons nous que nous avons vu en mécanique que : l'énergie mécanique d'un système isolé se conserve, ce qui se traduit par :

$$E_{\text{mec}} = E_{\text{pot}}^{(G)} + E_{\text{cin}}^{(G)} = \text{constante}$$

où $E_{\text{pot}}^{(G)}$ et $E_{\text{cin}}^{(G)}$ sont respectivement l'énergie potentielle et l'énergie cinétique du centre de masse du système noté G . Un système macroscopique peut très bien être immobile dans le référentiel du laboratoire et que ses constituants ait quand même une énergie cinétique non nulle. C'est cette énergie cinétique qui est à l'origine de l'énergie interne. La mécanique ne prend pas en compte cet aspect de l'énergie. La mécanique s'intéresse à l'état macroscopique d'un système et non pas à son état microscopique. Ce qui se passe dans le système n'intéresse pas et échappe à la mécanique.

En mécanique, il est suffisant de raisonner dans le référentiel du centre de masse du système en lui affectant des valeurs physiques globales du système (masse, vitesse, impulsion ...). En fait, l'énergie totale d'un système ne se réduit pas son énergie mécanique.

La plupart des systèmes macroscopiques ne sont pas isolés (i.e. subissant des frottements par exemple) et donc leur énergie mécanique ne se conserve pas. Les frottements dégagent de la chaleur. Avant 1850, la chaleur et le travail était deux quantités physiques complètement distinctes. Elles s'exprimaient d'ailleurs avec des unités complètement indépendantes. Le travail s'exprime en Joules et la quantité de chaleur s'exprime en Calories. Il existe un lien entre le travail (mécanique) et la chaleur (due aux frottements). L'expérience de Joule (1850) permet de l'établir sans ambiguïté et donne la relation universelle entre le Joule et la calorie.

5.1 L'expérience de Joule

Le schéma de l'expérience de Joule est représenté sur la figure 5.1. Un récipient dont les parois sont diathermales est rempli d'eau. Un arbre à palette est libre de tourner dans le liquide. Cet arbre est entraîné en rotation par la chute d'une masse.

Le système étudié est uniquement l'eau contenue dans l'enceinte. On effectue donc un bilan de ce

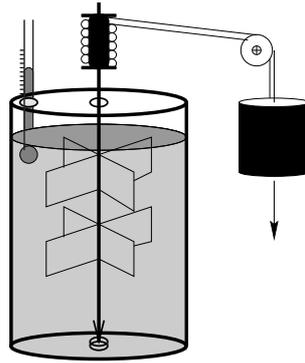


Figure 5.1: Expérience de Joule.

entre et de que qui sort du liquide en terme de travail et de chaleur.

L'expérience se déroule en deux étapes. Dans la première la masse tombe, entraîne les palettes et le liquide s'échauffe. Dans la deuxième temps, le liquide change de la chaleur avec l'extérieur jusqu'à ce qu'il soit revenu à sa température initiale. Donc, les conditions thermodynamiques de pression et température du liquide sont les mêmes au début et à la fin de l'expérience.

Nous allons quantifier le travail et la chaleur échangée entre le liquide et l'extérieur.

- Dans un premier temps, la masse suspendue au fil subit l'attraction terrestre ($\vec{F} = m\vec{g}$) et effectue un travail

$$W = \vec{F} \cdot \vec{l}$$

pendant sa chute sur une hauteur l . Elle fournit donc ce travail à l'eau contenue dans le calorimètre. La masse ne fournit pas directement de chaleur ($Q = 0$) au système. Pendant la chute de la masse, on constate que la température du liquide passe de T_i à T' . Cette élévation est bien due au travail W transféré au liquide. Les palettes du dispositif, en tournant, agitent les molécules d'eau. La vitesse quadratique moyenne des molécules d'eau devient de plus en plus importante. La température de l'eau augmente donc.

- Dans un second temps, on attend que l'eau revienne à la température initiale en échangeant la quantité de chaleur : $Q' = c(T_i - T')$ avec l'extérieur. Ici c est la chaleur spécifique de la masse d'eau contenue dans le récipient. Du temps de Joule, elle était exprimée en calories/degres si bien que la chaleur cédée par le liquide et exprimée en calories. Il n'y a pas d'échange de travail $W = 0$ pendant cette phase.

Le système constitué par l'eau à l'intérieur du calorimètre est revenu à son état initial.

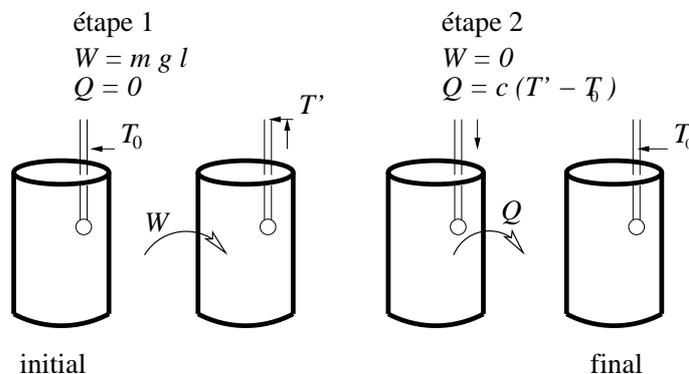


Figure 5.2: Cycle de l'expérience de Joule.

Le liquide a fait un *cycle*. Joule a mesuré W en Joules et Q en Calories. De toute façon avant cette expérience, on ne soupçonnait pas que la chaleur puisse être mesurée en autre chose qu'en calorie. Il a calcul le rapport :

$$J = \frac{W}{Q}$$

Joule remarque la propriété fondamentale suivante :

Le rapport J

- est constant



Propriété 25

- indépendant de la nature du fluide
- indépendant de la quantité de liquide dans le calorimètre
- indépendant des caractéristique du calorimètre.

Ce qui lui permet d'énoncer une première forme du principe d'équivalence :

Lorsqu'un système matériel subit un cycle de transformations au cours duquel il y a échange de chaleur de travail avec le milieu extérieur, il existe un rapport constant entre les signes et les grandeurs des quantités de travail et de chaleur échangées.

Ce rapport est universel. Il vaut

$$J = W/Q = 4.18 J/cal$$

¹ Ce principe montre que la chaleur et le travail sont deux formes d'énergie que le système peut emmagasiner et restituer. Il n'y a alors plus de raison de les exprimer dans des unités différentes.

W et Q sont positifs s'ils sont reçus par le système et négatifs dans le cas contraire.

Pour un cycle on a : $W + JQ = 0$. Si le travail est fourni, la chaleur est cédée.

On a donc équivalence entre le travail et la chaleur. Ce sont deux formes d'énergie et on peut utiliser le même système d'unités $\Rightarrow W + Q = 0$

Par exemple :

- Dans une machine thermique on fournit de la chaleur $Q > 0$ et on récupère du travail $W < 0$.

- Dans un réfrigérateur on fournit du travail au système ($W > 0$) (compression adiabatique) et celui-ci cède de la chaleur au milieu extérieur ($Q < 0$).

5.2 Premier principe de la thermodynamique

La variation d'énergie interne du système entre les deux états d'équilibre notés 1 et 2 est égale à la somme algébrique des quantités d'énergie mécanique W (travaux des forces extérieures) et calorifique Q (quantité de chaleur) reçues du milieu extérieur.

Premier Principe : $\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$

Cette équation est un bilan énergétique

Si $W > 0$, le milieu extérieur a effectué un travail moteur

Si $Q > 0$, le flux de chaleur est allé de l'extérieur vers l'intérieur.

Si on a effectué un cycle, alors $U_2 = U_1 \Rightarrow W = -Q$

L'énergie interne étant une fonction d'état, on peut connaître l'énergie interne dans l'état final et dans l'état initial. En revanche, on ne peut pas déterminer le travail dans l'état initial et dans l'état final. En fait déterminer le travail à un instant donné n'a pas de sens. L'énergie interne est une notion thermodynamique, elle peut être déterminée en prenant une "photographie" du système à un instant donné. Le travail et la quantité de chaleur sont, eux, dus à des échanges avec l'extérieur. Ce sont des processus dynamiques. Pour les évaluer, il faudrait donc regarder

¹ 1 calorie est la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un gramme d'eau de 1 C

un "film" montrant l'évolution du système. Le travail et la quantité de chaleur ne sont donc pas des fonctions d'état. Ils ne dépendent pas seulement de l'état initial et de l'état final mais aussi de comment le système a évolué entre ces deux états.

5.2.1 Transformations infinitésimales

Une transformation peut être vue comme la succession d'état d'équilibre infiniment voisins. La différentielle de l'énergie interne s'exprime alors comme :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

où δW et δQ dépendent du chemin suivi et pas dU .

Il faut bien noter la différence de notation entre δ pour une variation élémentaire de travail, par exemple, et d pour une variation élémentaire d'énergie interne. Lorsque la valeur de la différence d'une grandeur physique entre un état initial et un état final ne dépend que de ces états (initial et final), cette grandeur est une différentielle totale exacte. Le volume, l'énergie interne sont des différentielles totales exactes. Une variation infinitésimale d'une telle grandeur est notée d . Lorsque, au contraire, la différence entre les valeurs d'une grandeur entre l'état final et l'état initial dépend de la façon dont s'est effectuée la transformation alors cette grandeur n'est pas une différentielle totale exacte et une variation infinitésimale d'une telle grandeur est notée δ .

5.3 Fonction d'état

Si l'état d'un système est connu à un instant donné, alors l'énergie interne du système dans cet état peut être théoriquement calculée. Cette quantité dépend uniquement de l'état du système et pas du tout des processus qui sont intervenus pour le placer dans cet état.

L'énergie interne, la masse, la quantité de charge électrique, le volume, la pression, la température, la quantité de mouvement, le nombre de moles sont toutes des fonctions d'état.

5.4 Origine microscopique de l'énergie interne d'un système

Soit un système constitué de N molécules ayant chacune une position \vec{r}_i et une vitesse \vec{v}_i dans le référentiel du laboratoire et une masse m . Le système peut être pour l'instant en phase solide,

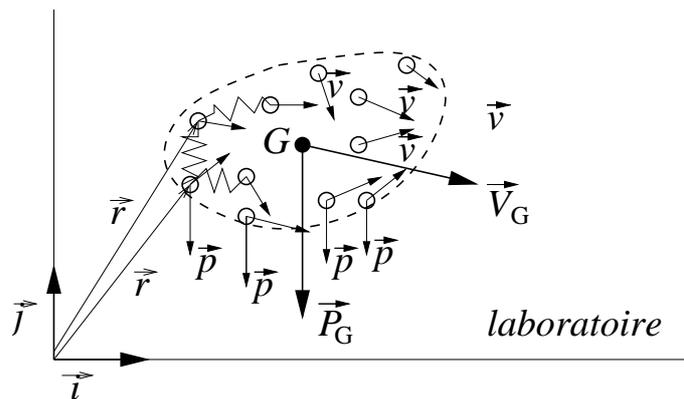


Figure 5.3: .

liquide ou gazeuse. L'énergie totale du système dans le référentiel du laboratoire est :

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 + \sum_{i=1}^N m_i g z_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N U_{\text{pot}}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)$$

Les sommes dans l'équation ci dessus sont effectuées sur l'ensemble des atomes i et j du système. Le premier terme est le terme cinétique de la molécule i , le deuxième et son terme d'énergie potentielle de pesanteur au sens de la mécanique macroscopique et le dernier terme est un terme d'énergie potentielle dû aux interactions entre toutes les paires de molécules du système. Ce dernier terme peut être par exemple de l'énergie d'interaction de van der Waals entre les atomes :

$$U_{\text{pot}}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = -\frac{A_{ij}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^6} + \frac{C_{ij}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{12}}$$

La position et la vitesse de chaque particule du système par rapport au laboratoire peuvent être écrites comme la somme d'une contribution dans le centre de masse et de la contribution du centre de masse dans le repère du laboratoire. Si \vec{V}_G la vitesse du barycentre du système et sa position \vec{OG} est repérée par rapport à un point fixe, on a :

$$\vec{r}_i = \vec{OG} + \vec{r}'_i$$

$$\vec{v}_i = \vec{V}_G + \vec{v}'_i$$

où \vec{v}'_i est la vitesse de la particule i dans le repère barycentrique i.e. immobile macroscopiquement et \vec{r}'_i est sa position par rapport au barycentre. L'énergie totale s'écrit alors :

$$E_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i'^2 + \sum_{i=1}^N m \vec{V}_g \vec{v}'_i + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i V_G^2 + \sum_{i=1}^N m g z_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N U_P(|\vec{r}'_i - \vec{r}'_j|)$$

- le premier terme est l'énergie cinétique des molécules dans le repère du système.
- Le deuxième terme est nul car, par définition, dans le repère barycentrique, on a $\sum_i m_i \vec{r}'_i = \vec{0}$. En dérivant par rapport au temps, on obtient $\sum_i m_i \vec{v}'_i = \vec{0}$.
- Le troisième terme est simplement l'énergie cinétique du centre de masse du système : $\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i V_G^2 = \frac{1}{M} V_G^2$.
- Le quatrième terme peut être écrit, comme l'énergie de pesanteur du système : $\sum_i m_i g z_i = M g z_c$.
- le cinquième terme est l'énergie potentielle d'interaction entre les molécules du système.

L'énergie mécanique du système est la somme de ces deux termes :

$$E_{\text{mec}}(z_G, \vec{V}_G) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i V_G^2 + M g z_G$$

L'énergie totale du système devient :

$$E_{\text{tot}} = U(\{\vec{r}'_i, \vec{v}'_i\}) + E_{\text{mec}}(z_G, \vec{V}_G)$$

où $U(\{\vec{r}'_i, \vec{v}'_i\})$ est l'énergie interne du système donnée par.

$$U(\{\vec{r}'_i, \vec{v}'_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i'^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N U_P(|\vec{r}'_i - \vec{r}'_j|)$$

Le premier terme de l'équation ci dessus est l'énergie interne cinétique du système qui ne dépend que de la vitesse des molécules dans le référentiel du système et le second est l'énergie potentielle interne du système qui ne dépend que de la distance entre les molécules. Sa valeur est donc, la même dans le référentiel du laboratoire que dans le référentiel du centre de masse.

L'énergie interne d'un système est la somme de l'énergie cinétique de ses constituants microscopiques dans le référentiel barycentrique et de toutes les énergies potentielles d'interaction entre ses divers constituants.

L'énergie potentielle d'interaction entre deux éléments du système a diverses origines suivant le type d'interaction mise en jeu entre les éléments. Mais dans tous les cas, l'énergie potentielle ne

dépend que de la distance entre les éléments. L'énergie potentielle d'interaction entre deux atomes est bien donnée par le potentiel de van der Waals :

$$U_{\text{vdW}}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = -\frac{A_{ij}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^6} + \frac{C_{ij}}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^{12}}$$

L'énergie potentielle d'interaction entre deux charges électriques est bien donnée par le potentiel électrostatique :

$$U_{\text{el}}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2}$$

L'énergie potentielle d'interaction entre deux masses est bien donnée par de l'énergie potentielle de pesanteur :

$$U_{\text{gr}}(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) = -G \frac{m_i m_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2}$$

5.4.1 Energie interne d'un solide

Comme nous l'avons déjà vu, les atomes d'un solide sont arrangés sur les noeuds d'un réseau. Il en résulte que l'énergie d'interaction potentielle entre les atomes premiers voisins est minimum. L'énergie potentielle d'un solide est alors minimum :

$$U_P^{\text{sol}} = U_P^{\text{min}}$$

La vitesse moyenne des atomes est très faible. Leur énergie cinétique interne est donc aussi très faible.

$$U_K^{\text{sol}} \rightarrow 0$$

L'énergie interne est pratiquement égale à l'énergie potentielle et elle est donc quasi constante.

$$U_{\text{sol}} = U_P^{\text{min}} \ll 0$$

5.4.2 Energie interne d'un liquide

Dans un liquide, les distances entre atomes proches voisins est la même que dans un solide. Cependant le désordre qui règne dans un liquide induit que le nombre moyen d'atomes à la distance de van der Waals est beaucoup plus faible que dans un solide. Cette situation est donc énergétiquement moins favorable et l'énergie potentielle d'interaction du système est donc plus importante dans un liquide que dans un solide.

$$0 > U_P^{\text{liq}} > U_P^{\text{min}}$$

De plus les atomes ont une vitesse moyenne plus importante dans un liquide, l'énergie cinétique est donc plus importante.

$$U_K^{\text{liq}} > 0$$

On a donc pour l'énergie interne du liquide :

$$U_{\text{liq}} > U_{\text{sol}}$$

5.4.3 Energie interne du gaz parfait

La distance moyenne entre les atomes d'un gaz parfait est très importante et l'énergie potentielle d'interaction est donc nulle :

$$U_P^{\text{gaz}} = 0$$

En revanche, l'énergie cinétique est très importante. On a, d'après la définition de la température :

$$U_K^{\text{gaz}} = \frac{3}{2}RT \gg 0 \quad (5.1)$$

L'énergie interne du gaz parfait est donc :

$$U_{\text{gaz}} = \frac{3}{2}RT > U_{\text{liq}}$$

5.5 Systèmes thermodynamiques

Un système est une région contenant un ensemble macroscopique de molécules. On peut distinguer plusieurs types de systèmes :

- les systèmes isolés : aucun échange avec l'extérieur.
- les systèmes fermés : pas de d'échanges de matière, mais échange d'énergie (W,Q).
- les systèmes ouverts : échange de matière possible. figure 5.1.

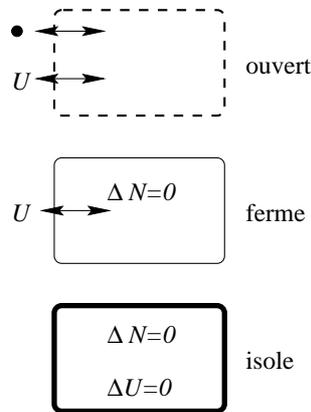


Figure 5.4: Différents systèmes thermodynamiques

5.6 Transformation isochore

Une transformation isochore se produit à volume constant. Au cours de cette transformation, le volume du fluide ne varie pas. Par conséquent, le travail des forces extérieures est nul : $W = 0$. D'après le premier principe, la variation d'énergie interne est donc uniquement d'origine calorifique. Seul le transfert d'énergie calorifique modifie l'énergie interne du système et on a donc :

$$\Delta U_{\text{isochore}} = Q_v$$

où Q_v est la quantité de chaleur apportée au système. Ce résultats est valable pour n'importe quel fluide et n'importe quelle transformation isochore.

De façon générale, en prenant comme variables indépendantes V et T (car le volume et la température sont fixés alors que la pression varie) on a donc $U = U(T, V)$ et

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Pour une transformation isochore infinitésimale, on a alors :

$$\delta Q_V = dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

On peut alors introduire la capacité calorifique du système à volume constant

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

et on a :

$$\delta Q_V = C_V dT$$

5.6.1 Capacité calorifique à volume constant

La capacité calorifique à volume constant, C_v , s'exprime en joule/K. Elle mesure la facilité d'élever la température d'un système de $1^\circ K$ lorsque son énergie interne est augmentée (en apportant du travail ou de la chaleur) de 1 Joule tout en conservant le volume du système constant. La pression quant à elle est libre de fluctuer afin que l'état final du système vérifie l'équation d'état.

Considérons, un système de masse m , la capacité calorifique du système à volume constant est donnée par :

$$C_v = \frac{\Delta U}{\Delta T}$$

si $\Delta U = Q_V$ est la quantité d'énergie (uniquement calorifique) apportée au système et ΔT sa variation de température. Si la quantité de matière (et donc la masse) du système est doublée, alors pour le même apport d'énergie ΔU , la variation de température est de $\Delta T/2$ environ et la capacité calorifique du nouveau système est :

$$C'_v = 2 \frac{\Delta U}{\Delta T} = 2C_v$$

C_v est donc une grandeur extensive car elle dépend de la quantité de matière du système.

Comme la capacité calorifique est pratiquement proportionnelle à la masse du système, on définit la capacité calorifique (ou thermique) massique : c_v telle que

$$C_v = mc_v$$

où m est la masse du corps étudié.

De même, on définit, la capacité calorifique molaire :

$$C_v^{(m)} = Mc_v$$

ou M est la masse molaire du corps. On a donc :

$$C_v^{(m)} = \frac{M}{m} C_v = \frac{C_v}{n}$$

Cette quantité est maintenant intensive car elle ne dépend plus de la quantité de matière du système. Elle ne dépend que de la nature chimique du corps étudié et elle varie avec le volume et la température.

5.7 Transformation isobare

On cherche maintenant à exprimer la chaleur spécifique d'un système dans lequel la pression est maintenue constante. Pendant une transformation isobare la pression reste constante on a donc $P_{\text{ext}}(t) = P_{\text{ext}}$. L'équation donnant le travail peut alors s'intégrer facilement et on obtient :

$$W = -P_{\text{ext}}\Delta V$$

, d'où la variation d'énergie interne du système :

$$\Delta U = -P_{\text{ext}}\Delta V + Q_p$$

ce qui peut être écrit :

$$\Delta(U + P_{\text{ext}}V) = Q_p$$

Nous voyons que nous pouvons définir une nouvelle grandeur

$$H = U + P_{\text{ext}}V$$

dont la variation pendant une transformation isobare est égale à la quantité de chaleur apportée au système. Cette grandeur est l'enthalpie. Comme l'énergie interne et le volume sont des fonctions

d'état et que la pression est constante alors l'enthalpie est une fonction d'état.² du système et on a donc :

$$\Delta H_{\text{isobare}} = Q_p$$

Pour une transformation infinitésimale isobare, on a donc $\delta Q = dH$. En prenant pour H les variables indépendantes P et T (car ce sont celle qui sont fixées et le volume varie), dH s'écrit :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT = C_p dT$$

d'où, on obtient la capacité calorifique du système, à pression constante :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

5.7.1 Capacité calorifique à pression constante

C'est une grandeur intensive. De la même façon que pour C_v on peut définir les capacités calorifiques massique et molaire à pression constante :

$$c_p = \frac{C_p}{m}$$

$$C_p^{(m)} = \frac{C_p}{n}$$

qui sont des grandeurs intensive.

Tout comme C_v , la quantité C_p est une propriété physique du corps étudié et elle se mesure expérimentalement. Il suffit de mesurer la variation de température d'un corps lorsque une quantité de chaleur connue lui est transférée.

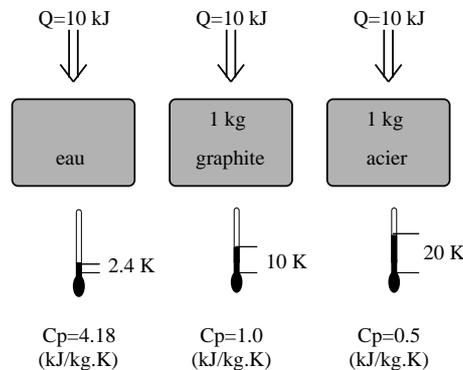


Figure 5.5: Mesure de C_p

Dans les exemples de la fig.5.7.1, le volume des système augmente (car les coefficient de dilatation isobare sont positifs) de sorte à ce que l'équation d'état du système soit vérifiée dans l'état final. La capacité calorifique massique, c_p de chaque élément est déterminée par :

$$C_p = mc_p = \frac{Q_P}{\Delta T}$$

d'où :

$$c_p = \frac{Q_P}{m\Delta T}$$

²Le mot enthalpie vient du grec $\epsilon\nu\theta\alpha\lambda\pi\epsilon\nu$ qui signifie réchauffer traduit bien cette propriété. La lettre H qui la caractérise vient du nom du physicien Hermann von HELMHOLTZ.

Cette quantité, contrairement à C_P est une caractéristique intrinsèque du corps, indépendante de sa masse.

En règle générale, elle dépend de la température, mais on peut souvent la considérer comme fixée dans le gamme de température sur laquelle on effectue la mesure.

5.8 Transformation adiabatique

Dans une tranformation isolé, on a vu que on a $\Delta U = 0$. Ce qui signifie que la quantité de chaleur échnagée avec l'extérieur est l'opposé du travail : $Q = -W$. Par exemple lors de la compression du gaz isolé, le travail reçu est échangé en chaleur perdues à travers les parois. Dans une telle

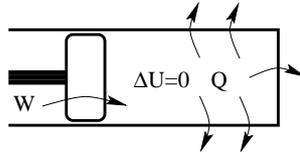


Figure 5.6: compression d'un gaz isolé

transformation, on a $\Delta T = 0$ pour un gaz parfait. La compression isolé ne conduit pas à une élévation de température.

Nous allons maintenant étudier les processus entrant en jeu pendant une transformation adiabatique. Une transformation adiabatique est une tranfoirmation pour laquelle la quantité de chaleur échangé avec l'extérieur est nulle. Supposons maintenant que le gaz subisse une transformation adiabatique, i.e., une transformation telle que $\delta Q = 0$. De façon pratique, une telle condition est obtenue en calorifugeant les parois du recipient du fluide. Un système est calorifugé lorsqu'il

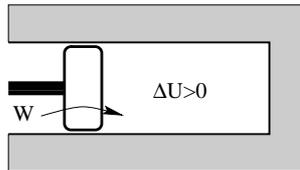


Figure 5.7: compression adiabatique d'un gaz

entouré d'un matériau qui ne diffuse pas l'énergie cinétique des molécules. Ainsi, ce matériau interdit l'échange de chaleur avec l'extérieur. Le meilleur matériau calorifugeur est donc le vide et de manière générale, les matériau très aérés (laine, laine de verre, ...) sont bon calorifugeur.

Lors d'une transformation adiabatique, nous avons donc :

$$\Delta U = W$$

Pour un gaz parfait, une compression adiabatique s'accompagne toujours d'une élévation de température :

$$\Delta T = \frac{W}{C_v}$$

5.8.1 Equation d'une adiabatique du gaz parfait

On cherche à caractériser les variations des fonctions d'état du système lors d'une variation adiabatique. Il faut tout d'abord noter que lors d'une transformation adiabatique, le volume, la température et la pression varient toutes les trois. L'état initial d'une transformation est caractérisé par les variables P_i , V_i et T_i et l'état final par P_f , V_f et T_f . On a donc $dU = \delta W + \delta Q = -P dV$. De plus, lors d'une telle transformation, on a $Q = 0$ et la variation d'énergie interne s'écrit :

$$\Delta U = C_v dT = W_{\text{adiab}}$$

Pour un gaz parfait on a les relation suivantes :

$$C_p - C_v = nR$$

$$\gamma = C_p/C_v$$

La capacité calorifique à volume constant est donc donnée par $C_v = n \frac{R}{\gamma-1}$. D'après la forme de la différentielle de l'énergie interne, on a :

$$n \frac{R}{\gamma-1} dT = -P dV$$

D'après la relation des gaz parfaits, on a

$$PV = nRT \Rightarrow P dV + V dP = nR dT$$

d'où on trouve le relation entre le volume et la pression :

$$\frac{P dV + V dP}{\gamma - 1} = -P dV$$

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0$$

qui peut s'intégrer facilement car γ est indépendant de la pression et du volume :

$$\gamma \ln V + \ln P = \text{cste}$$

$$\ln PV^\gamma = \text{cste}$$

$$PV^\gamma = \text{constante} = P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$$

A l'aide de la relation des gaz parfaits, on peut exprimer cette relation en fonction des autres couples de variables :

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante}$$

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{constante}$$

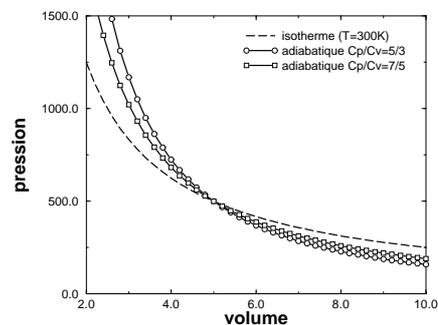


Figure 5.8: Transformation isotherme et adiabatiques représentées sur un diagramme P, V

5.8.2 Travail d'une adiabatique

La différence d'énergie interne entre l'état initial et l'état final d'un gaz ayant été transformé adiabatiquement et le travail reçu pendant cette transformation :

$$\Delta U_{\text{adiab}} = W$$

où le travail est :

$$W = - \int_i^f P \, dV \quad \text{avec} \quad PV^\gamma = P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma$$

$$W_{\text{adiab}} = -P_i V_i^\gamma \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V^\gamma} \quad (5.2)$$

$$= -\frac{P_i V_i^\gamma}{1-\gamma} (V_f^{1-\gamma} - V_i^{1-\gamma}) \quad (5.3)$$

$$W_{\text{adiab}} = \frac{P_i V_i - P_f V_f}{1-\gamma} \quad (5.4)$$

5.8.3 Comparaison de transformations adiabatique et isotherme

Considérons un système dans un état initial (P_i, V_i, T_0) ainsi que la transformation isotherme qui le fait passer dans l'état (P_f, V_f, T_0) . Dans un diagramme de Clapeyron, une telle transformation est donnée par la courbe

$$P(V) = \frac{nRT_0}{V}$$

dont la pente en tout point s'écrit :

$$\left(\frac{dP}{dV} \right)_{\text{isoth}} = -\frac{nRT_0}{V^2}$$

Considérons maintenant la transformation adiabatique qui fait passer le système du même état initial à un état final ayant même volume : $(P_i, V_i, T_0) \rightarrow (P_f, V_f, T_f)$. La courbe représentant cette transformation dans un diagramme de Clapeyron est donnée par :

$$P(V) = P_i \left(\frac{V_i}{V} \right)^\gamma$$

dont la pente en tout point est :

$$\left(\frac{dP}{dV} \right)_{\text{adiab}} = -\frac{\gamma P_i V_i^\gamma}{V^{\gamma+1}}$$

Le rapport entre les pentes des deux courbes au point (P_i, V_i, T_0) est :

$$r = \frac{\left(\frac{dP}{dV} \right)_{\text{adiab}}}{\left(\frac{dP}{dV} \right)_{\text{isoth}}} \quad (5.5)$$

$$= \gamma \frac{P_i V_i^\gamma}{nRT_0} \frac{V_i^2}{V_i^{\gamma+1}} \quad (5.6)$$

$$= \gamma > 1 \quad (5.7)$$

Ce résultat montre la courbe correspondant à la transformation adiabatique décroît plus vite que celle correspondant à la transformation isotherme. Le volume (et donc aussi la température) final obtenu après une détente adiabatique est plus petit que celui obtenu par une transformation isotherme.

5.9 Rapport C_p/C_v - Expérience de Clément-Désormes

La méthode de Clément-Désormes permet de mesurer expérimentalement le rapport $\gamma = C_p/C_v$. Elle consiste à remplir un ballon d'air sous une pression P et à laisser l'air se thermostatier avec l'extérieur à la température T_0 . Un robinet mettant ainsi en contact l'air du ballon et l'air atmosphérique de manière adiabatique est ouvert et refermé très rapidement. Pendant cette détente, la pression dans le ballon est ramenée à la pression atmosphérique P_a et la température a diminué jusqu'à la valeur T . Lors que le robinet est refermé, la température de l'air dans le ballon va augmenter lentement jusqu'à ce qu'elle soit à nouveau égale à celle du thermostat.

Ces transformations sont représentées sur le diagramme de Clapeyron ci dessous Lors de

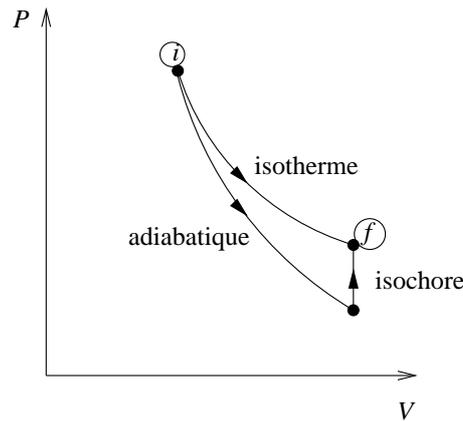


Figure 5.9: Représentation de l'expérience de Clément-Désormes

l'échappement adiabatique de l'air du ballon, on a :

$$P^{(1-\gamma)}T^\gamma = \text{constante}$$

ce qui peut être récrit sous forme différentielle :

$$(1 - \gamma) \ln P + \gamma \ln T = \text{constante}'$$

$$(1 - \gamma) \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dT}{T} = 0$$

Pour de petite variation, on a :

$$(1 - \gamma) \frac{\Delta P}{P} + \gamma \frac{\Delta T}{T} = 0$$

Pendant cette première étape du processus la pression et la température ont toutes les deux chuté.

Lors le robinet est refermé, le gaz restant dans le ballon va se thermostatier lentement avec l'extérieur. Cette transition s'effectue à volume constant et on a pendant cette phase la loi des gaz parfait qui est valable :

$$P'V = NRT'$$

$$V dP' = NR dT'$$

ce qui donne :

$$\frac{dP'}{P'} = \frac{dT'}{T'}$$

et pour des petites variations :

$$\frac{\Delta P'}{P'} = \frac{\Delta T'}{T'}$$

Pendant cette seconde phase la température et la pression ont toutes deux augmentées. De plus, on a

$$\Delta T = -\Delta T'$$

Le bilan des deux transformations permet d'écrire :

$$\left(\frac{1-\gamma}{\gamma}\right) \frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta P'}{P}$$

où ont a égalisé P et P' . Le rapport des capacités calorifiques est trouvé facilement :

$$\gamma = \frac{\Delta P}{\Delta P - \Delta P'}$$

5.9.1 Rapport C_p/C_v - Expérience de Rüchardt

La méthode de Rüchardt permet de déterminer le rapport γ des capacités thermiques à pression et volume constants en étudiant le mouvement d'une bille de masse m dans un tube de verre de diamètre d relié à un réservoir contenant un gaz a la pression P .

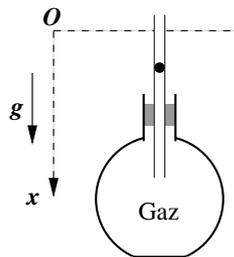


Figure 5.10: Expérience de Rüchardt

La bille métallique de diamètre très voisin de celui du tube, se comporte comme un piston étanche. Lorsqu'on la laisse tomber d'une certaine hauteur, on constate qu'elle oscille autour d'une position d'équilibre repérée par $x = 0$ et que son mouvement finit par s'amortir.

La bille se comporte en fait comme un piston étanche et l'équation de son mouvement s'écrit à l'aide de la relation fondamentale de la dynamique :

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = mg + F_P$$

où F_P est la force due à la différence de pression à l'extérieur de l'enceinte, notée P_a et supposée constante, et à l'intérieur notée P . Il va de soit que, le piston étant étanche, la valeur de P ne dépend que de x . Les forces de pression, comptée positivement lors qu'elles sont dirigées vers le bas, sont donc :

$$F_P = (P_a - P(x))S$$

où S est la section droite de la bille. L'équation horaire de la bille est donc :

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} - (P_a - P(x))S = mg$$

En admettant que l'évolution du système se fait sans que le gaz à l'intérieur du réservoir n'échange de chaleur avec l'extérieur, la formule associée à l'évolution des systèmes adiabatiques :

$$PV^\gamma = \text{constant}$$

est utilisée sous sa forme différentielle, obtenue par :

$$\ln P + \gamma \ln V = \text{constant}'$$

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

qui donne ici, en supposant de faibles variations de pression et de volume :

$$\frac{P(x) - P_a}{P_a} + \gamma \frac{Sx}{V_0} \approx 0$$

Ce résultat peut être injecté dans l'équation horaire, ce qui donne :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{P_a \gamma S^2}{mV_0} x = g$$

Cette équation est l'équation caractéristique de l'évolution d'un système effectuant des oscillations harmoniques de pulsation

$$\omega_0 = S \sqrt{\frac{P_a \gamma}{mV_0}}$$

et de période :

$$T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0}$$

La mesure de T_0 peut se faire très facilement expérimentalement et on en déduit :

$$\gamma = \frac{4\pi^2}{T_0^2} \frac{mV_0}{P_a S^2}$$

Pour un dispositif tels que : $V = 10.1$ litres, $m = 167$ g., $S = 2.01\text{cm}^2$, $P_a = 103100$ Pa et $g = 9.81\text{m.s}^{-2}$, des mesures de γ effectuées avec de l'air donnent un temps total de 6.57 secondes pour 6 oscillations, ce qui donne $\gamma = 1.34$. L'air étant composé principalement de gaz diatomiques (N_2 et O_2), le résultat théorique est $\gamma = 7/5 = 1.4$.

Il faut noter qu'avec cette méthode les oscillations sont assez rapidement amorties. Une augmentation du nombre d'oscillations prises en compte ne permet alors pas d'améliorer la qualité du résultat, au contraire.

5.9.2 Différence $C_p - C_v$

Cas du gaz parfait

Nous avons défini deux capacités calorifiques qui permettent de relier la variation de température du système à la chaleur apportée au système. On observe expérimentalement que l'on a toujours $C_p > C_v$.

La différence entre les capacités calorifiques s'exprime comme :

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

Nous avons écrit que $H = U + PV$. En différentiant, nous obtenons :

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

Or pour un gaz parfait, on a

$$\frac{\partial PV}{\partial T} = nR$$

et comme l'énergie interne est indépendante du volume et de la pression, on a, pour une mole de gaz parfait :

$$C_p^{(m)} - C_v^{(m)} = R$$

Les valeurs de C_p et C_v sont regroupées dans le tableau ci dessous ainsi que la valeur du rapport $\gamma = C_p/C_v$ pour des gaz monoatomique, diatomique et triatomiques.

	C_p	C_v	γ
monoatomique	$5R/2$	$3R/2$	$5/3$
diatomique	$7R/2$	$5R/2$	$7/5$
triatomique	$9R/2$	$7R/2$	$9/7$

Tableau 5.1: Valeur de C_p , C_v et γ

Cas général

Reprenons les définitions des capacités calorifiques, nous pouvons écrire :

$$C_p - C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

L'énergie interne est une fonction d'état de P , V et T qui eux même sont reliés par l'équation d'état du système. On peut exprimer U en fonction de n'importe quelle paire de variables choisies parmi P , V et T :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

D'autre part V peut être exprimé en fonction de P et T dès lors que l'équation d'état est connue.

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

En remplaçant dV par son expression en fonction de P et T dans l'équation donnant dU et en regroupant les termes, on obtient :

$$dU = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \right] dP$$

La différentielle totale exacte de U peut aussi s'exprimer directement en fonction de P et T :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP$$

et en comparant les deux expressions ci dessus, il vient :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

ce qui donne alors :

$$C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

L'expression entre crochets a la dimension d'une pression. Le terme P est la pression extérieure et le terme $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ est la pression interne du système.

Dans le cas du gaz parfait, on a

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P}$$

On retrouve alors bien

$$C_P^{(m)} - C_V^{(m)} = R$$

5.9.3 Expression de la quantité de chaleur élémentaire

Pour des transformations réversibles, on peut exprimer une des trois variables P , T et V en fonction des deux autres. δQ n'est donc fonction que de l'un des couples de variables (T, V) , (T, P) et (P, V) :

$$\delta Q = \begin{cases} X(T, V) dT + l(T, V) dV \\ Y(T, P) dT + h(T, P) dP \\ \lambda(P, V) dP + \mu(P, V) dV \end{cases}$$

Il faut noter que chacune de ces équations peut être utilisée pour n'importe quelle transformation. La plupart du temps les trois variables thermodynamiques ne varient pas simultanément. L'équation à utiliser est alors celle qui ne fait pas apparaître la variable qui reste constante autrement qu'en indice. Par exemple, lors d'une transformation isobare, on utilisera préférentiellement une des équations dans lesquelles $dP = 0$. Si les trois variables varient simultanément chacune des équations peut être utilisée.

Donnons maintenant un sens à chacun des coefficients intervenant dans les équations.

5.9.4 Expression des différents coefficients thermodynamiques

Les coefficients l , h , λ et μ sont les coefficients calorimétriques. On peut toujours les exprimer en fonction de C_p et C_v . N'importe laquelle des équations au dessus permet de calculer la quantité de chaleur échangée avec l'extérieur pendant à une transformation infinitésimale telle que le volume a varié de dV la pression de dP et la température de dT , on a :

Expression de X

Lors d'une transformation à volume constant, la pression et la température varient simultanément. De plus, on a $dV = 0$ ce qui entraîne d'après l'équation (1) :

$$\delta Q_v = C_v dT \Rightarrow C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v$$

où nous reconnaissons C_v , la capacité calorifique à volume constant.

Expression de Y

Lors d'une transformation isobare, seul le volume et la température varient. La pression est constante : $dP = 0$.

$$\delta Q_p = C_p dT \Rightarrow C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p$$

où nous reconnaissons C_p , la capacité calorifique à pression constante.

Expression de h et l

Exprimons maintenant dP en fonction de dT et dV :

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV$$

et des deux premières équations donnent :

$$\left[C_p + h \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \right] dT + h \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV = C_v dT + l dV$$

d'où on obtient :

$$h = (C_v - C_p) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v$$

$$l = (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$$

Donc si on connaît l'équation d'état d'un système thermodynamique et C_p et C_v on peut donc déterminer tous les autres coefficients calormétriques. Ces coefficients sont tous définis à partir de C_v et C_p car ces deux derniers se mesurent expérimentalement assez facilement.

Expression de λ et μ

Des équations (1) et (3) appliquées à une tranformation infinitésimale on trouve :

$$C_v dT + l dV = \lambda dP + \mu dV$$

or on peut exprimer la température en fonction des deux autres variables :

$$T = T(P, V) \Rightarrow dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP$$

d'où en utilisant l'équation précédente, il vient :

$$\left[C_v + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p + l \right] dV + C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v dP = \lambda dP + \mu dV$$

et en identifiant les termes de part et d'autre de l'équation, il vient :

$$\lambda = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v$$

$$\mu = C_v \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p + l$$

Les équations (2) et (3) permettent d'écrire :

$$C_p dT + h dP = \lambda dP + \mu dV$$

soit en remplaçant dT comme précédemment :

$$\left[C_p + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v + h \right] dP + C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = \lambda dP + \mu dV$$

d'où il vient les équations suivantes :

$$\mu = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$$

$$\lambda = C_p + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_v + h$$

On peut alors écrire les formes de δQ :

$$\delta Q = \begin{cases} C_v dT + (C_p - C_v) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV \\ C_p dT + (C_v - C_p) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP \\ C_v \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV \end{cases}$$

Cas du gaz parfait

Pour un gaz parfait, l'égalité $C_p - C_v = R$ est toujours vérifiée. On a de plus :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{P}{R} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{V}{R}$$

On obtient alors :

$$h = P \quad \text{et} \quad l = -V$$

d'où la quantité de chaleur élémentaire échangée pendant une transformation :

$$\delta Q = C_v dT + P dV$$

$$\delta Q = C_p dT - V dP$$

A partir de la première équation, on retrouve facilement l'expression de la variation d'énergie interne, $dU = \delta Q + \delta W$ d'un système à volume constant :

$$dU = C_v dT$$

et d'après la deuxième, on a aussi :

$$dU = C_p dT - d(PV)$$

5.9.5 Retour au premier principe

On a vu que $dU = \delta W + \delta Q$. En écrivant δW et δQ , on a $dU = -P dV + C_v dT + l dV = (l - P) dV + C_v dT$. Comme dU est une différentielle totale exacte, on a donc :

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$$

$$l = P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

5.10 Détente de gaz

5.10.1 Détente de Joule et Gay Lussac d'un gaz parfait

Considérons un récipient constitué de deux compartiments qui peuvent communiquer ou être isolés l'un de l'autre. Les compartiments sont rigides et calorifugés. L'un des deux est rempli avec un gaz alors que l'autre reste vide. Lorsque le bouchon de communication est ôté, le gaz se répand dans tout le volume du récipient. Cette transformation s'est faite sans apporter ni de travail car les parois sont rigides, ni de chaleur car les parois sont adiabatiques. Ainsi, l'énergie interne est constante pendant la détente et on a :

$$\Delta U = 0$$

alors que le volume occupé par le gaz a augmenté. On en déduit la première loi de Joule pour une détente adiabatique :

$$\frac{dU}{dV} = 0$$

De plus, pour un gaz parfait la température reste constante pendant la transformation car on a :

$$\Delta U = C_v \Delta T = 0$$

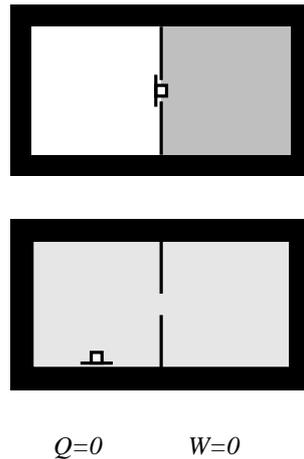


Figure 5.11: Détente de Joule-Gay Lussac

5.10.2 Détente de Joule et Gay Lussac d'un gaz réel

Voyons maintenant ce que l'on observe pendant la détente de Joule-Gay Lussac d'un gaz réel. L'énergie interne d'un gaz réel est la somme de l'énergie potentielle d'interaction entre toutes les paires de molécules et de l'énergie cinétique de toutes les particules. considérons deux molécules A et B de gaz dans l'état initial relativement proches l'une de l'autre. L'énergie totale de ces molécules est la somme de leurs énergies cinétiques, fonction de leur masse et de leur vitesse et de leur énergie potentielle d'interaction fonction de la distance qui les sépare :

$$U_i = U_P^{(i)} + U_K^{(i)}$$

$$U_f = U_P^{(f)} + U_K^{(f)}$$

Lorsque l'on ouvre la séparation entre les deux réservoirs les molécules en moyenne s'éloignent toutes les unes des autres. L'énergie potentielle, qui est fonction de la distance entre les deux

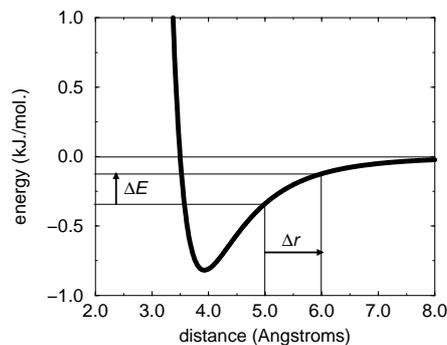


Figure 5.12: Variation d'énergie potentielle de van der Waals en fonction de la distance.

molécules a donc augmenté :

$$U_P^{(f)} > U_P^{(i)}$$

Comme l'énergie interne est constante, cette augmentation d'énergie potentielle s'accompagne d'une diminution de l'énergie cinétique moyenne des particules.

$$U_K^{(f)} < U_K^{(i)}$$

La température qui est fonction de l'énergie interne du système a alors diminué.³ Si, à l'origine, les deux particules sont assez éloignées l'une de l'autre alors la variation de leur énergie potentielle est infime. Leur éloignement ne s'accompagne que d'une très petite variation de température. Ce cas est le cas le plus fréquent car sur toutes les paires d'atomes possibles seules quelques unes sont en interaction. La diminution de température pendant une détente de Joule-Gay Lussac d'un gaz réel est donc très petite.

Voyons maintenant comment cette élévation de température est prise en compte par la thermodynamique. Comme le système est isolé, on a :

$$dU = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0$$

soit :

$$dT = -\frac{1}{C_v} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

De plus, on a :

$$dU = \delta Q + \delta W = C_V dT + (l - P) dV$$

et donc :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = l - P = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

où bien en introduisant le coefficient de variation de pression isochore : $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = P(\beta T - 1)$$

ce qui donne pour la variation de température dans une détente isoénergétique :

$$dT = -\frac{P}{C_v}(\beta T - 1) dV$$

Le signe de cette quantité dépend de $\beta T - 1$:

- si $\beta > 1/T$, alors $dT < 0$ et le fluide refroidi pendant la détente. C'est pratiquement toujours le cas.
- si $\beta < 1/T$, alors $dT > 0$ et le fluide s'échauffe pendant la détente. C'est le cas particulier de l'hélium sous certaines conditions.

5.10.3 Détente de Joule-Thomson

Considérons la circulation d'un fluide dans un circuit calorifugé, dont une portion est remplie par un tampon poreux. Le fluide cède de l'énergie au tampon du fait de sa viscosité. La pression du fluide est alors P_1 en amont du tampon et P_2 en aval avec $P_1 > P_2$. Considérons l'évolution du fluide qui occupe le volume $S(x_2 - x_1)$ à l'instant t qui a une énergie interne U_i . A l'instant $t + dt$, cette quantité de fluide occupe le volume $S(x'_2 - x'_1)$ et a une énergie interne U_f . De plus, notons U_1 l'énergie interne du fluide compris dans le volume $S(x'_1 - x_1)$, U_2 celle du fluide compris dans le volume $S(x'_2 - x_2)$ et U_0 celle comprise dans le volume $S(x_2 - x_1)$. On a donc :

$$U_i = U_1 + U_0$$

$$U_f = U_2 + U_0$$

et donc la différence d'énergie interne de la masse de gaz test entre l'état initial et l'état final est :

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

³Ces résultats n'est pas vrai pour l'hydrogène pour lequel la détente conduit à une augmentation de la température.

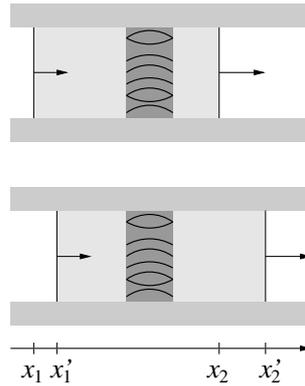


Figure 5.13: Détente de Joule-Thomson d'un fluide.

Considérons maintenant le travail reçu par la masse test. La quantité de fluide qui s'est déplacée en amont du tampon d'un volume $V_1 = S(x'_1 - x_1)$ sous la pression P_1 a reçu un travail

$$W = - \int_{\text{isobare}} P_1 dV = P_1 V_1$$

car le volume a diminué. En aval du tampon, le fluide a reçu :

$$W = -P_2 V_2$$

car le volume a augmenté. La masse de fluide a alors reçu un travail total :

$$W = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

pendant la détente.

Comme les parois de la canalisation sont adiabatiques, on a $Q = 0$ et donc :

$$\Delta U = W$$

soit :

$$U_2 - U_1 = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

$$U_1 + P_1 V_1 = U_2 + P_2 V_2$$

$$H_1 = H_2$$

La détente adiabatique s'effectue donc à enthalpie constante. C'est une transformation isenthalpique. Comme elle est accompagnée d'une diminution de volume, on peut écrire la deuxième loi de Joule :

$$\frac{dH}{dV} = 0$$

pour une transformation adiabatique.

Calculons maintenant la variation de température induite par une détente isenthalpique. Comme l'enthalpie est constante, on a :

$$dH = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = 0$$

soit :

$$dT = -\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = 0$$

De plus, on a :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

d'où en introduction le coefficient de dilatation isobare : $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$, on a :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V(1 - \alpha T)$$

D'où la variation de température :

$$dT = \frac{V}{C_P} (\alpha T - 1) dP$$

ce que l'on peut écrire sous la forme :

$$dT = \mu dP$$

avec $\mu = \frac{V}{C_P} (\alpha T - 1)$ est le coefficient de Joule Thomson. Le signe de ce coefficient donne le sens de la variation de température. La température pour laquelle ce coefficient est nulle est la température d'inversion du système, T_i . Pour cette température la transformation isenthalpique s'effectue à température constante. Dans les autres cas, on a :

- si $T < T_i$ soit $\alpha T > 1$ alors $dT < 0$
- si $T > T_i$ soit $\alpha T < 1$ alors $dT > 0$

Ex. 5 - 16 : Transformations infinitésimales

16.1. Calculer le travail molaire échangé par un gaz parfait avec l'extérieur au cours d'une compression isotherme, effectuée à la température T_0 et faisant passer la pression du gaz de P_1 à P_2 . Quel est le signe de ce travail ?

16.2. Calculer le travail molaire échangé par un gaz parfait au cours d'une transformation isochore puis isobare. Représenter ces transformations sur un diagramme de Clapeyron.

16.3. Que devient l'expression du travail échangé si ces transformations sont infinitésimales : $V \rightarrow V + \partial V$ et $P \rightarrow P + \partial P$. Comparer cette expression avec l'expression obtenue pour une transformation isotherme infinitésimale.

Ex. 5 - 17 : Transformation irréversible

17.1. Calculer le travail fourni par une mole de gaz parfait au cours d'une détente isotherme ($P_1 \rightarrow P_2$) pour les 3 cas suivants :

17.1.1. La détente est quasi-statique

17.1.2. La pression passe brutalement de P_1 à P_2

17.1.3. La pression passe brutalement de P_1 à $2P_2$, puis le gaz est détendu brutalement de $2P_2$ à P_2

17.2. Quelle est la variation d'énergie interne du gaz pour ces trois transformations ? En déduire la quantité de chaleur échangée dans chacun des cas.

Ex. 5 - 18 : Formule de Reech

On rappelle que les coefficients de compressibilité isotherme et adiabatique s'écrivent respectivement :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\chi_{\text{adia}} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{\text{adia}}$$

Montrer que l'on a la relation

$$\chi_{\text{adia}} = \frac{1}{\gamma} \chi_T$$

où $\gamma = C_p/C_v$.

Ex. 5 - 19 : Cycles à trois étapes

On considère deux moles d'oxygène (supposé parfait) que l'on peut faire passer réversiblement de l'état initial A (P_A, V_A, T_A) à l'état final B (P_B, V_B, T_B) par trois chemins distincts :

- chemin 1 : transformation isotherme
- chemin 2 : droite dans le diagramme (P,V)
- chemin 3 : isochore puis isobare

Calculer les quantités de chaleur échangées durant ces trois transformations en fonction de R et T

A.N. : $P_A = 1 \text{ atm.}$, $P_B = 2 \text{ atm.}$, $T = 300\text{K}$ et $R = 8.32 \text{ J/mol/K}$.

Rep. : $Q_1 = RT_0 \ln \frac{P_B}{P_A}$, $Q_2 = \frac{1}{2}(P_A + P_B)(V_A - V_B)$, $Q_3 = P_B(V_A - V_B)$.

Ex. 5 - 20 : cycle de Lenoir

L'état initial d'une mole de gaz parfait est caractérisé par $P_0 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ et $V_0 = 14$ litres. On fait subir à ce gaz les étapes suivantes :

- une détente isobare qui double son volume
- une compression isotherme qui le ramène à son volume initial
- un refroidissement isochore qui le ramène à l'état initial (P_0, V_0).

20.1. A quelle température s'effectue la compression isotherme ? En déduire la pression maximale atteinte. Représenter le cycle dans un diagramme de Clapeyron

20.2. Calculer le travail et la quantité de chaleur échangée par le système avec l'extérieur au cours du cycle.

Ex. 5 - 21 : Compression adiabatique d'un gaz parfait

Un récipient fermé par un piston mobile renferme 2 grammes d'hélium dans les conditions (P_1, V_1). On effectue une compression adiabatique réversible qui amène le gaz dans les conditions (P_2, V_2).

21.1. Déterminer le volume final V_2 du gaz.

21.2. Déterminer le travail reçu par ce gaz.

21.3. Déterminer la variation d'énergie interne.

21.4. En déduire l'élévation de température du gaz sans calculer la température initiale T_1 .

A.N. : $P_1 = 1 \text{ atm.}$, $T_1 = 300\text{K}$ et $P_2 = 2 \text{ atm.}$

Rep. : $V_1 = 24.6\text{l.}$, $V_2 = 16.24\text{l.}$, $W = 1179.8\text{J.}$, $\Delta U = W$, $\Delta T = 94.5\text{K.}$

Ex. 5 - 22 : Chauffage par résistance électrique

Un résistor de résistance $R = 1\Omega$, parcouru par un courant électrique de 10 A , est plongé dans 100 g d'eau à la température $T = 20^\circ\text{C}$. Au bout de combien de temps l'intégralité du liquide se sera-t-il vaporisé ?

Ex. 5 - 23 : Chute d'eau

On considère une chute d'eau dont la température est T_1 au sommet de la chute. La hauteur de la chute est h . Quelle est la température de l'eau en bas de la chute si on considère que celle-ci est isolée ?

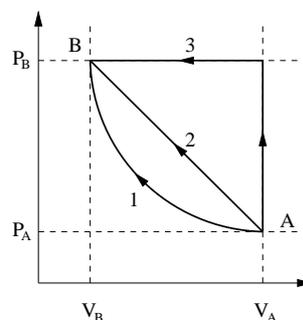


Figure 5.14:

Ex. 5 - 24 : Balle de fusil

Une balle de fusil de masse m est tirée à une vitesse v . On considère qu'il faut apporter une quantité de chaleur C pour augmenter la température de la balle de 1°C . De combien la température de la balle a-t-elle augmentée lorsque celle-ci se fiche dans un mur ?

Chapitre 6

Entropie et Second principe

Le premier principe de la thermodynamique est, comme nous l'avons vu, un principe conservatif. Il exprime le fait que dans un système isolé le travail peut se changer en chaleur et que la réciproque est vraie. De plus dans un système non isolé, l'apport de travail ou de chaleur permet d'augmenter l'énergie interne. Le premier principe permet de calculer la différence d'énergie interne entre deux états distincts si l'on sait calculer la quantité de chaleur ou de travail nécessaire pour passer d'un état à l'autre. Il ne dit cependant rien sur l'évolution spontanée du système thermodynamique.

Seul le second principe de la thermodynamique permet de donner un sens à l'évolution des systèmes macroscopiques.

6.1 Evolution d'un système macroscopique

6.1.1 Détente de Joule-Gay Lussac

Deux récipients rigides calorifugés, de volume V_A et V_B sont séparés par une paroi percée d'une ouverture. L'ouverture est initialement fermée. Un gaz, à la température T_1 , occupe le récipient A alors que l'autre est vide. On ôte le bouchon qui sépare les deux enceintes. Le gaz se répand dans tout le volume. Le gaz est maintenant à une température T_2 très peu différente de T_1 .

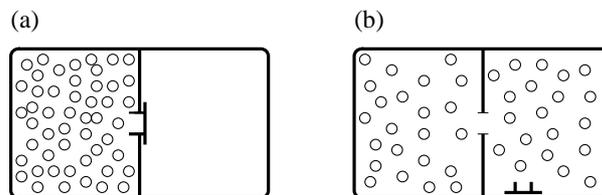


Figure 6.1: Détente de Joule-Gay Lussac.

Le gaz a subi une détente dans le vide. Au cours de cette détente, il ne reçoit pas de travail des forces de pression car les parois sont rigides ($W = 0$). Il ne reçoit pas non plus de chaleur puisque les parois sont adiabatiques ($Q = 0$). La variation d'énergie interne du gaz est donc nulle ($\Delta U = W + Q = 0$). La détente de Joule-Gay Lussac est donc isoénergétique. Elle ne s'accompagne d'aucun échange d'énergie avec l'extérieur. Dans le cas des gaz parfaits, la température, qui ne dépend que de l'énergie interne du gaz, reste constante pendant une détente de Joule-Gay Lussac. On conçoit cependant très bien que l'état a et antérieur à l'état b . L'énergie interne de l'état a étant égale à celle de l'état b il apparaît ici clairement que cette grandeur n'est pas pertinente pour décrire convenablement l'évolution du système.

Nous voyons que la détente de Joule-Gay Lussac est un phénomène irréversible : lorsque le bouchon séparant les deux enceintes est ôté, le gaz se répand dans la totalité du volume mais il est très improbable, voire impossible, que les molécules de gaz occupant la totalité du dispositif se

regroupent dans une seule enceinte et laissent l'autre vide. Le processus peut se dérouler dans un sens mais pas dans l'autre.

Cependant le premier principe de la thermodynamique et les grandeurs qu'il utilise (U, T, P, V, N, \dots) ne permettent en rien de dire quel que chose sur le sens d'évolution d'un système irréversible. Il faut donc introduire une nouvelle grandeur macroscopique dont l'évolution (de cette grandeur) pendant l'évolution de la transformation permet sans ambiguïté de définir un sens au temps.

6.2 Le second principe de la thermodynamique

6.2.1 Énoncé du second principe.

Pour introduire une formulation phénoménologique du second principe de la thermodynamique, nous postulons l'existence d'une fonction d'état extensive, notée S , appelée entropie (du grec "transformation") qui a la propriété suivante.

Propriété 26 : Lors d'une transformation, la variation d'entropie de l'univers ne peut pas être négative, et on a donc pour toute transformation infinitésimale :

$$dS_{\text{univ}} \geq 0$$

Nous allons voir par la suite qu'une fonction présentant cette propriété existe bel est bien. Nous voyons que ce principe est un critère d'évolution à cause du signe supérieur ou égal.

Comme l'entropie est une fonction d'état extensive, on peut écrire :

$$dS_{\text{univ}} = dS_{\text{syst}} + dS_{\text{u syst}}$$

D'autre part, lors d'une transformation infinitésimale, la variation d'entropie dS_{syst} d'un système est due aux deux contributions classiques :

- la production d'entropie dans le système dS_i
- le flux d'entropie dS_e du aux interactions avec le reste de l'univers :

$$dS_{\text{syst}} = dS_i + dS_e \quad (6.1)$$

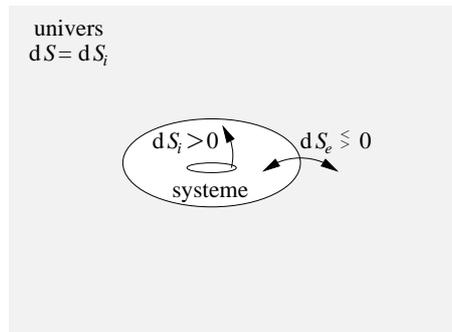


Figure 6.2: Second principe de la thermodynamique : $dS_{\text{univ}} \geq 0$

Tout comme pour le travail et la chaleur ce qui entre dans le système est compté positivement et ce qui en sort négativement. Si le système reçoit de l'entropie du reste de l'univers alors on a $dS_e > 0$. Si le système cède de l'entropie on a alors $dS_e < 0$.

Nous pouvons appliquer l'équation 6.1 au reste de l'univers. Comme le reste de l'univers n'est pas le lieu de transformations, il ne s'y produit aucune entropie. La seule cause de la variation d'entropie du reste de l'univers est due au flux d'entropie avec le système. Comme dS_e est l'entropie reçue par le système du reste de l'univers, $-dS_e$ est l'entropie reçue par le reste de l'univers.

$$dS_{\text{u syst}} = -dS_e$$

Cette formulation implique que dS_e ne participe donc pas à la variation d'entropie de l'univers. D'où on déduit les deux propriétés fondamentales suivantes :



Propriété 27 : $dS_{\text{univ}} = dS_i \Rightarrow \boxed{dS_i \geq 0}$



Propriété 28 : dS_e peut être négative, nulle ou positive.

Jusqu'ici nous avons écrit une équation de bilan. Il faut maintenant définir dS_e pour pouvoir continuer.

Dans le cas d'un système fermé qui peut échanger de la chaleur avec l'extérieur, nous avons alors le théorème de Carnot Clausius, qui exprime le fait que le flux d'entropie entre un système et l'extérieur est égal à la quantité de chaleur δQ , reçue par le système divisée par la température T , qui s'applique :

$$dS_e = \frac{\delta Q}{T}$$

D'après les formules précédentes, il vient :

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

Cette formule fondamentale ne peut pas être démontrée.

6.2.2 Conséquence du second principe.

Un système thermiquement isolé n'échange pas d'entropie avec l'extérieur et on a donc pour toute transformation infinitésimale du système isolé :

$$dS \geq 0$$

On omettra dans la suite l'indice $_{\text{sys}}$. Si, de plus la transformation qui se déroule au sein de ce système est réversible, on doit avoir $dS \geq 0$ pour une transformation mais aussi pour la transformation opposée, ce qui implique :

$$dS^{\text{rev}} = 0$$

En revanche, si une transformation est irréversible, alors cette transformation vérifie bien $dS \geq 0$ mais la transformation symétrique ne vérifie pas la même relation. Le cas $dS = 0$, qui permettrait la transformation opposée, est alors à exclure pour les transformations irréversibles :

$$dS^{\text{irr}} > 0$$

On a alors $dS_e = 0$. Ce système évolue spontanément jusqu'à ce que il ait atteint l'état d'entropie maximale compatible avec les contraintes imposées par l'extérieur : l'état ainsi atteint est l'état d'équilibre thermodynamique du système isolé. On peut déduire de ce qui précède que, toute évolution irréversible d'un système isolé, à partir de son état d'entropie maximal est impossible car elle conduirait vers un état d'entropie inférieur ce qui est interdit par le second principe de la thermodynamique.

En thermodynamique, l'entropie d'un système isolé joue le même rôle que celui joué par l'énergie potentielle en mécanique. Un système mécanique évolue vers l'équilibre mécanique qui est la situation qui minimise l'énergie potentielle du système. En revanche, un système thermodynamique évolue vers l'équilibre thermodynamique qui est la situation qui maximise l'entropie. Il faut noter que ces deux situations ne sont jamais les mêmes.

Lorsque la transformation est réversible, on a :

$$dS^{\text{rev}} = \frac{\delta Q}{T}$$

Lorsque la transformation est irréversible, on a :

$$dS^{\text{irr}} > \frac{\delta Q}{T}$$

L'entropie a donc la dimension d'une énergie divisée par une température. Elle s'exprime classiquement en Joules par Kelvins ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$).

Dans ces deux expressions, δQ est la quantité de chaleur reçue par le système et peut être facilement calculée en utilisant les relations données au chapitre précédent. On en déduit aisément la valeur de la variation d'entropie du système.

6.2.3 Quelques énoncés historiques

Le premier à avoir formulé un principe permettant de caractériser l'évolution d'un système physique macroscopique est Sadi Carnot en 1824 :

Toutes les machines dithermes réversibles ont une même efficacité maximale qui ne dépend que des températures des sources.

En 1834, William Thomson (Lord Kelvin of Largs) écrit :

Il n'existe pas de moteur fonctionnant de manière cyclique qui produise du travail à partir d'une seule source de chaleur.

Nous pouvons vérifier l'accord de l'énoncé de Thomson avec celui du second principe énoncé auparavant en considérant un processus qui consiste à faire subir un cycle thermodynamique à un fluide. L'énergie interne et l'entropie étant des fonctions d'états, on a alors :

$$\Delta S = 0 \Rightarrow \frac{Q}{T} < 0 \Rightarrow Q < 0$$

$$\Delta U = 0 \Rightarrow W = -Q > 0$$

Le travail est positif. Il est reçu par le fluide. Ce n'est donc pas un travail moteur.

Cet énoncé traduit l'inexistence du moteur perpétuel de second espèce : il est impossible de produire du travail en puisant de la chaleur dans une source chaude que l'on refroidirait à mesure qu'elle produit le travail. Le premier principe n'explique pas cette impossibilité.

Rudolf Clausius reformule ce principe en 1850 :

Il n'existe pas de processus dont le seul effet serait de faire passer de la chaleur d'une source froide à une source chaude.

Nous pouvons vérifier l'accord de l'énoncé de Clausius avec celui du second principe. Considérons deux corps en contact thermique l'un avec l'autre. Le corps A est à la température T_A . Le corps B est à la température T_B et on a $T_A > T_B$. L'ensemble de ces deux corps est isolé. Lors d'échanges thermiques entre les deux corps, les quantités de chaleur reçues par A et B sont

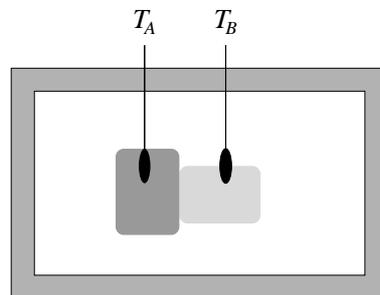


Figure 6.3:

respectivement Q_A et Q_B et on a :

$$\Delta U = Q_A + Q_B = 0 \Rightarrow Q_A = -Q_B$$

De plus que le système global est isolé, le second principe stipule que :

$$\Delta S = \frac{Q_A}{T_A} + \frac{Q_B}{T_B} > 0$$

Il en résulte que :

$$Q_A \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) > 0$$

comme $T_A > T_B$ alors $1/T_A - 1/T_B < 0$ et donc :

$$Q_A < 0 \text{ et } Q_B > 0$$

ce qui implique que la chaleur est cédée par A et reçue par B. Sans action extérieure la chaleur ne peut que passer du corps chaud au corps froid.

6.3 Calcul de la différence d'entropie entre deux états

6.3.1 Transformation réversible

Le calcul de la différence d'entropie entre l'état final B et l'état initial A d'une transformation réversible s'effectue à l'aide des relations :

$$dS_i^{\text{rev}} = 0$$

$$dS_e^{\text{rev}} = \frac{\delta Q}{T}$$

et donc :

$$dS^{\text{rev}} = \frac{\delta Q}{T}$$

La température T est la température du système. Celle ci peut varier lors de la transformation. Il faut donc intégrer la variation de quantité de chaleur et la variation de température. Comme la transformation est réversible il n'y a pas de modification brusque de la température et l'équation ci dessus est donc intégrable :

$$S(A) - S(B) = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T}$$

6.3.2 Transformation irréversible

Lorsque la transformation est irréversible, il n'y a plus égalité des deux termes dans l'expression précédente. On a, en fait, :

$$dS_i^{\text{irr}} > 0$$

$$dS_e^{\text{irr}} = \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T}$$

et donc :

$$dS^{\text{irr}} > \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T}$$

Il n'est pas possible d'utiliser une telle relation pour calculer la différence d'entropie d'une transformation faisant passer le système d'un état A et un état B.

Cependant nous savons que l'entropie est une fonction d'état et que, à ce titre, sa valeur ne dépend que de l'état du système et pas du chemin suivi pour amener le système dans un état quelconque, ce qui signifie concrètement que le résultat du calcul de $S(A) - S(B)$ ne dépend pas du chemin suivi. Il peut donc être calculé sur n'importe quel chemin et on choisira bien sur un chemin réversible pour lequel le calcul de la différence d'entropie entre l'état final et l'état initial sera effectué comme au sous chapitre précédent.

Bien entendu si on veut calculer δQ , ce calcul doit être effectué sur le chemin physique car Q n'est pas une fonction d'état.

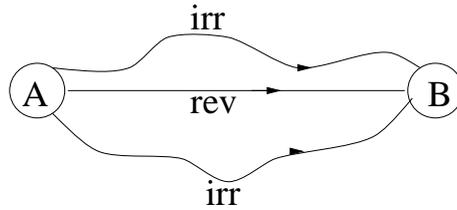


Figure 6.4: Indépendance du chemin suivi pour le calcul de fonction d'état.

6.3.3 Détente isotherme réversible.

La différence d'entropie associée à la détente réversible isotherme d'une mole de gaz de V_i à V_f ($V_f < V_i$) lorsque la pression passe de P_i à P_f est :

$$dS = dS_i + dS_e$$

Si δQ_{rev} est la quantité de chaleur infinitésimale prise au thermostat, on a :

$$dS_e = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_0}$$

Comme la détente est réversible, la variation élémentaire de création d'entropie est nulle :

$$dS_i = 0$$

La variation d'entropie totale pendant la transformation est :

$$\Delta S = \int dS = \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T_0}$$

comme la température est constante pendant toute la transformation, on a :

$$\Delta S = \frac{1}{T_0} \int_i^f \delta Q_{\text{rev}} = \frac{Q_{\text{rev}}}{T_0}$$

où Q est la quantité de chaleur que le système a reçu du thermostat pendant la transformation. Nous avons vu que lors d'une transformation isotherme, on a :

$$Q_{\text{rev}} = -W = RT_0 \ln \frac{V_f}{V_i}$$

La différence d'entropie qui accompagne la transformation est donc :

$$\Delta S = R \ln \frac{V_f}{V_i} = R \ln \frac{P_i}{P_f}$$

Comme, pendant une détente, on a $P_f > P_i$, alors on a $\Delta S > 0$. De plus, l'entropie étant une fonction d'état, cette quantité est la même quel que soit le chemin suivi, que celui-ci soit réversible ou pas.

6.3.4 Détente isotherme irréversible

Envisageons maintenant la détente irréversible isotherme d'une mole de gaz de V_i à V_f ($V_f < V_i$) lorsque la pression passe de P_i à P_f . La variation infinitésimale d'entropie du système s'écrit toujours :

$$dS = dS_i + dS_e$$

La quantité infinitésimale de chaleur δQ_{irr} prélevée au thermostat n'est pas la même celle exprimée pour la détente réversible. Le flux d'entropie est donc :

$$dS_e = \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T_0}$$

De plus comme la transformation est irréversible, elle s'accompagne d'une création d'entropie :

$$dS_i > 0$$

L'entropie est une fonction d'état et les états initial et final sont les mêmes que ceux envisagés dans le cas de la détente isotherme réversible. Seul le chemin suivi change, mais la différence d'entropie entre l'état initial et l'état final est la même que celle calculée précédemment :

$$\Delta S = R \ln \frac{P_i}{P_f} = \int dS_i + \int dS_e$$

$$S_i = \Delta S - \Delta S_e = R \ln \frac{P_i}{P_f} - \frac{Q_{\text{irr}}}{T_0} > 0$$

Ce qui permet d'écrire finalement que la quantité de chaleur que l'on peut prélever au thermostat est borné par :

$$0 < Q_{\text{irr}} < RT_0 \ln \frac{P_i}{P_f}$$

La quantité de chaleur maximale que le système peut recevoir lors d'une détente ne peut pas excéder la valeur trouvée pour une détente réversible.

6.3.5 Refroidissement isobare réversible

Les variations élémentaires d'entropie associées au refroidissement isobare d'un système thermodynamique, passant de T_i à T_f sont données par :

$$dS_i = 0$$

$$dS_e = \frac{\delta Q}{T}$$

et la variation totale d'entropie pendant la transformation est :

$$\Delta S = \int_i^f \frac{\delta Q}{T}$$

Ici T varie pendant la transformation. La température ne peut donc pas être sortie de l'intégrale comme dans le cas précédent. Comme la pression est constante, on a $\delta Q = C_p dT$ pour un gaz parfait, ce qui permet d'écrire :

$$\Delta S = C_p \int_i^f \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

6.3.6 Refroidissement isobare irréversible

La variation infinitésimale d'entropie lors du refroidissement isobare irréversible d'un système thermodynamique est donné par :

$$dS = dS_i + dS_e$$

avec :

$$dS_i > 0$$

$$dS_e = \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T_0}$$

où δQ_{irr} est la quantité infinitésimale de chaleur transférée du thermostat au système pendant la transformation irréversible.

La variation totale d'entropie est la même que celle calculée dans le cas précédent car les états initial et final sont les mêmes dans les cas :

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_f}{T_i}$$

D'où, on a pour la variation d'entropie interne :

$$\Delta S_i = C_P \ln \frac{T_f}{T_i} - \int_i^f \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T}$$

Cette quantité est positive pour une transformation irréversible et on a donc :

$$\int_i^f \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T} < C_P \ln \frac{T_f}{T_i}$$

6.4 Evolution d'une transformation.

Nous avons dit précédemment que le second principe permettait de savoir dans quel sens pouvait se faire spontanément une transformation irréversible. Nous allons voir maintenant un cas concret.

Considérons une masse m de chaleur spécifique C à la température initiale T_0 qui est mise en contact avec un thermostat à la température T . La masse et le thermostat peuvent échanger de la chaleur. Il semble donc évident que la température de la masse au bout d'un temps plus ou moins long sera celle du thermostat. Cette transformation se déroule en un temps fini. Elle est donc irréversible.

Pour mettre ce résultat en évidence, il faut calculer la variation d'entropie de l'univers (ou la création d'entropie ΔS_i ce qui est pareil) et étudier son signe. Si cette quantité est positive la transformation se fait bel et bien. Si elle est négative, la transformation se fait dans l'autre sens, ce qui équivaudrait à voir la température de la masse en contact avec le thermostat passer de la température du thermostat T à une température $T_0 \neq T$.

Nous allons calculer la variation d'entropie de la masse entre l'état initial à la température T_0 et l'état final à la température T . Puis nous calculerons la variation d'entropie de l'univers qui donnera le sens de l'évolution du système.

L'entropie étant une fonction d'état, la variation d'entropie du corps ne dépend pas du chemin suivi. On peut donc, au moins en principe, définir une transformation quasi-statique (donc réversible) par laquelle la masse passe de la température T_0 à T_1 . Pour cela, il suffit de la chauffer très lentement. Cette transformation n'a rien à voir, a priori, avec le problème que nous traitons mais elle est le seul moyen de déterminer dS_{sys} . Pendant cette transformation, on a la relation entre la variation infinitésimale de température du corps et la quantité de chaleur infinitésimale reçue ou cédée :

$$\delta Q = mC dT$$

La variation infinitésimale d'entropie est :

$$dS = mC \frac{dT}{T}$$

ce qui s'intègre facilement :

$$\Delta S = mC \ln \frac{T_1}{T_0}$$

Il faut bien remarquer que cette quantité ne dit rien sur le sens de l'évolution de la transformation. En effet si le thermostat est plus chaud que le corps, on a $T_1 > T_0$ ce qui conduit à $\Delta S > 0$ et si le thermostat est plus froid que le corps, on a $\Delta S < 0$. Cependant dans les deux cas la masse équilibre sa température avec le thermostat.

Si la transformation est quasi-statique, ΔS est uniquement ΔS_e et on a $\Delta S_i = 0$. Si la transformation est effectuée en un temps fini alors on a :

$$\Delta S_e + \Delta S_i = mC \ln \frac{T_1}{T_0}$$

Il faut maintenant déterminer ΔS_e et nous en déduisons ΔS_i . Nous ne pouvons pas déduire cette quantité de l'étude de la masse proprement dit. Cependant, ΔS_e est une quantité d'entropie échangée entre le thermostat et la masse. Nous allons déterminer la variation d'entropie du thermostat du à l'échange de chaleur avec le corps et nous appliquerons :

$$\Delta S_e = -\Delta S_{u/syst}$$

La seule variation d'entropie qui apparaisse dans le thermostat est du à l'échange avec le système et on a donc :

$$dS_{u/syst} = \frac{-\delta Q}{T_1}$$

Le signe - vient du fait que δQ est la quantité de chaleur reçue par le système. Donc le thermostat reçoit quant à lui $-\delta Q$. La quantité de chaleur totale reçue par la masse est :

$$Q = mC \int_{T_0}^{T_1} dT = mC(T_1 - T_0)$$

La température du thermostat étant constante, on a :

$$\Delta S_{u/syst} = \frac{-Q}{T_1} = mC \frac{T_0 - T_1}{T_1}$$

d'où on déduit avec les égalités écrites au dessus :

$$\Delta S_e = mC \frac{T_1 - T_0}{T_1}$$

et finalement :

$$\boxed{\Delta S_i = mC \left(\ln \frac{T_1}{T_0} - \frac{T_1 - T_0}{T_1} \right)}$$

Le signe de cette quantité peut déterminer facilement en introduisant la variable $x = T_0/T_1$ et en étudiant la fonction

$$f(x) = -\ln x + x - 1$$

qui est la quantité entre parenthèse dans le résultat au dessus. La variable x varie donc de 0 à l'infini. On a :

$$\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = \lim_{x \rightarrow \infty} x = \infty$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} f(x) = \lim_{x \rightarrow 0} -\ln x = \infty$$

$$f(x) = 0 \quad \text{pour} \quad x = 1$$

$$\frac{df}{dx} = -\frac{1}{x} + 1 \begin{cases} > 0 & \text{si } x > 1 \\ < 0 & \text{si } x < 1 \end{cases}$$

Cette fonction est donc décroissante de $x = 0$ à $x = 1$ où elle vaut $f(1) = 0$ puis croissante. Elle donc toujours positive.

On a donc toujours :

$$\boxed{\Delta S_i > 0 \quad \forall T_0, T_1}$$

Ce résultat signifie que quelque soit la température T_1 du thermostat et quelque soit la température de la masse, celle ci fini toujours par s'égaliser avec celle du thermostat.

6.5 Pression et température thermodynamiques

6.5.1 L'identité thermodynamique

Supposons maintenant que nous étudions la transformation réversible d'un fluide quelconque. La variation infinitésimale d'énergie interne du système lors d'une transformation infinitésimale est : $dU = \delta Q + \delta W$ où la quantité élémentaire de travail reçu par le fluide est $\delta W = -P dV$. Nous avons donc $\delta Q = dU + P dV$.

D'après le second principe de la thermodynamique, on écrit :

$$dS_{\text{rev}} = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow dU = T dS - P dV$$

Cette identité est l'identité thermodynamique. Nous l'avons démontrée pour une transformation réversible et elle est aussi valable pour une transformation irréversible puisqu'elle ne fait rentrer en compte que des fonctions d'état qui ne dépendent donc pas de la nature de la transformation.

En revanche l'égalité $dU = \delta Q + \delta W$ n'est elle valable que pour une transformation réversible.

L'égalité thermodynamique peut aussi servir de base de calcul de l'entropie d'un système :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

6.5.2 Pression et température thermodynamiques

Nous voyons de ce qui précède que les deux variables naturelles de U sont S et V , la fonction d'état U peut donc s'écrire $U = U(S, V)$. Écrivons que dU est une différentielle totale exacte et comparons avec l'identité thermodynamique :

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

On déduit de l'équation ci dessus la température et la pression thermodynamiques :

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

Comme la température d'un système est toujours positive, cette relation montre que l'énergie interne $U(S)$ d'un système est une fonction croissante avec l'entropie. De même la réciproque est donc vraie : l'entropie d'un système croît avec son énergie interne.

La relation ci dessus peut être réécrite :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V$$

Cette équation sert de définition à la température thermodynamique.

Dans l'écriture de la différentielle de U le second terme peut être identifié à :

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

Comme la pression est toujours positive, cette relation implique que l'énergie interne est une fonction décroissante du volume du système.

6.5.3 Moteur perpétuel de première espèce

Le premier principe de la thermodynamique montre l'inexistence du moteur perpétuel de première espèce qui fonctionnerait sans puiser d'énergie nul part. En effet dans un moteur un fluide subit un cycle, on a donc $\Delta U = 0$. De plus, un moteur cède un travail W à l'extérieur à chaque cycle et on a donc : $W < 0$. S'il n'existe pas au moins une source de chaleur en contact avec le fluide,

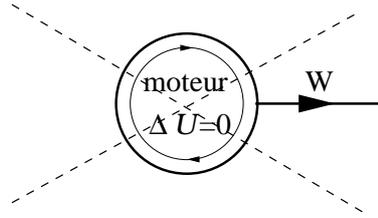


Figure 6.5: impossibilité du moteur de première espèce.

la condition $\Delta U = W$ est alors impossible à réaliser. Pour satisfaire au premier principe de la thermodynamique, il faut donc ajouter une source de chaleur au système et on a, pour chaque cycle :

$$\Delta U = W + Q = 0 \rightarrow Q = -W > 0$$

6.5.4 Moteur perpétuel de second espèce

Le second principe de la thermodynamique stipule que sur un cycle on a :

$$\Delta S = \oint_{\text{cycle}} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

Si le système reçoit de la chaleur d'une source unique, on a alors $\delta Q \geq 0$ partout sur le cycle. d'où la seule solution pour satisfaire la condition de l'intégrale ci dessus serait d'avoir $\delta Q = 0$. Ce qui est impossible d'après l'impossibilité de faire fonctionner un moteur de second espèce. Le second

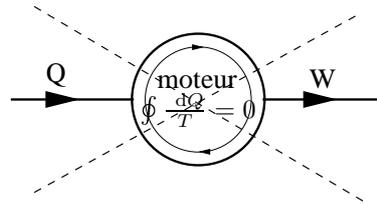


Figure 6.6: impossibilité du moteur de second espèce.

principe impose donc la nécessité pour faire fonctionner un moteur d'avoir au moins deux sources de chaleur.

6.5.5 Principe de Carnot

Supposons maintenant que le moteur fonctionne entre deux sources de chaleur à la température T_1 et T_2 avec $T_2 < T_1$. Supposons qu'il échange une quantité de chaleur Q_1 avec la source à la température T_1 et Q_2 avec la source à la température T_2 . On a alors d'après le second principe :

$$\oint_{\text{cycle}} \frac{\delta Q}{T} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \implies Q_1 = -Q_2 \frac{T_1}{T_2}$$

et d'après le premier principe :

$$\Delta U = W + Q_1 + Q_2 = 0 \implies Q_1 + Q_2 > 0$$

car $W < 0$. D'où, on trouve facilement :

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

$$Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) > 0 \implies Q_1 > 0$$

Le système donne donc de la chaleur à la source froide ($Q_1 > 0$) et en prend à la source chaude ($Q_2 < 0$).

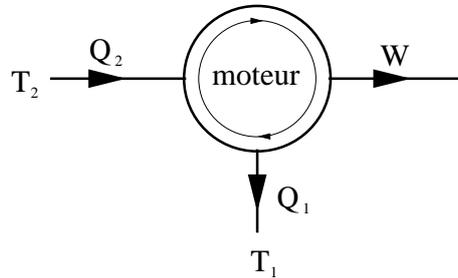


Figure 6.7: Moteur thermique

Le rendement d'un moteur est défini par le rapport de l'énergie récupérée par un cycle thermodynamique (ici $-W$) divisée par l'énergie fournie (ici Q_2) :

$$\eta = -\frac{W}{Q_2}$$

Le signe - garanti que le rendement est positif.

De plus lorsque le système fonctionne uniquement entre deux sources de chaleur, on a :

$$W = -Q_1 - Q_2$$

$$\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}$$

et comme $Q_1 = -Q_2 \frac{T_1}{T_2}$, on trouve pour le rendement dans ce cas :

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

On remarque que ce rendement ne dépend que des températures des deux sources. C'est le rendement théorique que l'on peut obtenir pour un moteur fonctionnant entre une source froide à la température T_1 et une source chaude à la température T_2 .

On a bien $0 < \eta < 1$.

Si $T_1 \approx T_2$ alors $\eta \rightarrow 0$

Si $T_1 \ll T_2$ alors $\eta \rightarrow 1$

6.6 Cycle de Carnot

Dans un cycle de Carnot, une mole de gaz subit les transformations suivantes :

- deux isothermes aux températures T_1 et T_2 ($T_2 < T_1$), pendant lesquelles des quantités de chaleur Q_1 et Q_2 sont échangées avec l'extérieur.
- deux adiabatiques pour passer de T_1 à T_2 et réciproquement.

Ce cycle fournit un travail W à l'extérieur. Le rendement du cycle est une quantité définie comme le rapport de ce que l'on fournit sur ce que l'on récupère. Ici comme le cycle est moteur, on a :

$$\eta = -\frac{W}{Q_1}$$

Comme pendant le cycle, $\Delta U = W + Q_1 + Q_2 = 0$, le rendement s'écrit :

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} < 1$$

Les quantités de chaleur Q_1 et Q_2 sont calculées, en utilisant le fait que l'énergie interne du gaz parfait ne dépend que de la température. Ainsi sur une isotherme, on a $\Delta U = 0 \Rightarrow Q = -W$. D'où

$$Q_2 = -W_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} P \, dV = RT_2 \log \frac{V_B}{V_A}$$

$$Q_1 = -W_{CD} = \int_{V_C}^{V_D} P \, dV = RT_1 \log \frac{V_D}{V_C}$$

De plus, comme sur une adiabatique la température et le volume du fluide sont reliés par : $TV^{\gamma-1} = \text{cste}$, on a ici :

$$\left. \begin{array}{l} T_1 V_D^{\gamma-1} = T_2 V_A^{\gamma-1} \\ T_2 V_B^{\gamma-1} = T_1 V_C^{\gamma-1} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B}$$

d'où il vient :

$$\frac{Q_2}{T_2} = -\frac{Q_1}{T_1}$$

Ce qui permet d'exprimer les deux formules :

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

Ces résultats sont valables pour une machine décrivant un cycle réversible. Pour un cycle irréversible, les quantités Q_1 et Q_2 ne peuvent plus être calculées comme elles le sont dans le cas du cycle réversible.

Ex. 6 - 25 : Thermalisation d'un corps pur

Un corps de masse $m = 1$ kg, de chaleur massique $c = 880 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et de température initiale $T_0 = 27^\circ\text{C}$ est mis en contact avec un thermostat à la température $T_1 = 100^\circ\text{C}$. Déterminer après équilibre thermique :

25.1. La variation d'entropie du corps.

25.2. La variation d'entropie de l'univers.

Rep. : $\Delta S_c = 191.66 \text{ J/K.}, \Delta S_u = 19.49 \text{ J/K.}$

Ex. 6 - 26 : Equilibre thermique entre deux corps

On met en contact thermique un bloc de masse $m_1 = 100$ g, de chaleur massique $c_1 = 300 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à la température $T_1 = 300$ K et un bloc de masse $m_2 = 200$ g de chaleur massique $c_2 = 400 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à la température $T_2 = 400$ K. Le système constitué par les deux blocs est isolé et on néglige les variations de volume.

26.1. Calculer la température finale du système.

26.2. Calculer la variation d'entropie de chaque bloc.

26.3. Calculer la variation d'entropie de l'univers.

Rep. : $T_f = 372 \text{ K.}, \Delta S_1 = 6.5 \text{ J/K.}, \Delta S_2 = -5.6 \text{ J/K.}, \Delta S_u = 0.9 \text{ J/K } \dot{=} 0.$

Ex. 6 - 27 : Entropie du gaz parfait

27.1. Exprimer la variation élémentaire d'entropie d'un gaz parfait en fonction des variables indépendantes T et V .

27.2. En déduire la variation d'entropie d'une mole de gaz parfait, lorsque la température et le volume initial sont simultanément triplés.

Rep. : $dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{R}{V} dV, \Delta S = C_P \ln 3.$

Ex. 6 - 28 : Détente de l'azote

Une masse $m = 56$ g d'azote (gaz diatomique supposé parfait) subit une détente irréversible isotherme dans le vide, d'une pression initiale $P_0 = 2$ atm. à la pression atmosphérique (1 atm).

28.1. Déterminer la variation d'entropie à partir d'un processus réversible isotherme.

28.2. Déterminer la variation d'entropie en remplaçant le processus réel par une détente adiabatique réversible ($P_0 = 2$ atm. $\rightarrow T_f = 1$ atm.) suivi d'un réchauffement isobare réversible.

Rep. : $\Delta S = R \ln 2, \Delta S_{\text{adiab}} = 0, \Delta S_{\text{isobare}} = \frac{C_P \gamma}{1-\gamma} \ln 2.$

Ex. 6 - 29 : Entropie d'un gaz de van der Waals

Soit un gaz de van der Waals d'équation d'état :

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

29.1. Calculer le coefficient calorimétrique l en fonction de P et V .

29.2. Montrer que C_V ne dépend pas de V .

29.3. Donner l'expression de $U(T, V)$ et $S(T, V)$.

29.4. On fait subir à ce gaz initialement dans l'état (P_0, V_0, T_0) une détente de Joule telle que $V_f = 10V_0$. Quelle est la température finale T_f ?

Rep. : $l = \frac{C_P - C_V}{R} \left(P - \frac{a}{V} + \frac{2ab}{V^2}\right), U = U_0 + C_P T - PV + \frac{C_P - C_V}{R} bV.$

Ex. 6 - 30 : Refroidissement adiabatique.

On comprime de façon réversible, une mole de gaz monatomique ($\gamma = 5/3$), supposé parfait, de la pression $P_0 = 1$ atm. à la pression $P_1 = 10$ atm. Cette compression s'effectue à température constante $T_0 = 450$ K. On détend alors le gaz, adiabatiquement de façon réversible pour le ramener à la pression P_0 . On recommence N fois cette opération.

30.1. Calculer la variation d'entropie ΔS_1 accompagnant la première opération

30.2. En déduire la variation d'entropie ΔS_N après N opérations successives.

30.3. Calculer la température finale T_N et la variation d'énergie interne ΔU_N après N opérations.

Rep. : $\Delta S_1 = R \ln \frac{P_0}{P_1} < 0, \Delta S_N = NR \ln \frac{P_0}{P_1} < 0, T_N = T_0 \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{N \frac{1-\gamma}{\gamma}}, \Delta U_N = C_V T_0 \left[\left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{N \frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1 \right]$

Chapitre 7

Interprétation statistique de l'entropie.

L'état d'équilibre d'un système thermodynamique est un état qui n'évolue plus avec le temps. Dans le cas d'un système fermé et isolé l'état d'équilibre stationnaire est un état pour lequel les particules du système évoluent de sorte que l'énergie du système reste constante. Cette mécanique est la base de la description microscopique de l'entropie. Bien que nous avons vu au chapitre premier qu'il est illusoire de vouloir calculer l'évolution d'un système l'aide des équations de la mécanique nous allons établir dans ce chapitre la connection entre le spectre en énergie du système et ses variables thermodynamiques.

7.1 Origine microscopique de l'entropie

7.1.1 Macro-état et micro-état. Détente de Joule-Gay Lussac

Détente de Joule-Gay Lussac de deux molécules Reprenons l'exemple de la détente de Joule-Gay Lussac dans le cas très simple où seulement deux molécules sont présentes dans l'enceinte de départ. Faisons communiquer les deux enceintes.

Examinons les différentes possibilités de présence des molécules A et B dans les deux enceintes α et β .

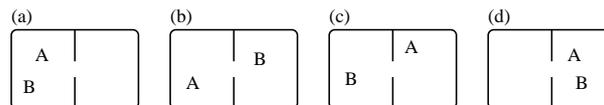


Figure 7.1: Micro-états après une détente de Joule-Gay Lussac de deux molécules.

Nous avons quatre possibilités que nous pouvons noter :

- (a) : Les molécules A et B sont dans l'enceinte α .
- (b) : La molécule A est dans l'enceinte α et la B dans β
- (c) : La molécule A est dans l'enceinte β et la B dans α
- (d) : Les molécules A et B sont dans l'enceinte β

Ces quatre possibilités sont les quatre micro-états du système. Nous faisons l'hypothèse que ces quatre micro-états ont la même énergie et la même probabilité.

Cependant, des molécules sont indiscernables, ce qui signifie que lorsque nous regardons le système nous ne pouvons pas dire quelle est la molécule A et quelle est la B. Nous voyons alors que si nous prenons une photographie du système, il nous reste trois possibilités :

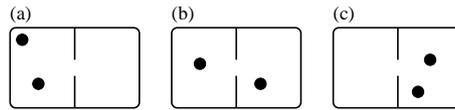


Figure 7.2: Macro-états après une détente de Joule-Gay Lussac de deux molécules.

Chacune de ces possibilités est appelée un macro-état du système. On appelle macro-état d'un système, un état décrit par un ensemble de variables macroscopiques. Un macro-état est composé de un ou plusieurs microétats. Chaque macro-état i est caractérisé par le nombre Ω_i de micro-état qui permettent de le réaliser. Ici, on a : $\Omega_0 = 1$, $\Omega_1 = 2$ et $\Omega_2 = 1$.

Au début de l'expérience les deux molécules sont dans l'enceinte α . Dès que les enceintes sont en communication il n'y a plus qu'une probabilité $P = 1/4$ que les deux molécules reste dans l'enceinte α . Elle vont donc évoluer vers le macro-état le plus probable : celui où il y a une particule dans chaque enceinte.

7.1.2 Généralisation à N molécules

Nous pouvons généraliser l'exemple ci dessus de la détente de Joule-Gay Lussac avec cette fois ci N molécules dans les deux enceintes. Pour chacune des molécules il y a deux possibilités : être dans l'enceinte A ou dans l'enceinte B. Il y a donc au total 2^N micro-états.

On peut observer 0, 1, 2, ..., $N - 1$, N molécules dans une enceinte donnée. Le système admet donc $N + 1$ macro-états, qui sont chacun composés de Ω_n micro-états où n est le nombre de molécules dans l'enceinte A. Nous avons donc :

- $\Omega_0 = 1$ car il y a une seule façon de mettre 0 molécule dans l'enceinte de gauche.
- $\Omega_1 = N$ car on peut choisir n'importe laquelle des N molécules et la placer dans l'enceinte de gauche.

- $\Omega_2 = N(N - 1)/2$ car on peut placer n'importe quelle molécule dans l'enceinte β . Il y a donc N possibilités. Pour une molécule donnée placée en β , on peut placer n'importe laquelle des $N - 1$ molécule restante. On a alors $N(N - 1)$ possibilités. Cependant, placer d'abord la A puis ensuite la B donne le même résultat que placer la B puis la A. Pour chaque couple de molécules placées en β , il y a deux façon de réaliser le micro-état. Il convient donc de diviser le facteur $N(N - 1)$ par 2.

- $\Omega_n = N(N - 1)(N - 2)...(N - n + 1)/[n(n - 1)(n - 2)...2]$ en suivant le même raisonnement.

On a donc :

$$\Omega_n = C_N^n = \frac{N!}{(N - n)! n!}$$

et a bien la somme des micro-états de chaque macro-état est le nombre total de micro-états :

$$\sum_n \Omega_n = \sum_{n=0}^N C_N^n = 2^N$$

La deuxième partie de cette relation est la relation de Newton.

On peut de plus remarquer que l'on a $\Omega_n = \Omega_{N-n}$.

La probabilité d'observer un macro-état donné est proportionnelle au nombre de micro-états qui le compose et on a :

$$P(n) = \frac{\Omega_n}{\sum_n \Omega_n} = \frac{C_N^n}{2^N}$$

7.1.3 Définition statistique de l'entropie

Pour chacun de ces macro-états on peut définir qualitativement l'entropie par :

$$S_N(n) = k_B \ln \Omega_n$$

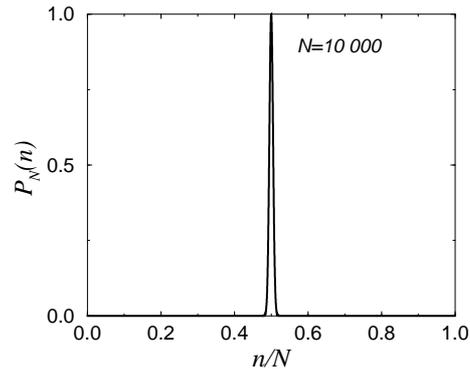


Figure 7.3:

où k_B est la constante de Boltzmann.

L'entropie de chacun des macro-états est donc :

$$S_N(n) = k_B \ln C_N^n = k_B \ln \frac{N!}{(N-n)! n!}$$

Nous pouvons utiliser la formule de Stirling quand N est très grand :

$$n! \approx (2\pi)^{\frac{1}{2}} n^{n+\frac{1}{2}} \exp(-n)$$

qui peut se réduire à :

$$\ln n! \approx n \ln n - n$$

quand n est très grand.

L'entropie associée au macro-état n molécule dans une enceinte est donc :

$$\begin{aligned} S_N(n) &= k_B(N \ln N - N - (N-n) \ln(N-n) + (N-n) - n \ln n + n) \\ &= k_B(N \ln N - (N-n) \ln(N-n) - n \ln n) \end{aligned}$$

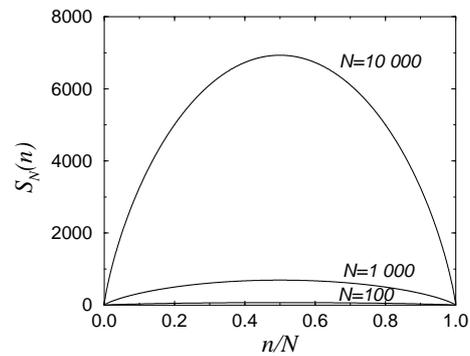


Figure 7.4:

et comme un système thermodynamique tend toujours à maximiser son entropie la situation thermodynamiquement stable est donc le macro-état tel que :

$$\frac{dS_N(n)}{dn} = 0$$

$$\Rightarrow -\ln n + \ln(N-n) = 0$$

$$\begin{aligned}\Rightarrow \ln n &= \ln(N - n) \\ \Rightarrow n &= \frac{N}{2}\end{aligned}$$

Cette situation correspond bien une détente. Remarquons maintenant que lorsque la température du système tend vers 0, l'agitation thermique du système est nulle. Le système est condensé et il ne reste alors qu'un seul état cristallisé (sauf dans le cas de l'hélium qui est superfluide). Le système est alors dans un état (d'énergie minimum) et aucune transformation n'est permise. L'entropie du système est donc nulle en accord avec le principe de Nernst ou troisième principe de la thermodynamique.

7.2 microtats et macrotats

7.3 Spectre d'énergie

Considérons un piston fermé contenant N molécules. En théorie, l'énergie E_k d'une molécule k est donnée par son interaction avec toutes les autres particules. En pratique, seules les molécules les plus proches, qui sont quelques distances atomiques, participent à l'énergie de la molécule k . L'énergie totale du système est alors :

$$U = \sum_{k=1}^N E_k$$

Nous avons déjà vu que si aucune molécule n'est dans le voisinage proche de la molécule k , celle-ci a une énergie potentielle nulle. Si ceci est le cas pour toutes les molécules, alors le système est dans un état de gaz parfait, car on a $U = 0$.

D'autre part, si le système est cristallisé, l'environnement de toutes les molécules est le même. Il s'agit des particules qui sont localisées sur les noeuds proches voisins. L'interaction avec les particules proches voisines, donne une énergie pour chaque molécule qui est la valeur minimale possible : $E_k = \varepsilon_{\min}$ ce qui conduit à $U = N\varepsilon_{\min}$ pour l'énergie totale du système.

Enfin, une molécule k peut avoir une énergie ε_i comprise entre 0 et ε_{\min} . Il suffit pour cela qu'elle soit entourée de particules formant une structure désordonnée. Une telle configuration est un micro-tat de la particule k . Bien entendu le nombre de micro-tats donnant une énergie ε_i une

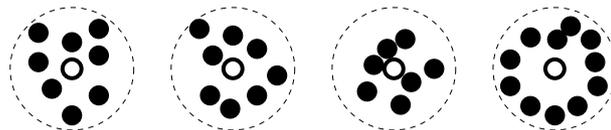


Figure 7.5: quatre micro-tats d'énergie ε_i .

molécule k est souvent gigantesque. On ne cherchera pas à comprendre ici comment déterminer ce nombre mais on admettra simplement qu'il existe et qu'il est fini.



Définition 19 : La dégénérescence du macro-tat d'énergie ε_i est le nombre de micro-tats qui le réalise. Elle est notée g_i .

Connaissant, au moins en théorie, tous les micro-tats accessibles à une particule du système, on peut tracer le spectre en énergie du système.



Définition 20 : Le spectre d'un système représente l'ensemble des micro-tats accessibles à chaque molécule classés par niveau d'énergie.

Les niveaux d'énergie ε_i tant fixes, l'état macroscopique du système est maintenant déterminé par la donnée du nombre de molécules N_i dans chaque niveau d'énergie ε_i .¹ La connaissance des valeurs

¹On suppose que le micro-tat dans lequel est une molécule k influence peu ceux accessibles à une molécule k' .

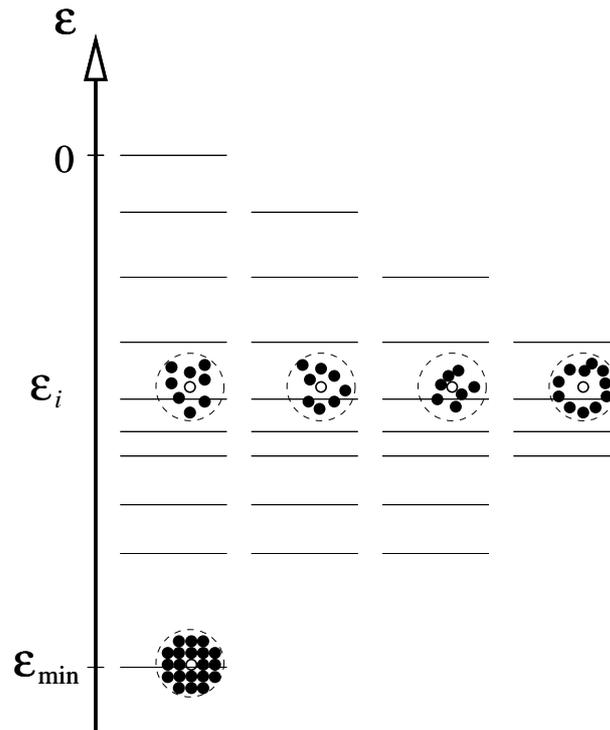


Figure 7.6:

de N_i est suffisante pour déterminer l'énergie interne du système :

$$U = \sum_i N_i \epsilon_i$$

où la somme est maintenant effectuée non pas sur les molécules mais sur les niveaux d'énergie. Plusieurs macro-tats différents peuvent avoir la même énergie interne.

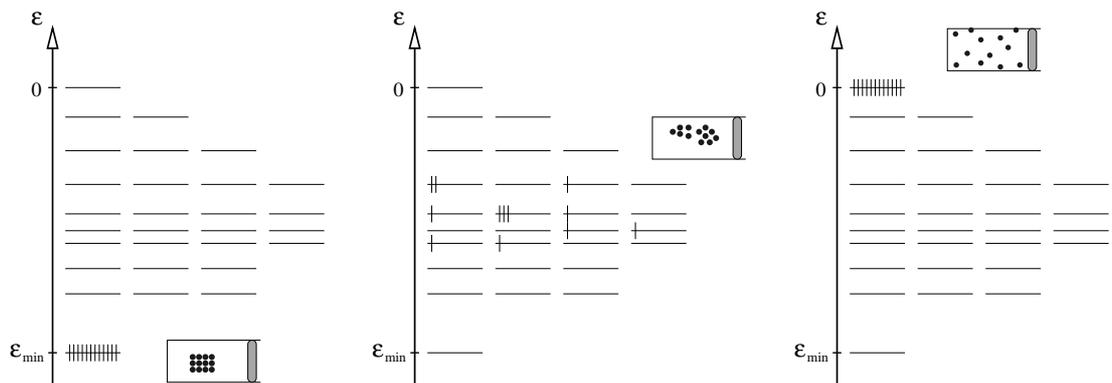


Figure 7.7:

7.4 Dnombrement des complexions.

On considère maintenant un macro-tat du système défini par $\{N_1, N_2, \dots, N_i, \dots\}$.



Définition 21 : Une complexion est une réalisation d'un macro-tat à partir de différents micro-tats

Il s'agit maintenant de déterminer le nombre de complexions associées à un macro-tat donné.

$$W(\{N_i\}) = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

Optimisation

$$dW = \sum_j \frac{\partial W}{\partial N_j} dN_j = 0$$

$$d \ln W = \sum_j \frac{\partial \ln W}{\partial N_j} dN_j = 0$$

Dv

$$\ln W(\{N_i\}) = \ln N! + \sum_i (N_i \ln g_i - \ln N_i!)$$

2

$$\ln W(\{N_i\}) = N \ln N - N + \sum_i (N_i \ln g_i - N_i \ln N_i + N_i)$$

$$\frac{\partial \ln W}{\partial N_j} = \ln g_j - \ln N_j - 1 + 1$$

$$d \ln W = \sum_j (\ln g_j - \ln N_j) dN_j = 0$$

Système isolé :

$$dU = \sum_j \varepsilon_j dN_j = 0$$

Combinaison. À l'équilibre, un système isolé doit ... N_j^0 ...³

$$d \ln W + \lambda dU = 0$$

$$\sum_j (\ln g_j - \ln N_j^0 + \lambda \varepsilon_j) dN_j = 0$$

$$\ln g_j - \ln N_j^0 + \lambda \varepsilon_j = 0$$

$$N_j^0 = g_j \exp(-\lambda \varepsilon_j)$$

Relation entre λ et T

$$T dS = \delta Q$$

$$dQ = \sum_j \varepsilon_j dN_j$$

$$d \ln W(\{N_j^0\}) = \sum_j (\ln g_j - \ln N_j^0 + \lambda \varepsilon_j) dN_j$$

d'où

$$\sum_j \varepsilon_j dN_j = k_B T \sum_j \lambda \varepsilon_j dN_j$$

$$\lambda = \frac{1}{k_B T}$$

7.5 Entropie de Gibbs

²La formule de Stirling donne une approximation de $N!$ pour les grandes valeurs de N **Pb petit système genre protéin réseau 2D** $\ln N! \rightarrow N \ln N - N$.

³La méthode des invariants de Lagrange...

Chapitre 8

Energie Libre, Enthalpie Libre et Troisième Principe

Les divers disciplines de la physique (mécanique, électromagnétisme, gravitation, thermodynamique, ...) sont décrites à l'aide de loi très simple à formuler. Les résolutions des problèmes rencontrés peuvent être parfois compliquées et souvent impossibles mais, il n'en demeure pas moins que lois qui les décrivent s'écrivent très facilement.

De plus, les phénomènes naturels se déroule de sorte à optimiser une certaine quantité présente dans ces lois. Le principe de Fermat qui stipule que le trajet d'un rayon lumineux est celui qui minimise le temps de parcours, gouverne l'électromagnétisme. Le principe de moindre action de Maupertuis gouverne la mécanique.

Le second principe de la thermodynamique, qui comme nous l'avons vu, s'exprime très simplement impose aux systèmes isolés d'évoluer vers les états qui maximise l'entropie du système en respectant des contraintes extérieures.

Lorsque le système thermodynamique n'est plus isolé, celui ci évolue vers des états qui minimisent de nouveaux potentiels thermodynamiques : l'énergie libre et l'enthalpie libre.

8.1 Système couplé à un thermostat à volume constant

8.1.1 Energie libre

On considère une transformation irréversible effectuée à volume constant. On suppose que le système qui évolue est couplé à un thermostat, c'est à dire que sa température est constante et est égale à la température du thermostat T_0 . Le travail reçu par un système qui évolue tout en conservant un volume constant est nul car on a $\Delta V = 0$. La variation d'énergie interne de ce système se réduit alors à la variation de quantité de chaleur :

$$\Delta U = Q_{\text{irr}}$$

L'inégalité du second principe de la thermodynamique s'écrit alors :

$$dS_{\text{irr}} > \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T_0}$$

qui s'intègre facilement car T_0 est constant :

$$\Delta S_{\text{irr}} > \frac{Q_{\text{irr}}}{T_0}$$

En substituant ΔU à Q_{irr} on a :

$$dU - T_0 dS < 0$$

Si cette transformation s'est produite entre un état A et un état B, on peut écrire :

$$(U_B - T_0 S_B) - (U_A - T_0 S_A) < 0$$

Nous pouvons alors définir une nouvelle grandeur thermodynamique, l'énergie libre, notée F et égale à $F = U - T_0 S$, qui croît systématiquement lors d'une transformation à volume et température constants :

$$\Delta F = F_B - F_A < 0 \quad \text{et} \quad dF < 0$$

L'évolution spontanée, à volume constant, d'un système en contact avec un thermostat se fait spontanément vers les états qui ont une énergie libre minimum.

D'après la formule $F = U - T_0 S$, il apparaît que pour minimiser l'énergie libre, il faut rendre l'énergie interne minimum et l'entropie maximum :

$$\min F \Rightarrow \begin{cases} \min U \\ \max S \end{cases}$$

Hors, d'après la définition de la température thermodynamique, on a :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}$$

Comme la température est une quantité toujours positive, la fonction $S(U)$ est une fonction croissante quand le volume du système est maintenu constant. Autrement dit, augmenter l'énergie du système revient à augmenter aussi son entropie. Il est alors impossible d'observer le système dans un état qui, est, simultanément celui d'énergie minimum et d'entropie maximum.

Pour savoir, si un système isotherme évoluant à volume constant minimise son énergie ou maximise son entropie, il faut constater que en plus de l'énergie et de l'entropie, la température du système apparaît aussi dans l'énergie libre.

À basse température, on a :

$$T \rightarrow 0 \Rightarrow F \rightarrow U$$

et à haute température :

$$T \rightarrow \infty \Rightarrow F \rightarrow -TS$$

On sait déjà que les états d'énergie (et aussi d'entropie) minimum correspondent à des états très ordonnés. On a donc le schéma suivant :

$$F: \begin{array}{ccc} \text{etat:} & \text{ordre} & \text{desordre} \\ \frac{U}{0} & \xrightarrow{U-TS} & \frac{-TS}{\infty} \end{array} T$$

Figure 8.1: Energie libre en fonction de la température.

Les solides ont une énergie interne plus petite que celle des liquides qui eux mêmes ont une énergie interne plus petite que celles des gaz. La phase qui minimise l'énergie libre à basse température est celle d'énergie interne minimum, c'est à dire la phase solide. Cette qui minimise l'énergie libre à haute température est celle qui maximise l'entropie (et donc l'énergie interne) : c'est la phase gazeuse.

8.1.2 Théorème du travail isotherme

Considérons un système en contact thermique avec un thermostat à la température T_0 auquel on fait subir une transformation isotherme le faisant passer d'un état A vers un état B. Pendant cette transformation il a échangé une quantité de chaleur Q avec le thermostat et, d'après le second principe, on a :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_0} \Rightarrow \Delta S \geq \frac{Q}{T_0}$$

D'autre part, le premier principe implique que le travail reçu par le système est :

$$W = \Delta U - Q$$

D'après ces deux relations, il vient :

$$\Delta U - W \leq T_0 \Delta S$$

$$-W \leq \Delta(T_0 S - U)$$

En considérant le cas où le système cède du travail à l'extérieur, on a :

$$0 < W \geq \Delta F$$

Donc un système qui n'échange de chaleur qu'avec un seul thermostat cède un travail à l'extérieur $-W$ qui est borné par l'opposé de la variation d'énergie libre au sein du système. De plus si la transformation est réversible, on a :

$$W = \Delta F$$

On peut énoncé que lors d'une transformation réversible, ΔF est l'énergie "libre" d'être transformée en travail. Ce résultat est tout à fait général pour les tranformations isothermes.

8.1.3 Energie utilisable

Supposons que le système précédent passe d'un état A , d'énergie $U(A)$ à un état B , d'énergie $U(B)$ avec $U(A) > U(B)$. Dans les conditions optimum de fonctionnement le travail maximal qu'il peut fournir à l'extérieur est $-W = F(A) - F(B)$. Cette quantité est inférieure à $U(A) - U(B)$ car on a :

$$F(A) - F(B) = (U(A) - U(B)) - T_0(S(A) - S(B))$$

et comme l'entropie est une fonction croissante de l'énergie, on a ici $S(A) - S(B) > 0$ d'où :

$$-W = F(A) - F(B) \Rightarrow -W < U(A) - U(B)$$

Ce résultat implique que on ne peut récupérer sous forme de travail qu'une partie de la différence d'énergie interne entre deux états thermodynamiques d'un système.

8.2 Système couplé à un thermostat à pression constante

On considère maintenant une transformation irréversible d'un système couplé à un thermostat à la température T_0 , effectuée à pression constante P_0 . Le travail reçu par un tel système est

$$W = -P_0 \Delta V$$

car P_0 est constant. La variation d'énergie interne entre l'état initial et l'état final est :

$$\Delta U = Q - P_0 \Delta V$$

. L'inégalité du second principe peut alors être écrite :

$$\Delta S_{\text{irr}} > \frac{\delta Q_{\text{irr}}}{T_0} \Rightarrow \Delta U + P_0 \Delta V - T_0 \Delta S < 0$$

On peut alors introduire une nouvelle grandeur thermodynamique : l'enthalpie libre, notée G est définie par :

$$G = U - T_0 S + P_0 V$$

L'évolution du système est alors caractérisée par :

$$\Delta G = G_B - G_A < 0$$

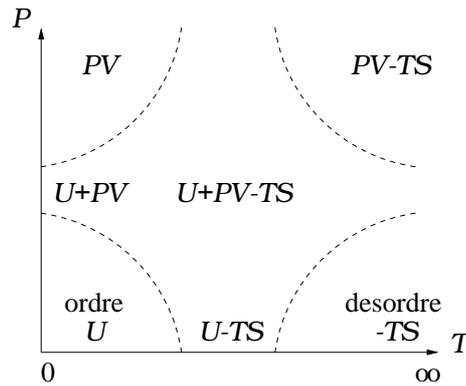


Figure 8.2: Enthalpie libre en fonction de la température et de la pression.

L'évolution spontanée, à pression constante, d'un système en contact avec un thermostat se fait spontanément dans le sens pour lequel l'enthalpie libre décroît.

On peut alors représenter les contributions principales de l'enthalpie libre par le diagramme ci dessous suivant les valeurs de P et T .

La plupart des transformations thermodynamiques, telles que par exemples les réactions chimiques, se produisent à température et pression extérieures constantes. L'enthalpie libre est donc la grandeurs thermodynamique la plus utilisée.

8.2.1 Enthalpie libre utilisable

Si on considère une transformation effectuée à pression P_0 et température T_0 constantes faisant passer un système d'un état A à un état B . D'après le second principe, la quantité d'entropie créée pendant le processus vérifie :

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_0}$$

D'après le premier principe, on a :

$$W = \Delta U - Q$$

$$W \geq \Delta(U - T_0 S)$$

Le travail total échangé avec l'extérieur peut être écrit : $W = W_P + W'$ où W_P est le travail des forces de pression et W' le travail d'une autre nature appelé travail utile. On a alors :

$$W = -P_0 \Delta V + W'$$

d'où l'inégalité pour le travail utile :

$$W' \geq \Delta(U - T_0 S + P_0 V)$$

$$W' \leq \Delta G$$

Cette relation montre que si le système n'échange de la chaleur avec une source unique, le travail utile que ce système peut céder à l'extérieur est borné par la différence d'enthalpie libre du système entre l'état final et l'état initial.

Si la transformation est réversible, alors on a :

$$W' = \Delta G$$

et le travail utile que cède le système à l'extérieur est exactement la différence d'enthalpie libre entre l'état final et l'état initial du système. Cette quantité est appelée l'exergie de la transformation.

8.3 Différentielles des fonctions thermodynamiques

Pour savoir quel potentiel thermodynamique doit être utilisé, il faut déterminer les variables thermodynamique du système. Ces variables sont fixées par les conditions extérieures du système. Ayant déterminé ces variables, il convient alors d'utiliser le potentiel thermodynamique dont elles sont les variables naturelles.

Comme, il l'a déjà été mentionné, les systèmes chimiques, par exemple, fonctionnent à température et pression constantes lorsqu'ils sont "à l'air libre". L'enthalpie libre est alors le potentiel thermodynamique pertinent pour étudier un tel système.

Nous voyons que les quatre potentiels thermodynamiques s'expriment en fonction de quatre variables naturelles V , T , P et S . L'entropie a donc rejoint ici les variables naturelles. Ces variables forment deux couples de variables conjuguées dont l'une est intensive et l'autre extensive : (P, V) et (T, S) . Le résultat du produit d'une variable intensive et d'une variable extensive est extensif, ce qui prouve bien que les potentiels thermodynamiques sont des grandeurs extensives.

De plus, on constate que le produit des variables conjuguées d'un même couple a la dimension d'une énergie.

8.3.1 L'énergie interne

Nous avons introduit différents potentiels thermodynamiques, auxquels sont associées différentes variables naturelles. Ces potentiels sont l'énergie interne, l'énergie libre, l'enthalpie et l'enthalpie libre. Lorsqu'un potentiel est défini en fonction de ces variables naturelles, il définit complètement le système thermodynamique. Nous allons exprimer maintenant les variables naturelles de chaque potentiels.

La différentielle de l'énergie interne est : $dU = \delta Q + \delta W$, avec $\delta Q = T dS$ et $\delta W = -P dV$. La différentielle de l'énergie interne peut alors être réécrite :

$$dU = T dS - P dV$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \Rightarrow U = U(S, V)$$

La différentielle de l'énergie interne s'écrit donc en fonction de la différentielle de l'entropie et du volume. L'équation ci dessus quantifie la variation d'énergie lorsque le volume varie de dV ou lorsque l'entropie varie de dS . L'entropie et le volume sont donc les variables naturelles de l'énergie interne. Ces variables naturelles affectent la valeur de P et T . En fixant le volume, la pression est fixée et en fixant l'entropie, la température du système est fixée.

Connaissant les variables naturelles d'un potentiel thermodynamique, nous pouvons obtenir les variables conjuguées par dérivation :

$$U = U(V, S) \Rightarrow P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad \text{et} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$$

On retrouve ici les mêmes résultats que ceux obtenus avec l'identité thermodynamique.

La première égalité montre que la pression est la variable conjuguée du volume car elle résulte de la dérivée de l'énergie interne par le volume. La deuxième égalité montre que la température est la variable conjuguée de l'entropie.

On peut remarquer que l'on aurait pu exprimer la différentielle de l'énergie interne en fonction des différentielles de T et V , par exemple : $dU = n C_V dT + (l - P) dV$. Outre le fait que cette formule est plus compliquée que la précédente, elle fait intervenir des grandeurs (C_V et l qui ne sont pas des variables thermodynamiques premières comme T, S, V et P).

8.3.2 L'énergie libre

L'énergie libre qui s'écrit $F = U - TS$ a pour différentielle :

$$dF = dU - T dS - S dT$$

soit en écrivant la $dU = T dS - P dV$:

$$dF = -P dV - S dT \Rightarrow F = F(V, T)$$

Les variables naturelles de l'énergie libre sont donc le volume et la température.

Les variables conjuguées de ces variables naturelles sont :

$$F = F(V, T) \Rightarrow P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad \text{et} \quad S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

8.3.3 L'enthalpie

On peut procéder de même pour l'enthalpie $H = U + PV$:

$$dH = dU + P dV + V dP$$

soit en remplaçant dU par son expression :

$$dH = V dP + T dS \Rightarrow H = H(P, S)$$

Les variables naturelles de l'enthalpie sont donc la pression et l'entropie.

Les variables conjuguées sont

$$H = H(P, S) \Rightarrow V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \quad \text{et} \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P$$

8.3.4 L'enthalpie libre

L'enthalpie libre a pour différentielle :

$$dG = dU + P dV + V dP - T dS - S dT$$

soit en remplaçant dU par son expression :

$$dG = V dP - S dT \Rightarrow G = G(P, T)$$

Les variables naturelles de l'enthalpie libre sont donc la pression et la température.

Les variables conjuguées sont

$$G = G(P, T) \Rightarrow V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad \text{et} \quad S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

8.3.5 Relations de Gibbs-Helmholtz

L'entropie n'est pas une variable aussi facile à utiliser que le volume, la pression ou la température. Les potentiels les plus faciles à utiliser sont donc F et G qui n'ont pas S comme variable naturelle. À partir des dérivées partielles de ces deux potentiels et des relations ci-dessus, il est aisé de calculer l'énergie et l'enthalpie comme étant des potentiels dont S n'est pas variable naturelle. :

$$U(V, S) = F + TS \Rightarrow U(V, T) = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

Cette relation permet de relier U à F et à sa dérivée par rapport à la température. Elle nécessite cependant de connaître la valeur de F , ce qui n'est pas toujours le cas. Il est en générale beaucoup plus facile de déterminer la loi de variation de F en fonction de T que la valeur de F proprement dit. On peut écrire que :

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

soit en dérivant par rapport à T :

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{F}{T} \right)}{\partial T} \right]_V = -\frac{U}{T^2}$$

ce qui donne finalement :

$$U(T, V) = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{F}{T} \right)}{\partial T} \right]_V$$

Cette relation relie, maintenant aux dérivés de F qui sont en général plus facile à déterminer que F .

De la même façon, on peut exprimer H en fonction de P et T :

$$H = G + TS \Rightarrow H(P, T) = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

et H peut être écrit :

$$H(P, T) = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right]_P$$

Ces formules sont les formules de Helmholtz.

8.4 Relations de Maxwell

8.4.1 Relation de Maxwell

A partir des formes différentielles des différents potentiels thermodynamiques, on établit les formules de Maxwell qui relient P , V , T et S . La différentielle de l'énergie interne est : $dU = -P dV + T dS$. Hors, l'ordre dans lequel s'effectuent les dérivées partielles n'a pas d'importance :

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right)$$

On a donc :

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right) = \left(\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right)_V = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

et

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right) = \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$$

d'où, en égalisant les deux équations, on obtient la première relation de Maxwell :

$$- \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$$

Cette équation est très intéressante pour déterminer les variation de la pression en fonction de l'entropie à volume constant ou bien l'inverse. Ce genre de variation n'est pas facile à établir expérimentalement. En revanche, il est beaucoup plus facile de déterminer la variation de température en fonction d'une variation de volume. On déterminera alors expérimentalement cette dernière quantité plutôt que la première.

Les autres équations de Maxwell sont obtenues à partir des différentielles de F , H et G :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right) &= \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right) \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \\ \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} \right) &= \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} \right) \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \right) &= \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial T} \right) \Rightarrow - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \end{aligned}$$

8.4.2 Expression de l et h

Nous avons déjà vu que l'expression de l'échange élémentaire de chaleur entre un système et son thermostat s'écrit :

$$\delta Q = C_v dT + l dV$$

$$\delta Q = C_P dT + h dP$$

avec :

$$l = (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P$$

$$h = (C_V - C_P) \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V$$

Ces deux formes nécessitent de connaître la forme de C_P et C_V pour exprimer les coefficients l et h .

Nous allons ici en donner une autre expression qui peut être utilisée en connaissant uniquement l'équation d'état du système.

À l'aide de la première forme ci-dessus, la variation d'entropie s'exprime simplement par? :

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \\ &= \frac{C_V}{T} dT + \frac{l}{T} dV \end{aligned}$$

Ce qui permet d'écrire le coefficient l :

$$l = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

En utilisant l'équation de Maxwell obtenue à partir de l'enthalpie, on obtient :

$$l = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

D'une façon similaire, le coefficient h est donné par :

$$h = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Ces nouvelles formules présentent l'intérêt qu'il suffit simplement de la fonction d'état, $\phi(P, V, T) = 0$ du système pour les utiliser.

8.5 Troisième principe de la thermodynamique

Les méthodes de calcul ne permettent de calculer que la différence d'entropie entre deux états.

Les lois de la physique nous disent que l'énergie est une grandeur que l'on peut déterminer "à une constante près". Il en est de même pour l'énergie libre et pour l'enthalpie libre d'un système. Le propre de cette constante est d'être... constante en fonction de la température.

Nous voyons alors que l'entropie doit être déterminée de façon absolue car pour avoir une dimension énergétique l'entropie doit être multipliée par la température. Si une constante arbitraire est ajoutée à l'entropie, l'énergie libre du système variera de façon linéaire en T et donc de façon non constante en fonction de la température.

En effet, l'énergie d'un système n'est définie qu'à une constante près. Ce qui signifie que si U_i et U_f sont les énergies initiale et finale du système la seule quantité clairement définie et accessible à l'expérience est la différence d'énergie interne entre les deux états :

$$\Delta U = U_f - U_i$$

La raison en est que, comme les énergies sont définies à une constante, U_0 près on peut écrire que les énergies initiale et finale du système sont $U_i^* = U_i + U_0$ et $U_f^* = U_f + U_0$. La différence d'énergie reste égale à :

$$\Delta U^* = U_f^* - U_i^* = U_f - U_i = \Delta U$$

Cette propriété doit être vraie aussi pour l'entropie, l'énergie libre et l'enthalpie libre du système. Si nous tenons le même raisonnement pour l'entropie que celui tenu pour l'énergie, nous avons :

$$\Delta S = S_f - S_i$$

et si l'entropie est définie à une constante additive quelconque près S_0 , on a $S_i^* = S_i + S_0$ et $\Delta S_f^* = S_f + S_0$, ce qui donne pour la différence d'entropie le même résultat que pour ΔS .

La différence d'énergie libre d'un système ayant subi une transformation le faisant passer d'une température initiale T_i à une température finale T_f doit présenter la même propriété. Dans l'état initial, l'énergie libre du système est :

$$F_i = U_i - T_i S_i$$

et dans l'état final :

$$F_f = U_f - T_f S_f$$

et la différence d'énergie libre est :

$$\Delta F = F_f - F_i = (U_f - T_f S_f) - (U_i - T_i S_i)$$

Si les constantes additives U_0 et S_0 sont introduites dans l'énergie et l'entropie, les énergies libres initiale et finale sont :

$$F_i^* = U_i + U_0 - T_i(S_i + S_0)$$

$$F_f^* = U_f + U_0 - T_f(S_f + S_0)$$

et la différence d'énergie libre est alors :

$$\Delta F^* = \Delta F + (T_i - T_f)S_0$$

$$\Delta F^* \neq \Delta F$$

Ce résultat montre que la constante qui rentre en compte dans le calcul de l'entropie n'est pas arbitraire.

Cette contradiction a été levée par Nernst, qui a posé le troisième principe :

Lorsque la température d'un corps tend vers 0 son entropie devient nulle.

8.6 Potentiel chimique

Nous avons pour l'instant étudié des systèmes composés d'un corps pur avec un nombre de constituants constant. Cependant, nous avons envisagé, lors de la définition du mélange idéal, la possibilité pour la thermodynamique de traiter des systèmes comprenant plusieurs types de constituants.

L'étude de tels système repose sur l'introduction dans les potentiels thermodynamiques de termes caractérisant le mélange.

8.6.1 Energie interne

L'énergie interne s'écrit alors

$$U = U(S, V)$$

et sa différentielle est

$$dU = T dS - P dV$$

Lorsque le système étudié est constitué de plusieurs corps, il convient alors d'introduire dans l'énergie interne un terme qui est fonction du nombre de molécules N_i de chaque corps i contenu dans le système :

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_l)$$

où l est le nombre de corps différents présents dans le système. La différentielle de l'énergie est alors :

$$dU = T dS - P dV + \sum_{i=1}^l \mu_i dN_i$$

où μ_i est potentiel chimique du constituant i . Il ne dépend que de la nature chimique et de la phase du constituant i et on peut écrire :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{V, S, N_1, \dots, N_{i-1}, N_{i+1}, \dots, N_l}$$

Cette quantité est la variation d'énergie interne d'un système lorsqu'une molécule de nature i est ajoutée à ce système tout en conservant tous les autres paramètres constants.

Lorsque le système est composé de N moles d'un corps pur, on a :

$$dU = T dS - P dV + \mu dN$$

et lorsque le nombre de moles est constant, on retrouve la forme bien connue de la différentielle de l'énergie interne :

$$dU = T dS - P dV$$

8.6.2 Enthalpie Libre

L'enthalpie libre du système, reste :

$$G = U - TS + PV$$

et sa différentielle est donc :

$$dG = -S dT + V dP + \sum_{i=1}^l \mu_i dN_i$$

ce qui permet d'écrire une nouvelle définition du potentiel chimique :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_1, \dots, N_{i-1}, N_{i+1}, \dots, N_l}$$

A température et pression constante ($dT = 0$ et $dP = 0$), la relation ci dessus donne directement la valeur du travail chimique :

$$dG = \sum_{i=1}^l \mu_i dN_i$$

8.6.3 Interprétation physique de μ

Considérons un système constitué de n_A molécules de type A et de n_B molécules de type B. Une réaction simple, se déroulant à P et T constants peut faire qu'une molécule de type A devienne de type B est réciproquement :



Le nombre total de moles $n = n_A + n_B$ est constant et une variation du nombre de moles de A se traduit par :

$$dn = dn_A + dn_B = 0 \Rightarrow dn_A = -dn_B$$

La variation d'enthalpie libre associée à cette transformation est :

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = (\mu_A - \mu_B) dn_A$$

Or l'évolution spontanée d'un système à P et T constants se fait spontanément dans le sens qui minimise l'enthalpie libre, c'est à dire dans le sens qui conduit à $dG < 0$. Donc si $\mu_A < \mu_B$, cette condition conduit à $dn_A > 0$ et $dn_B < 0$, ce qui signifie que le transfert de matière se fait de B vers A jusqu'à épuisement de B. Si $\mu_B < \mu_A$, le raisonnement est inversé.

$$\mu_A < \mu_B \implies B \rightarrow A$$

$$\mu_B < \mu_A \implies A \rightarrow B$$

À pression et température constants, le transfert de matière se fait dans le sens des potentiels chimiques décroissants.

8.6.4 Relation de Gibbs-Duhem

Nous avons vu que l'enthalpie libre était une fonction de P et T , elle devient maintenant une fonction de P , T et N_i :

$$G = G(P, T, N_i)$$

L'enthalpie libre comme tout potentiel thermodynamique est une grandeur extensive. Si on considère k système identique, la température et la pression de la réunion des k systèmes sont inchangées. Le nombre de constituants devient kN_i et l'enthalpie devient $kG(P, T, N_i)$. On a alors la relation :

$$G(P, T, kN_1, kN_2, \dots) = kG(P, T, N_1, N_2, \dots)$$

L'enthalpie est dite multilinéaire en fonction des N_i . Mathématiquement, il en résulte qu'il existe des coefficients α_i tels que :

$$G = \sum_i \alpha_i N_i$$

Les quantités α_i vérifient :

$$\alpha_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{N_1, \dots, N_{i-1}, N_{i+1}, \dots}$$

donc α_i s'identifie au potentiel chimique de l'élément i :

$$\alpha_i \equiv \mu_i$$

et on alors :

$$G(P, T, N_i) = \sum_i \mu_i(P, T) N_i$$

En utilisant la relation précédente, on peut écrire la différence d'enthalpie libre dans une transformation à nombre de molécules constant :

$$dG = \sum_{i=1}^l N_i d\mu_i$$

Lorsqu'il n'y a qu'une sorte de molécule, on a alors :

$$dG = N d\mu$$

8.6.5 Potentiel chimique du gaz parfait

La valeur de l'enthalpie libre molaire est identique au potentiel chimique :

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,P}$$

De plus, on peut toujours écrire la différentielle d'enthalpie libre molaire comme :

$$d\mu = -s dT + v dP$$

où s est l'entropie molaire et v le volume molaire, du corps.

Pour un gaz parfait, on a :

$$\mu = \int v dP + f(T)$$

où l'intégrale se fait sur un chemin isotherme avec $v = RT/P$:

$$\mu = RT \ln P + f(T)$$

Si on connaît l'enthalpie libre, g_0 pour une certaine pression P_0 , on a :

$$\mu(P, T) = \mu_0(T) + RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

L'état standard d'un corps est une donnée mesurée en règle générale à 1 bar. En exprimant la pression en bars, on a alors :

$$\mu(P, T) = \mu_0(T) + RT \ln P$$

On constate que l'on peut utiliser cette forme pour calculer la différence d'enthalpie d'une transformation à température constante donnée par :

$$dG = -N d\mu$$

soit en différentiant μ :

$$dG = N \frac{RT}{P} dP$$

ce qui permet de retrouver :

$$dG = V dP$$

Lorsque la température varie pendant la transformation pour exprimer $d\mu$, il faut alors connaître $dg_0(T)/dT$.

8.6.6 Potentiel chimique d'un mélange idéal

Le relation du potentiel chimique d'un gaz parfait se généralise pour un mélange de gaz parfait idéal. Le potentiel chimique du constituant i est alors :

$$\mu_i(P, T) = \mu_i^{(0)}(T) + RT \ln \frac{P_i^*}{P_0}$$

où $P_i^* = x_i P$ est la pression partielle du constituant i . En introduisant la fraction molaire $x_i = N_i/N$ dans l'équation du potentiel chimique, on a :

$$\mu_i^*(P, T) = \mu_i^{(0)}(T) + RT \ln \frac{P}{P_0} + RT \ln x_i$$

où la quantité $\mu_i^*(P, T) = \mu_i^{(0)}(T) + RT \ln \frac{P}{P_0}$ est le potentiel chimique propre du constituant i et on a :

$$\mu_i(P, T) = \mu_i^*(P, T) + RT \ln x_i$$

8.6.7 Potentiel chimique d'une phase condensée

Dans les phases condensées, les variations de volume sont négligeables. On a cependant toujours :

$$\mu = \int v \, dP + f(T)$$

En introduisant l'état standard, on trouve :

$$\mu = g_0(T) + v(P - P_0)$$

et comme le volume molaire dans l'état condensé est toujours très petit, on a :

$$\mu = g_0(T)$$

8.6.8 Energie libre et Enthalpie

Les autres fonctions thermodynamiques deviennent également dépendantes de μ_i et leurs différentielles sont :

$$dF = -S \, dT + P \, dV + \sum_{i=1}^l \mu_i \, dN_i$$

$$dH = T \, dS - V \, dP + \sum_{i=1}^l \mu_i \, dN_i$$

Ex. 8 - 31 : Travail minimal - 1

Considérons une mole de gaz parfait, de capacité calorifique à volume constant C_p , dans une enceinte à la pression P_1 et à la température T_1 . Le milieu extérieur est à la température T_0 .

31.1. Quel travail maximal W_m peut-on recueillir de ce fluide lors de son passage de son état initial vers l'état d'équilibre avec le milieu extérieur.

31.2. Calculer W_m pour un gaz monoatomique et $T_1 = 3T_0$. Comparer à ΔU .

Ex. 8 - 32 : Travail minimal - 2

Considérons une mole de gaz parfait, de capacité calorifique à volume constant C_p , dans une enceinte à parois mobiles à la pression P_1 et à la température T_1 . Le milieu extérieur est à la température T_0 et la pression P_0 .

32.1. Quel travail maximal W_m peut-on recueillir de ce fluide lors de son passage de son état initial vers l'état d'équilibre avec le milieu extérieur.

32.2. Calculer W_m pour un gaz monoatomique et $T_1 = 3T_0$ et $P_1 = 2P_0$. Comparer à ΔU .

32.3. Même question avec $P_1 = P_0$.

Ex. 8 - 33 : Potentiel chimique

Dans le domaine des pressions pas trop élevées, l'équation caractéristique d'un gaz peut être représentée par la forme :

$$PV = RT + B(T)P + C(T)P^2$$

33.1. Déterminer son potentiel chimique $\mu(P, T)$ en fonction de $\mu_0(P, T)$, de P_0 et des variables P et T .

Chapitre 9

Fluctuation autour de l'équilibre

Nous avons vu dans ce qui précède que un corps à l'équilibre thermodynamique est caractérisé par la donnée de grandeurs thermodynamiques ($V, P, T, S, U, H, F, G, \dots$) supposée rigoureusement constantes en fonction du temps. En fait, il faut plutôt considérer que ces valeurs sont toujours égale à leur valeur moyenne dans le temps, à un petit quelque chose près. La nature et les petites amplitudes de ces petites variations autour de la valeur sont expliquées et quantifiées par la théorie des fluctuations, que nous allons traiter dans ce chapitre.

9.1 Relation entre l'évolution d'un corps et la variation d'entropie du système.

Considérons un corps plongé dans un milieu à la température T_0 et à la pression P_0 . La température du corps, T , et sa pression, P , ne sont pas forcément égaux à T_0 et P_0 . Le système constitué du corps et du milieu est isolé (par exemple les paroi du milieu sont rigides et adiabatiques). Le corps n'est pas quant à lui isolé du milieu.

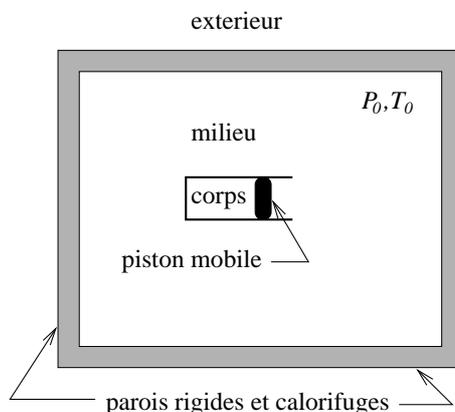


Figure 9.1: Corps immergé dans un milieu isolés, tous les deux, de l'extérieur.

Il peut échanger du travail et de la chaleur avec le milieu. Lors d'une transformation quelconque, le passage d'un état initial à un état final du corps s'accompagne d'une variation d'énergie interne ΔU et de volume ΔV de celui-ci et nous avons :

$$\Delta V = -\Delta V_0$$

$$\Delta U = -\Delta U_0$$

où ΔV (respectivement ΔU) est la variation de volume (respectivement d'énergie) du corps lors d'une transformation et ΔV_0 (respectivement ΔU_0) celle du milieu. Les variations de volume et

d'énergie totales sont bien $\Delta V_t = \Delta V + \Delta V_0 = 0$ $\Delta U_t = \Delta U + \Delta U_0 = 0$ Nous supposons de plus, que les variations de volume et d'énergie du corps n'affectent pas les valeurs P_0 et T_0 (mais affecte bien entendu P et T). Cette assertion est réalisée si le corps est suffisamment petit devant le milieu. Si cette transformation est réversible, le travail minimal pour engendrer cette transformation est égal à la variation de l'énergie libre de Gibbs du corps :

$$W_{\min} = \Delta G = \Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V$$

où ΔS est la variation d'entropie du corps. Il faut noter que le corps étudié n'est pas à l'équilibre thermodynamique avec le milieu et que son état n'est pas déterminé par P et T seulement. Si ces grandeurs étaient constantes, il n'y aurait pas de transformation (l'état final serait exactement équivalent à l'état initial).

Nous allons maintenant exprimer W_{\min} , non pas en fonction de variations de fonction d'état du corps, mais en fonction de la variation de l'entropie totale du système notée S_t . A l'équilibre thermodynamique, l'entropie totale du système est fonction de son énergie totale U_t :

$$S_t = S_t(U_t)$$

Cette valeur est la valeur maximale que peut avoir l'entropie totale pour une valeur donnée de l'énergie U_t . Ici le système étant isolé, la valeur de U_t est constante pendant n'importe quelle transformation. La température à l'équilibre thermodynamique du système est donnée par :

$$\frac{1}{T_0} = \frac{dS_t(U_t)}{dU_t}$$

autrement dit la pente de $S_t(U_t)$ vaut $1/T_0$. Cette condition est réalisée si toutes les sous parties

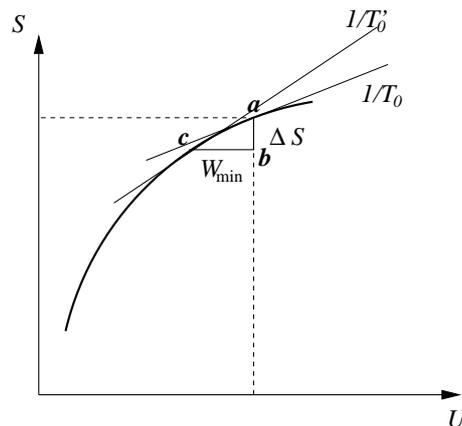


Figure 9.2: Entropie totale en fonction de l'énergie interne

du système sont à la même température et la même pression. Ici le corps n'étant pas a-priori en équilibre avec le milieu ($P \neq P_0$ et $T \neq T_0$), l'entropie totale du système est inférieure à sa valeur à l'équilibre (pour la même énergie totale, elle vaut :

$$S_t - \Delta S_t \text{ avec } \Delta S_t > 0$$

Cette quantité correspond à la longueur ab sur la figure 9.1 où le système est dans l'état hors équilibre b . Dans cet état la température du système n'est pas définie. Une autre transformation qui permettrait d'amener le système dans un état d'équilibre (différent du précédent), s'il n'était pas isolé, serait d'échanger de l'énergie entre l'extérieur et le corps sans affecter le milieu. La longueur bc est, quant à elle, la variation d'énergie interne ΔU_t qu'il faudrait retirer au système (s'il n'était pas isolé) pour l'amener de façon réversible vers l'état d'équilibre c . Cet état est différent de a mais

nous considérons que la température de l'état c est très voisine de celle de a . La transformation bc est isentropique (S_t est constant sur le segment bc) et pendant cette transformation, on a donc :

$$\Delta U_t = W_{\min}$$

Ce qui signifie que le segment bc représente le travail minimum que doit fournir l'extérieur au corps pour le faire passer de son état hors équilibre vers l'état en équilibre avec le milieu. Pendant cette transformation le milieu n'est pas affecté. L'échange d'énergie se fait entre l'extérieur et le corps. Le corps représentant une petite partie du système, on a $T_0 \approx T'_0$ et les relations dans le triangle rectangle abc nous donne :

$$\frac{1}{T_0} = \frac{\Delta S_t}{W_{\min}}$$

On a alors :

$$\begin{aligned} \Delta S_t &= -\frac{W_{\min}}{T_0} \\ &= -\frac{\Delta G}{T_0} \\ &= -\frac{1}{T_0}(\Delta U - T_0\Delta S + P_0\Delta V) \end{aligned}$$

Cette formule relie la différence d'entropie du milieu+corps à la variation d'énergie, d'entropie et de volume du corps lors d'une transformation qui l'amène d'un état hors équilibre vers l'équilibre avec le milieu à énergie interne totale constante.

9.2 Fluctuations autour de l'équilibre.

9.2.1 Origine des fluctuations.

Considérons un corps de volume V dans l'état d'énergie U en équilibre thermodynamique avec un milieu à la température T_0 et à la pression P_0 . Le volume du corps est donné, notamment, par les pressions qui s'exercent à l'intérieur et à l'extérieur de son interface avec le milieu. La pression interne résulte des chocs des molécules sur la surface du corps et à l'équilibre thermodynamique, les pressions extérieure et intérieure sont égales. Cependant, dans un fluide, les molécules sont toujours en mouvement et le nombre de collisions ainsi que la vitesse des molécules peut varier (de façon infinitésimale) entre deux temps t et $t + dt$. Le volume varie donc dans le temps et bien que

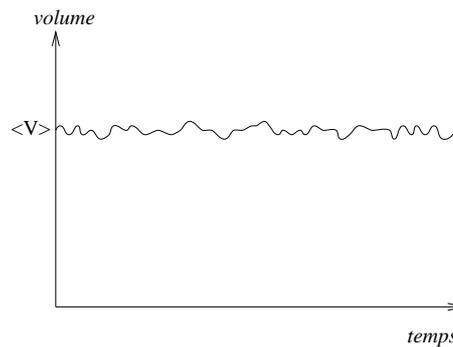


Figure 9.3: Fluctuation de volume en fonction du temps.

l'amplitude des variations soit très petites, on peut voir le volume comme étant :

$$V = \frac{1}{\Delta t} \int_t^{t+\Delta t} V(t) dt$$

Ces variations, minimes, s'appellent des fluctuations autour de l'équilibre et elle suivent une distribution gaussienne centrée autour de V caractérisée par le carré moyen des fluctuations $(\Delta V)^2$. Elles sont caractérisée par une distribution gaussienne, ce qui signifie que la probabilité d'observer une fluctuation de volume de ΔV autour du volume moyen V est :

$$P(\Delta V) \propto \exp\left(-\frac{(\Delta V)^2}{2\langle(\Delta V)^2\rangle}\right)$$

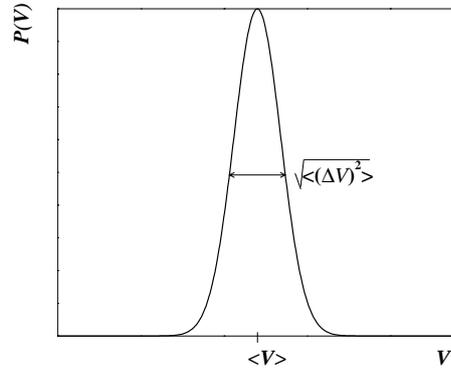


Figure 9.4: Probabilité des fluctuation de volume.

Il en est de même pour l'énergie interne du corps qui est la somme des énergie cinétiques et potentielles des molécules qui composent le fluide. Celles ci étant toujours en mouvement, l'énergie interne est une quantité qui fluctue au cours du temps et qui doit être vu comme une moyenne temporelle de quantité qui subissent d'infimes variations.

9.2.2 Fluctuation de l'entropie totale.

Le système constitué du corps+milieu étant un système fermé tend à maximiser son entropie S_t . L'entropie à l'équilibre thermodynamique est une fonction de U_t et du volume V_t . Ces quantités étant sujettes à des fluctuations, il en résulte que l'entropie fluctue avec elles :

$$S_t(t) = S(U_t(t), V_t(t))$$

Ce résultats a déjà été abordé, lors de l'étude de l'origine microscopique de l'entropie. Nous avons alors vu que l'entropie résultait de la probabilité d'observer le système dans un état mierscopique donné. La valeur macroscopique observée pour l'entropie est alors la valeur de plus forte probabilité. Il faut noter quecette valeur est sujette à des fluctuations.

Nous avons vu que la probailité d'observer le système fermé dans un macroétat d'entropie S_t est :

$$P(S_t) \propto \exp\left(\frac{S_t}{R}\right)$$

La probabilité d'observer une fluctuation $\Delta S_t < 0$ à partir de la valeur maximale S_t est :

$$w \propto \exp\left(\frac{\Delta S_t}{R}\right)$$

9.2.3 Probabilité de fluctuation d'entropie totale.

d'après la relation entre la variation d'entropie du système est les variations de fonctions d'état du corps, on a :

$$w \propto \exp\left(-\frac{\Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V}{RT_0}\right)$$

Nous pouvons développer dU en série au deuxième ordre :

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S d^2V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V d^2S + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V} dV dS \right] \\ &= -P_0 dV + T_0 dS + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S d^2V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V d^2S + 2\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V} dV dS \right] \end{aligned}$$

De plus en écrivant que la différentielle de $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = f(V, S)$ vaut $df = \left(\frac{\partial f}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_S dV$ on trouve :

$$\begin{aligned} d\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V dS + \frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V} dV \\ d\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S dV + \frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V} dS \end{aligned}$$

D'où, il vient :

$$\begin{aligned} dG &= dU + P_0 dV - T_0 dS \\ &= \frac{1}{2} \left[d\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + d\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \right] \\ &= \frac{1}{2} (dT dS - dP dV) \end{aligned}$$

La probabilité des fluctuations peut être réécrite :

$$w \propto \exp\left(\frac{\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S}{2RT_0}\right)$$

9.2.4 Fluctuations de volume et de température d'un corps.

Si la notion de fluctuation est assez intuitive pour des grandeurs comme l'énergie interne ou le volume, elle est plus subtile pour des quantités comme la température. Nous considérons maintenant que le corps est caractérisé par les valeurs des grandeurs V et T considérées comme deux variables indépendantes. Toutes les fonctions d'état du corps s'écrivent alors comme des fonctions de V et T . Les différentielles de l'entropie et de la pression sont donc :

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \\ dP &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \end{aligned}$$

Hors la différentielle de l'énergie s'écrit $dF = -S dT - P dV$ et on en déduit que :

$$\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

De plus, on a $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_v}{T}$ et donc la variation d'entropie associée à une variation de température ΔT et une variation de volume ΔV est :

$$\Delta S = \frac{C_v}{T} \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta V$$

et celle de la pression est :

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V$$

Le numérateur de l'exponentielle de la formule des probabilités de fluctuation est :

$$\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S = -\frac{C_v}{T} (\Delta T)^2 + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T (\Delta V)^2$$

où on note la disparition des termes croisés en $\Delta T \Delta V$.

Les probabilités d'observer une fluctuation de température ΔT ou de volume ΔV sont données par :

$$w = \exp\left(-\frac{C_v}{2RT_0} (\Delta T)^2\right) \cdot \exp\left(\frac{1}{2RT_0} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right)$$

On en déduit le carré moyen des fluctuations thermique et volumique :

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{T^2}{RC_v}$$

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = -RT \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

La disparition des termes $\Delta V \Delta T$ dans w implique que ce dernier se décompose en deux facteurs ne dépendent que de ΔT ou de ΔV . Les fluctuations en température sont donc indépendantes de celles en volume et on a :

$$\langle \Delta T \Delta V \rangle = 0$$

Considérons un gaz parfait monatomique, nous avons $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -V/P$ d'où :

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = ??$$

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = ??$$

9.2.5 Fluctuations de pression et d'entropie d'un corps.

Considérons maintenant un corps dont les variables indépendantes sont P et S . A l'équilibre, le volume et la température sont donc des variables de P et S . La différentielle du volume s'écrit :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S dP + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P dS$$

Comme la différentielle de l'enthalpie s'écrit : $dH = T dS + V dP$, on a :

$$\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S$$

d'où la variation de volume pour une variation de pression ΔP et d'entropie ΔS autour de l'équilibre :

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \Delta S$$

La différentielle de la température s'écrit :

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S dP + \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_P dS$$

et sa variation et donc :

$$\Delta T = \frac{T}{C_p} \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \Delta P$$

Une fois encore les termes croisés se simplifient dans $\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S$ et les probabilités de fluctuations sont données par :

$$w \propto \exp\left(\frac{1}{2T} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S (\Delta P)^2\right) \exp\left(-\frac{1}{2C_p} (\Delta S)^2\right)$$

Les fluctuations d'entropie et de pression sont indépendantes :

$$\langle \Delta P \Delta S \rangle = 0$$

et les carré moyen des fluctuation d'entropie et de pression sont donnés par :

$$\begin{aligned} \langle (\Delta S)^2 \rangle &= C_p \\ \langle (\Delta P)^2 \rangle &= -T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \end{aligned}$$

Ces résultats montrent que les carrés moyens des fluctuations de volume et d'entropie, qui sont des grandeurs intensives, sont proportionnelles à la racine carrée du volume du corps auxquelles elles se rapporte. Les fluctuation relatives sont donc inversement proportionnelles à la racines carrée du volume du corps.

9.2.6 Fluctuations du nombre de molécules d'un corps.

Si nous reprenons le résultat obtenu pour les fluctuations volumiques et que nous l'appliquons à un système fermé dans lequel le nombre de particules est donc constant, on a :

$$\left\langle \left(\Delta \frac{V}{N} \right)^2 \right\rangle = -\frac{RT}{N^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Cette formule donne le carré moyen des fluctuations de l'inverse de la densité N/V . Elle peut alors être utilisée pour calculer les fluctuations du nombre de particules N dans un système à parois rigide, c'est à dire à volume constant.. Remarquons tout d'abord que :

$$\Delta \frac{V}{N} = V \Delta \frac{1}{N} = -\frac{V}{N^2} \Delta N$$

En substituant dans l'équation du dessus, il vient :

$$\left\langle \frac{V^2}{N^4} (\Delta N)^2 \right\rangle = -\frac{RT}{N^2} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

d'où les fluctuations du nombre de particules (ou de molécules) :

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = -\frac{N^2}{V^2} RT \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Dans un gaz parfait, on $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{V}{P}$, d'où les fluctuations du nombre de particules deviennent :

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = N$$

et les fluctuations relatives s'écrivent :

$$\left\langle \left(\frac{\Delta N}{N} \right)^2 \right\rangle = \frac{1}{N}$$

Ce résultats montre que, pour un système macroscopique (i.e. contient un grand nombre de particules), les fluctuations relatives tendent vers 0 très rapidement.

Ex. 9 - 34 : Fluctuation d'énergie

Considérons un corps immergé dans un système, dont l'ensemble est isolé énergétiquement de l'extérieur. Le corps est maintenu à pression et entropie constante.

34.1. A l'aide de la théorie des fluctuations, calculer le carré moyen des fluctuations de l'énergie autour de sa valeur d'équilibre

34.2. Appliquer ce résultat au cas du gaz parfait.

Rep. : $\langle(\Delta E)^2\rangle = - [T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P]^2 T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + C_v T^2$

Ex. 9 - 35 : Dépendance de fluctuation de volume et d'entropie

Considérons un corps immergé dans un système, dont l'ensemble est isolé énergétiquement de l'extérieur. Considérons que l'état de ce corps est donné par les variables indépendantes V et T .

35.1. Calculer la moyenne du produit des fluctuations de volume et d'entropie, $\langle\Delta V \Delta S\rangle$.

35.2. Appliquer ce résultat au cas du gaz parfait.

Rep. : $\langle\Delta V \Delta S\rangle = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P T$

Ex. 9 - 36 : Dépendance de fluctuation de température et de pression.

Considérons un corps immergé dans un système, dont l'ensemble est isolé énergétiquement de l'extérieur. Considérons que l'état de ce corps est donné par les variables indépendantes V et T .

36.1. Calculer la moyenne du produit des fluctuations de température de pression, $\langle\Delta T \Delta P\rangle$.

36.2. Appliquer ce résultat au cas du gaz parfait.

Rep. : $\langle\Delta T \Delta P\rangle = \frac{T^2}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

Chapitre 10

Les machines thermiques

On appelle machine thermique, un dispositif permettant de transformer du travail en chaleur ou bien l'inverse. Ces machines font subir un cycle thermodynamique à un fluide. En effet leur principe de fonctionnement repose sur le fait d'effectuer des cycles thermodynamiques pendant lequel de la chaleur (ou du travail) est absorbé par la machine et du travail (ou de la chaleur) est cédé au milieu extérieur. Après un cycle, l'énergie interne de la machine est donc revenue à sa valeur initiale et on a donc :

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta S = 0$$

10.1 Les moteurs thermiques

10.1.1 Le moteur à explosion

Le moteur à explosion est un moteur à quatre temps. Son cycle thermodynamique a été décrit en 1862 par Beau de Rochas. Un moteur à explosion est constitué de quatre chambre à combustion reliée entre elles par un vilebrequin de sorte que à tout moment chacune des chambre soit dans un état différent.

En aval du moteur, un carburateur a pour rôle de vaporiser quelques gouttes d'essence dans de l'air. C'est ce mélange air-essence qui arrive dans les chambres et subit le cycle suivant :

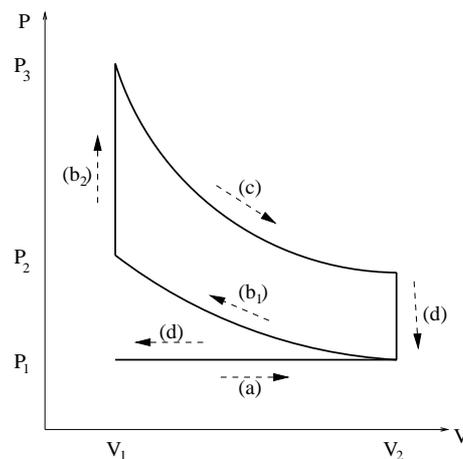


Figure 10.1: Diagramme de Beau de Rochas.

-(a) **Admission du mélange.** La soupape d'admission est ouverte, la soupape d'échappement est fermée. Le piston recule (entraîné par le temps moteur d'une autre chambre) et aspire le mélange à pression P_1 et une température T_1 constante. Le volume de la chambre passe de V_1 à V_2 .

-(b₁) **Compression du mélange.** Les deux soupapes sont fermées. Le mélange est comprimé de façon adiabatique jusqu'à ce que l'étincelle de la bougie enflamme le mélange et déclenche l'explosion. Le volume est passé de V_2 à V_1 et la pression de P_1 à P_2 .

-(b₂) **Combustion du mélange.** Lors de l'explosion du mélange la pression passe brusquement de P_2 à P_3 . Le volume de la chambre n'a pendant cette partie du temps pas varié. C'est pendant ce temps que la quantité de chaleur Q_2 est apportée au fluide. La source chaude est donc ici l'essence qui se trouve vaporisé dans l'air.

-(c) **Détente du mélange.** Le piston est alors repoussé et le mélange se détend de façon adiabatique. Le volume est à nouveau V_2 et la pression et la température sont P_4 et T_4 .

-(d) **Echappement du mélange.**

La soupape d'échappement s'ouvre alors et le mélange commence à s'échapper. Il y a alors détente isochore du mélange. C'est pendant cette partie du cycle que la quantité de chaleur Q_1 est cédée à la source froide. La source froide est ici constitué de l'air environnant le pot d'échappement du moteur. Le piston est entraîné et passe de V_2 à V_1 en expulsant le mélange.

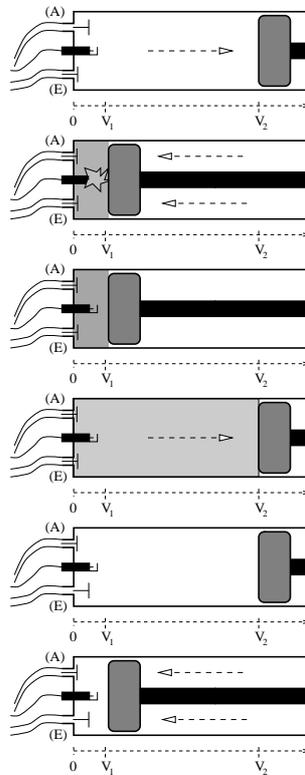


Figure 10.2: Etapes lors d'un cycle d'un moteur à explosion.

Le rendement du moteur à explosion peut être calculé en fonction du taux de compression $\alpha = \frac{V_2}{V_1}$. Le rendement est donné par :

$$\eta = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}$$

où Q_2 et Q_1 sont les quantités de chaleur reçue et cédée lors des temps (b) et (d). On considère que le mélange est un gaz parfait de coefficient $\gamma = 1.4$. Comme les deux temps (b) et (d) sont des isochores, on a :

$$Q_1 = C_v(T_4 - T_1)$$

$$Q_2 = C_v(T_3 - T_2)$$

De plus pendant les deux transformations isentropiques, on a alors :

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_2 = T_1 \alpha^{\gamma-1}$$

$$T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_2^{\gamma-1} \Rightarrow T_3 = T_4 \alpha^{\gamma-1}$$

Le coefficient de rendement du cycle de Beau de Rochas est donc :

$$\eta = 1 + \frac{T_1 - T_4}{(T_4 - T_1)\alpha^{\gamma-1}}$$

$$\eta = 1 - \alpha^{1-\gamma}$$

Le taux de compression d'un moteur à essence classique est de l'ordre de $\alpha \approx 10$. Si nous supposons que l'air peut être assimilé à un gaz diatomique ($\gamma = 1.4$) on trouve

$$\eta_{\text{ess}} \approx 0.60$$

10.1.2 Le moteur à combustion interne

Le cycle du moteur à combustion interne a été décrit par R. Diesel en 1893. Contrairement au moteur à explosion, le fluide introduit dans la chambre de combustion n'est pas un mélange combustible mais simplement de l'air. On peut ainsi le comprimer à des hautes pressions sans qu'il y ait de réactions. Le gasoil est introduit dans la chambre lorsque l'air est déjà fortement comprimé et se consume dès son entrée dans la chambre à haute pression. Il n'y a donc pas de bougies dans un moteur Diesel mais un injecteur qui envoie le gasoil dans la chambre lorsque l'air y est fortement comprimé. C'est aussi un moteur à quatre temps. Le cycle thermodynamique décrit par le fluide est le suivant :

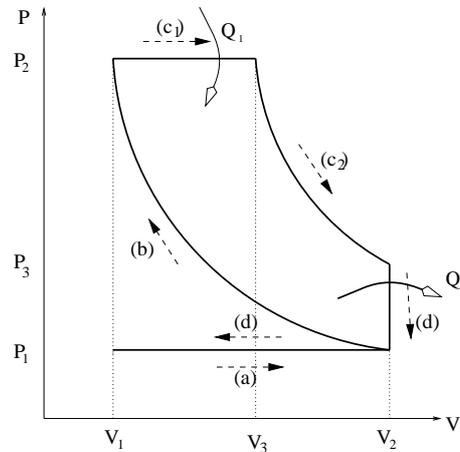


Figure 10.3: Cycle thermodynamique du moteur Diesel

-(a) Admission de l'air.

La soupape d'admission est ouverte, la soupape d'échappement est fermée. Le piston recule (entraîné par le temps moteur d'une autre chambre) et aspire l'air à pression P_1 et une température T_1 constante. Le volume de la chambre passe de V_1 à V_2 .

-(b) Compression de l'air.

Les deux soupapes sont fermées. L'air est comprimé de façon adiabatique. Le volume est passé de V_2 à V_1 la température de T_1 à T_2 et la pression de P_1 à P_2 . La pression est de l'ordre de 20 à 30 bars et la température de 900 °K.

-(c1) Combustion du gasoil.

Le gasoil est injecté dans le chambre de combustion. Le mélange air haute pression-gasoil se consume immédiatement de façon isobare. L'air a reçu une quantité de chaleur égale à Q . Pendant la combustion du gasoil le piston recule. Le volume et la température augmente simultanément de V_2 à V_3 et T_2 à T_3 . La température atteint $T_3 \approx 1800^\circ\text{K}$.

-(c₂) Détente des gaz.

Lorsque tout le combustible est brûlé, le piston continue de reculer. Le gaz se détend de façon adiabatique. Le volume passe de V_3 à V_2 et la température de T_3 à T_4 .

-(d) Echappement des gaz.

La soupape d'échappement s'ouvre et laisse le gaz se détendre. Il y a détente isochore. La pression retombe à P_1 . Le piston chasse ensuite les gaz restant jusqu'à retrouver les conditions initiales.

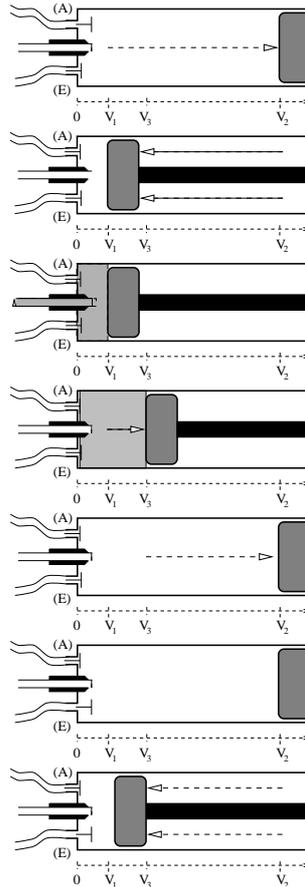


Figure 10.4: Étapes lors d'un cycle d'un moteur à combustion.

Le taux de compression est défini comme pour le moteur à explosion :

$$\alpha = \frac{V_2}{V_1}$$

Cette quantité est fixée par la course du piston. On définit aussi le rapport de détente :

$$\beta = \frac{V_2}{V_3}$$

qui est fixé par le réglage des injecteurs. La quantité de chaleur reçue de la source chaude (l'explosion du carburant) pendant la transformation (c) est notée Q_1 et la quantité de chaleur cédée à la source froide (expulsion des gaz) pendant l'étape (d) est notée Q_2 . Le rendement du moteur Diesel est :

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{C_V(T_1 - T_4)}{C_P(T_3 - T_2)}$$

La transformation (c₁) est isobare, on a alors :

$$T_2 = T_3 \frac{V_1}{V_3} = T_3 \frac{\beta}{\alpha}$$

Les transformations (b) et (c₂) sont des isentropiques. On a donc :

$$\begin{aligned} T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_1^{\gamma-1} &\Rightarrow T_1 = T_2 \alpha^{1-\gamma} = T_3 \alpha^{-\gamma} \beta \\ T_3 V_3^{\gamma-1} = T_4 V_2^{\gamma-1} &\Rightarrow T_4 = T_3 \beta^{1-\gamma} \end{aligned}$$

D'où on trouve le rendement du moteur à combustion interne :

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{\alpha^{-\gamma} - \beta^{-\gamma}}{\alpha^{-1} - \beta^{-1}}$$

Le taux de compression dans un moteur à combustion est de l'ordre de 16 à 24 et le rapport de détente est de l'ordre de 10. Les rendements du moteur Diesel pour différentes valeurs du rapport de détente sont montrés ci-dessous en considérant l'air comme un gaz diatomique ($\gamma = 1.4$).

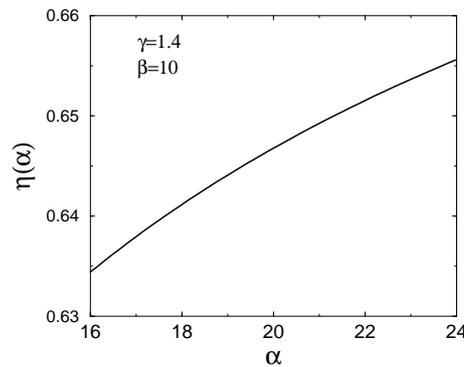


Figure 10.5: rendement du moteur diesel

Une augmentation du rapport de détente mène à une augmentation du rendement du moteur. Le rapport de détente et le taux de compression sont bien des données constructeur dépendantes de la conception du moteur.

10.1.3 Moteur à combustion externe

Le moteur à combustion externe a été inventé par le pasteur R. Stirling en 1816. La particularité de ce moteur est que le fluide évolue en circuit fermé. Il est chauffé pendant un temps du cycle par une source thermique externe. Dans ce procédé les types de combustibles utilisés comme la source de chaleur peuvent alors être très variés : déchets animaux, industriels, forestiers...

Il met en jeu deux pistons pouvant se déplacer indépendamment. Les quatre temps de ce moteur sont :

(a) Le fluide occupant un volume V_1 est comprimé isothermiquement par le piston P_t jusqu'au volume V_2 . Il reçoit du travail et fournit de la chaleur au milieu extérieur.

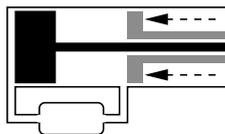


Figure 10.6: Etape (a) lors d'un cycle du moteur de Stirling

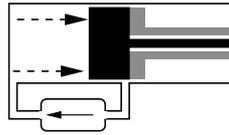


Figure 10.7: Etape (b) lors d'un cycle du moteur de Stirling

(b) Le piston P_d descend alors et impose au fluide de traverser une zone de récupération de chaleur R . Le fluide est chauffé à volume constant V_2 .

(c) Les deux pistons descendent ensemble. Le fluide se détend de façon isotherme en fournissant du travail et en recevant de la chaleur.

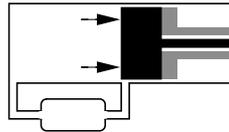


Figure 10.8: Etape (c) lors d'un cycle du moteur de Stirling

(d) Le piston P_d remonte seul. Le fluide traverse à nouveau la zone R en cédant de la chaleur cette fois ci. Le fluide se refroidit à volume constant.

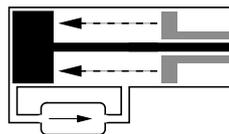


Figure 10.9: Etape (d) lors d'un cycle du moteur de Stirling

Le cycle de ce moteur décrit deux isothermes et deux isochores :

L'efficacité du moteur de Stirling est donné par :

$$\eta = -\frac{W}{Q_c}$$

avec :

$$W = W_a + W_b + W_c + W_d$$

sur les deux isochores, on a $W_b = W_d = 0$ et sur les deux isothermes :

$$W_a = -\int P dV = -nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

$$W_c = -nRT_3 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

d'où le travail cédé par le fluide :

$$W = -nR(T_3 - T_1) \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

La quantité de chaleur cédé par la source chaude au fluide est :

$$Q_c = -W_c = nRT_3 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\right)$$

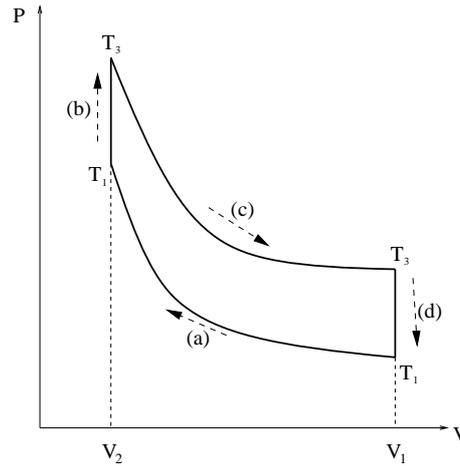


Figure 10.10: Cycle thermodynamique du moteur de Stirling

Finalement le rendement de ce moteur est :

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_3}$$

Le moteur de Stirling a donc le même rendement que le moteur de Carnot fonctionnant entre les mêmes températures.

Pour un moteur de Stirling fonctionnant entre $T_1 = 400 \text{ K}$ et $T_3 = 1200 \text{ K}$ on a $\eta \approx 0.66$.

10.2 Réfrigérateur

Le rôle d'un réfrigérateur est de prélever de la chaleur à une source froide pour en donner à une source chaude. On utilise pour cela un fluide que l'on fait circuler dans un dispositif où il sera tour à tour en contact avec la source froide et puis avec la source chaude. Afin d'avoir $\Delta U = 0$ pour un cycle, il faut donc fournir du travail au fluide pour transférer de la chaleur d'une source froide vers une source chaude.

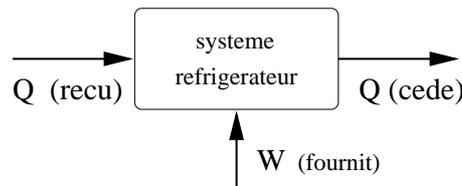


Figure 10.11: Réfrigérateur

L'idée de base du fonctionnement du réfrigérateur est d'utiliser un liquide qui lorsqu'il s'évapore absorbe de la chaleur.

L'intérieur du réfrigérateur est la source froide. L'air environnant est la source chaude. Le fluide (fréon CF_2Cl_2) est initialement à l'état gazeux. Il est comprimé et se liquéfie dans le serpentin (à l'arrière du réfrigérateur). La liquéfaction dégage de la chaleur. Le liquide est détendu et pénètre ensuite dans un évaporateur en contact avec l'air à l'intérieur du réfrigérateur. Le gaz à faible pression s'évapore et absorbe de la chaleur prise à l'air à l'intérieur du réfrigérateur. La vapeur retourne au compresseur et le cycle recommence.

On fournit donc au système : $W > 0$ et on a $Q_2 > 0$ et $Q_1 < 0$.

Le rendement est défini comme le rapport :

$$\eta = \frac{Q_2}{W}$$

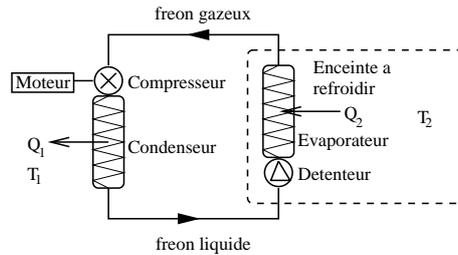


Figure 10.12: Schéma du principe de fonctionnement d'un réfrigérateur

De plus nous pouvons écrire :

$$\Delta U = W + Q_1 + Q_2 = 0$$

$$\Delta S = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

d'où on trouve :

$$\eta = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

Les valeurs des température pour un réfrigérateur sont de l'ordre de $T_1 = 300^\circ\text{K}$ et $T_2 = 260^\circ\text{K}$ ce qui donne $\eta = 6.5 > 1$.

On peut aussi calculer le rapport des quantités de chaleur fournie et reçu par le fluide :

$$\frac{|Q_1|}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

Ce rapport est toujours supérieur à 1. Ce qui signifie que l'énergie fournie par le fluide est supérieure en valeur absolue à la chaleur reçue. Il est donc inutile de laisser la porte du réfrigérateur ouverte en espérant refroidir une pièce, puisque globalement le fluide donnerait de la chaleur à la pièce.

10.3 Pompe à chaleur

Le schéma thermodynamique de la pompe à chaleur est le même que celui d'un réfrigérateur. L'intérêt est cependant différent. L'intérêt du réfrigérateur est de puiser de la chaleur. L'intérêt d'une pompe à chaleur est d'en restituer. La pompe fonctionne entre, par exemple une pièce à chauffer, qui est à la température T_1 et une source froide qui est à la température T_2 . Un travail extérieur $W > 0$ est fourni à la pompe pour prélever une quantité de chaleur $Q_2 > 0$ à la source froide et céder une quantité de chaleur $Q_1 < 0$ à la source chaude.

$$\eta = \frac{-Q_1}{W}$$

D'après le premier principe, on a :

$$W = -Q_1 - Q_2$$

et d'après le second :

$$Q_2 = -Q_1 \frac{T_2}{T_1}$$

donc le travail peut être écrit :

$$W = -Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right)$$

et le rendement maximal d'une pompe à chaleur fonctionnant entre les températures T_2 et T_1 est :

$$\eta = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

Si la source froide est une source d'eau à $T_2 = 275\text{K}$ et la source chaude une habitation à maintenir à $T_1 = 295\text{K}$, le rendement maximal de la pompe est de $\eta \approx 15$. On peut noter que ce rendement est largement supérieur à 1. En fait la quantité de chaleur reçue est :

$$|Q_1| = W + Q_2 > W$$

Cette quantité étant supérieure au travail fourni pour transférer la chaleur, on constate que l'on a intérêt à utiliser des pompes à chaleur le chauffage plutôt que de dissiper de l'énergie par effet joule dans des convecteurs électriques.

Ex. 10 - 37 : **Moteur thermique**

Dans un moteur thermique à air, 1 kg d'air (supposé parfait) décrit le cycle suivant :

- compression isotherme de $A_1(P_1, T_1)$ à $A_2(P_2, T_1)$
- échauffement isobare de $A_2(P_2, T_1)$ à $A_3(P_2, T_3)$
- détente adiabatique de $A_3(P_2, T_3)$ à $A_4(P_4, T_4)$
- refroidissement isobare de $A_4(P_4, T_4)$ à $A_1(P_1, T_1)$

37.1. Calculer les capacités calorifiques C_v et C_p d'un kilogramme d'air.

37.2. Déterminer la pression, le volume et la température de l'air au points A_1 , A_2 , A_3 et A_4 .

37.3. Calculer le rendement thermodynamique du cycle. Le comparer au rendement d'un cycle de Carnot fonctionnant entre les mêmes températures extrêmes.

37.4. Calculer pour chacune des quatre transformations les variations d'énergie interne et d'entropie du gaz. Représenter le cycle dans un diagramme (P, V) .

Thermodynamique

des Phénomènes Irréversibles

en Régime Linéaire

La thermodynamique des phénomènes irréversibles traite des états et de l'évolution des systèmes hors d'équilibre thermodynamique. Cette théorie va bien au delà de la thermodynamique des phénomènes à l'équilibre où seuls les processus réversibles sont envisagés.

Dans la thermodynamique hors d'équilibre, on s'intéresse à l'évolution des systèmes qui ont été écarté de l'équilibre thermodynamique. Il se produit alors au sein de ces système des changements macroscopiques. Le système peut alors retourner à l'équilibre thermodynamique lorsque les contraintes sont supprimées (phénomène de relaxation) ou bien il peut être le lieu de flux permanent si les contraintes sont maintenues.

Nous étudierons dans les deux chapitres suivant, deux exemples de phénomènes de relaxation. Le premier est la diffusion de matière dans un système non homogène. Ce processus a été étudié par Fick en 1855. Le second, la diffusion de chaleur dans un système hors de l'équilibre thermique, a été étudié par Fourier en 1811. Les équations qui gouvernent ces processus sont similaires. Elles reposent sur l'étude du phénomène de réponse linéaire du système soumis à une perturbation de faible amplitude. L'étude du phénomène bien connu de la conduction du courant électrique repose sur la loi d'Ohm (1822), repose sur le même formalisme.

Le dernier chapitre sera lui consacré à une étude sommaire de couplage de phénomènes irréversibles. Nous aborderons les effets thermoélectriques (Seebeck, Thomson) et thermodiffusifs (Ludwig-Soret, Dufour)

Chapitre 11

Phénomènes de diffusion

Un fluide à l'équilibre thermodynamique est caractérisé par une température, une pression et une concentration de particules uniforme dans le système.

Si la concentration de molécules n'est pas homogène dans le système, alors l'expérience nous dit que le système sera le lieu de phénomènes de transport jusqu'à ce qu'il ait atteint l'équilibre où la concentration est homogène.

De même, lorsque la température n'est pas homogène dans le système alors des phénomènes de diffusion de chaleur permettent d'homogénéiser la température du système et de le guider vers l'équilibre thermodynamique.

Ce chapitre est consacré à l'étude des phénomènes de diffusion de matière et de chaleur qui sont dictés par le même type de lois. Ces dernières présentent la particularité d'être irréversible par rapport au temps.

11.1 Théorie générale

11.1.1 Equilibre stationnaire

Un état stationnaire est défini comme étant un état dans lequel les grandeurs intensives i sont toutes constantes dans le temps :

$$i = i(x, y, z)$$

Ceci ne signifie pas que ces grandeurs sont forcément homogènes dans le système. Les grandeurs extensives associées sont donc aussi constantes. Les états stationnaires sont des états dans lesquels les systèmes ne sont pas à l'équilibre thermodynamique.

Un exemple d'état stationnaire est donné par une canalisation de section non constante dans laquelle circule un courant de particules. Les lois de l'hydrodynamique nous enseignent que dans un tel système, la pression, le vecteur densité de particules et d'autres grandeurs intensives ne sont pas homogènes. Cependant, si le débit est constant, ces grandeurs sont constantes en tout point. Lorsque le système en équilibre stationnaire est isolé, il évolue vers un autre type d'équilibre dans lequel la pression est alors constante.

11.1.2 Equilibre local

La thermodynamique des systèmes hors équilibre s'intéresse à de grands systèmes qui sont considérés comme étant des milieux continus en équilibre local à chaque instant. La notion d'équilibre local implique que l'on peut diviser le système en sous-système suffisamment petits pour pouvoir considérer que les variables thermodynamiques intensives y varie peu. Tous les sous-systèmes sont alors considérés comme étant des états à différents équilibres thermodynamiques.

On peut alors définir, les grandeurs intensives

$$i = i(x, y, z, t)$$

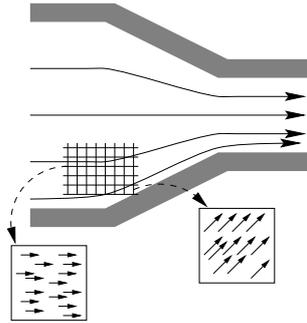


Figure 11.1: Écoulement en équilibre stationnaire

mesurée à l'instant t uniforme dans chaque sous-système mais qui varie d'un sous-système à un autre.

11.1.3 Equation de bilan global

Une grandeur extensive I évolue dans le temps selon deux mécanismes. Elle peut être produite par le système ou bien transférée dans le système depuis l'extérieur, ce qui se traduit mathématiquement par :

$$\frac{dI}{dt} = P[I] + \Phi[I]$$

où $P[I]$ est la production de I par unité de temps par le système et $\Phi[I]$ est le flux de I à travers la surface du système.

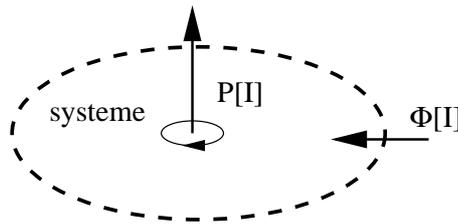


Figure 11.2: Production d'une quantité de grandeur intensive.

La production de I peut être écrite :

$$P[I] = \int_V \sigma[I] dV$$

où $\sigma[I]$ est la production de I par unité de temps et de volume dans le système. $P[I]$ est donc une grandeur extensive et $\Phi[I]$ est une grandeur intensive.

Le flux de $[I]$ à travers Σ peut être écrit :

$$\Phi[I] = - \oint_{\Sigma} \vec{J}[I] \cdot \vec{dS}$$

où $\vec{J}[I]$ est la densité de flux de I à travers la surface et \vec{dS} est l'élément différentiel de surface compté positivement de l'intérieur vers l'extérieur. Si le flux de la quantité I est dirigé de l'extérieur vers le système, le produit scalaire $\vec{J}[I] \cdot \vec{dS}$ est négatif. Pour que la production de I dans le système soit comptée positivement, on intègre la quantité $-\vec{J}[I] \cdot \vec{dS}$.

L'équation de bilan de la grandeur I s'écrit alors, en utilisant les relations ci dessus :

$$\frac{dI}{dt} = \int_V \sigma[I] dV - \oint_{\Sigma} \vec{J}[I] \cdot \vec{dS}$$

11.1.4 Equation de bilan local

En appliquant le théorème d'Ostrogradski : $\oint_{\Sigma} \vec{A} \cdot \vec{dS} = \int_{V(\Sigma)} \text{div } \vec{A} \, dV$ où $V(\Sigma)$ est le volume intérieur à la surface Σ , l'équation de bilan global devient :

$$\frac{dI}{dt} = \int_V \sigma[I] \, dV - \oint_{\Sigma} \text{div } \vec{J}[I] \, dV$$

De plus, comme :

$$\frac{dI}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V i(x, y, z, t) \, dV = \int_V \frac{\partial i}{\partial t} \, dV$$

on a alors :

$$\int_V \sigma[I] \, dV = \int_V \left(\frac{\partial i}{\partial t} + \text{div } \vec{J}[I] \right) \, dV$$

Cette équation étant valable quelque soit le volume d'intégration V , l'équation de bilan de la quantité I s'écrit sous forme locale :

$$\sigma[I] = \frac{\partial i}{\partial t} + \text{div } \vec{J}[I]$$

Cette équation est très utile en thermodynamique pour l'étude des grandeurs extensives conservatives. Ces grandeurs présentent la propriété d'avoir une valeur constante. Si la quantité I se conserve dans l'univers, cela signifie que $\sigma[I] = 0$. La quantité $\vec{J}[I]$ peut être quelconque car elle ne représente que le transfert de I entre le système et le reste de l'univers. Elle ne joue aucun rôle dans l'évolution de la valeur de $[I]$ dans l'univers tout entier.

Par exemple, la conservation de la masse de l'univers implique qu'il ne peut pas y avoir production de masse dans un système mais seulement transfert de masse. L'équation de bilan de la masse d'un système s'écrit :

$$\sigma[M] = 0$$

ce qui donne :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \vec{J}[M] = 0$$

où le flux de matière est : $\vec{J}[M] = \rho \vec{v}$. On retrouve alors l'équation de conservation de la masse :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \rho \vec{v} = 0$$

Cette équation traduit le fait que en physique newtonnienne, la masse totale de l'univers est constante. Il n'en va pas de même en relativité où le bilan de masse est contenu dans celui de l'énergie. Dans ce cas on peut avoir une production de masse m à partir d'énergie E/c^2 .

D'autres grandeurs se conservent comme par exemple la charge électrique totale d'un système :

$$\sigma[Q] = 0$$

l'énergie totale, le moment cinétique, la quantité de mouvement.

D'autres comme par exemple l'énergie cinétique ne se conservent pas :

$$\sigma[E_K] \neq 0$$

en effet de l'énergie cinétique peut être produite dans l'univers et donc dans un système par perte d'énergie potentielle (l'énergie totale restant constante).

Le flux $\vec{J}[I]$ peut avoir une contribution convective et une non convective. La première est due à un transfert de matière qui induit un transfert de la grandeur I . Dans ce cas, le flux convectif de I à travers la surface est donné par :

$$\vec{J}_c[I] = \rho i \vec{v}$$

où \vec{v} est la vitesse de la matière traversant la surface du système. La quantité $\vec{J}_{nc}[I] = \vec{J}[I] - \vec{J}_c[I]$ est donc la contribution non convective.

11.2 Diffusion de particules

11.2.1 Equation du bilan local de particules

Supposons un système de volume $V(t)$ contenant $N(t)$ particules. La densité particulaire est alors :

$$n_p(x, y, z, t) = \frac{\partial N}{\partial V}$$

L'équation de bilan global de particules s'écrit alors :

$$\frac{dN}{dt} = - \int_V \vec{J}[N] \cdot d\vec{S} + \int_V \sigma[N] \, dV$$

et l'équation de bilan local est :

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = -\text{div } \vec{J}[N] + \sigma[N]$$

Nous supposons que le nombre de particules dans l'univers est constant. Il ne peut donc y avoir que des transferts de particules au sein des transformations et pas de création :

$$\sigma[N] = 0$$

ce qui entraîne pour le bilan global :

$$\frac{dN}{dt} = - \int_V \vec{J}[N] \cdot d\vec{S}$$

et pour le bilan local :

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = -\text{div } \vec{J}[N]$$

Si le système est composé de plusieurs sortes de particules, on a une équation de bilan local par sorte de particules :

$$\frac{\partial n_{p,i}}{\partial t} = -\text{div } \vec{J}[N_i] + \sigma[N_i]$$

Si de plus, le système est le lieu de réaction qui permettent à des particules de changer de nature, alors on peut avoir création d'un type de particules et destruction d'un autre type, mais globalement on aura toujours conservation du nombre total de particules :

$$\sigma[N] = \sum_i \sigma[N_i] = 0$$

Si le système est à l'équilibre stationnaire, alors toutes les quantités caractérisant le système sont indépendantes du temps et on a alors :

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = 0$$

ce qui entraîne :

$$\text{div } \vec{J}[N]$$

en tout point du système.

En revanche si le système n'est pas à l'équilibre stationnaire il nous faut maintenant connaître $\vec{J}[N]$ pour poursuivre l'analyse du problème et donner une forme de $\frac{\partial n_p}{\partial t}$.

11.2.2 Loi de Fick

Si le système présente un gradient de la densité particulaire, l'expérience nous dit qu'il évoluera vers une uniformisation de la densité particulaire lorsque cela est possible. Supposons par exemple qu'une grande quantité de particules est enfermée dans un récipient et que la densité particulaire soit une fonction décroissante de la coordonnée x . Le flux de particules se fera alors dans le sens des grandes densité vers les petites densité, c'est à dire selon $-\partial n_p / \partial x \vec{u}_x$. De façon générale, la diffusion de particules se fait selon le gradient de la densité, en suivant la loi de Fick :

$$\vec{J}[N] = -D \overrightarrow{\text{grad}} n_p$$

où D est le coefficient de diffusion des particules. Le signe $-$ garanti que la diffusion se fait des régions excédentaires en particules vers les régions déficitaires.

liquide	T (K)	D (cm ² .s ⁻¹)
H ₂ O - H ₂ O	273	1.5 10 ⁻⁵
H ₂ O - H ₂ O	298	3.0 10 ⁻⁵
NaCl - H ₂ O	298	1.9 10 ⁻⁵
Sucre-H ₂ O	298	0.5 10 ⁻⁵

Tableau 11.1: Coefficient de diffusion dans l'eau liquide.

gaz	T (K)	D (cm ² .s ⁻¹)
H ₂ O - air	273	0.219
CO ₂ - air	273	0.138
CH ₄ - air	273	0.196
H ₂ - air	273	0.611

Tableau 11.2: Coefficient de diffusion dans l'air.

La loi de Fick fut établie en 1855. C'est une loi phénoménologique. Elle a été établie expérimentalement.

La diffusion des particules s'arrête si $\vec{J}[N] = \vec{0}$, c'est à dire si $\overrightarrow{\text{grad}} n_p$. Ce critère montre que le système est alors dans une forme d'équilibre.

11.2.3 Equation de la diffusion de particules

Nous pouvons maintenant remplacer le flux de particules de l'équation de bilan local par celui obtenu dans l'équation de Fick :

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} = D \Delta n_p + \sigma[N]$$

où $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ est le laplacien en coordonnées cartésiennes.

En régime stationnaire ($\frac{\partial n_p}{\partial t} = 0$), on retrouve l'équation de Poisson :

$$\Delta n_{p,i} = -\frac{\sigma[N_i]}{D_i}$$

et en l'absence création de particules ($\sigma[N] = 0$), on a l'équation de Laplace :

$$\Delta n_{p,i} = 0$$

Ces deux équations ont fait l'objet d'étude et de résolution mathématiques depuis longtemps. (Annexe)

11.3 Diffusion de la chaleur

11.3.1 Loi de Fourier

Si nous touchons de la laine et du métal tout deux à 20°C , le métal nous semble plus froid que la laine. Réciproquement, si nous touchons de la laine et du métal tout deux à 50°C , le métal nous semble plus chaud que la laine.

Les objets nous semblent froids parce que par contact nous leur cédon de l'énergie et ils paraissent d'autant plus froid qu'ils conduisent bien la chaleur (i.e. que le transfert d'énergie cinétique de proche en proche se fera d'autant plus rapidement). Le flux de chaleur (la transmission d'énergie cinétique) se fait de l'humain (des molécules en surface de la peau des doigts) vers l'objet à 20°C . Mieux l'objet conduit la chaleur, plus le flux est intense et plus la perte d'énergie cinétique

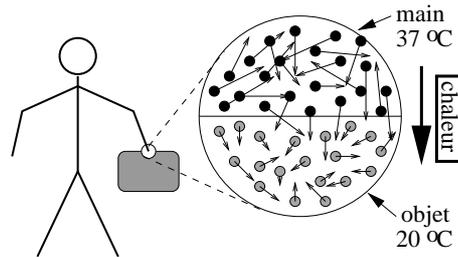


Figure 11.3: flux de chaleur entre la peau et un objet

des molécules en surface des doigt est grande. L'expérimentateur a donc une grande sensation de froid. Le métal est meilleur conducteur thermique que la laine, ce qui signifie que l'agitation atomique ou moléculaire peut se transmettre plus facilement et plus rapidement. C'est la raison pour laquelle il semble plus froid que la laine à la même température.

Par opposition les objets chauds nous cèdent de l'énergie cinétique. Le métal paraît plus chaud parce qu'il conduit mieux la chaleur et qu'il fournit plus de chaleur que la laine.

Ces faits sont résumés dans la loi de Fourier :

$$\vec{J}[Q] = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T$$

où $\vec{J}[Q]$ est le flux d'énergie et λ est la conductivité thermique (qui est toujours positive). Le signe $-$ est dû au fait que le flux d'énergie va du corps le plus chaud vers le plus froid. Il est donc opposé au gradient de température. La conductivité thermique λ dépend des matériaux entre lesquels se diffuse la chaleur. Nous voyons dans la loi de Fourier que pour un $\overrightarrow{\text{grad}} T$ donné, plus ce coefficient est grand plus le flux de chaleur par unité de temps et de surface est important. Il caractérise la facilité du matériau à conduire la chaleur. L'origine microscopique de la conductivité thermique est contenue dans la probabilité de créer des chocs au sein desquels une partie importante de l'énergie cinétique des particules est échangée afin de transmettre la chaleur.

La conductivité des solides est donc en générale très importante car les atomes sont très proches les uns des autres. De plus dans le cas particulier des métaux, il existe au sein du matériau des électrons libres très mobiles qui conduisent très fortement la chaleur.

Les liquides ont en générale une conductivité plus importante que celle des solides et les gaz ont une conductivité plus importante que celle des liquides.

11.3.2 Equation de la chaleur

Considérons un petit élément de volume δV d'un système hors équilibre thermique. L'équation de bilan local de la chaleur dans l'élément de volume δV donne :

$$\sigma[Q] = \frac{\partial \rho_Q}{\partial t} + \text{div } \vec{J}[Q]$$

avec $\rho_Q = \frac{Q}{\delta V}$ car δV est infinitésimal. On a donc :

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \sigma[Q]\delta V - \text{div } \vec{J}[Q]\delta V$$

Or cette quantité est égale à la variation d'enthalpie par unité de temps. Supposon que au temps t l'élément δV soit à la température $T(t)$ et au temps $t + dt$ à la température $T(t + dt) = T(t) + dT$. La capacité calorifique à pression constante de cet élément étant $C_p = c_P \rho \delta V$ avec c_P la capacité calorifique massique, la différence d'enthalpie entre t et $t + dt$ est :

$$dH = Q = c_P \rho \delta V dT(t)$$

et on a donc :

$$c_P \rho \delta V \frac{dT(t)}{dt} = \sigma[Q]\delta V - \text{div } \vec{J}[Q]\delta V$$

soit en simplifiant par δV :

$$c_P \rho \frac{dT(t)}{dt} = \sigma[Q] - \text{div } \vec{J}[Q]$$

Le terme $\text{div } \vec{J}[Q]$ représente le flux de chaleur par conduction thermique et le terme $\sigma[Q]$ es-groupe tous les termes de flux de chaleur c'est à dire la convection et le rayonnement s'ils existent. Finalement en utilisant la loi de Fourier, on obtient :

$$c_P \rho \frac{dT(t)}{dt} = \text{div } \lambda \overrightarrow{\text{grad}} T + \sigma[Q]$$

Cette équation est la forme la plus générale de l'équation de la diffusion de la chaleur. Elle présente la propriété d'être pratiquement insoluble, il faut donc la simplifier en fonction du problème traité pour pouvoir l'utiliser.

11.3.3 Production d'entropie par diffusion thermique

La variation d'entropie dans l'élément de volume δV est

$$dS = dS_i + dS_e$$

avec dS_i est la production d'entropie par unité de temps et

$$dS_e = \frac{\delta Q}{T}$$

L'équation de bilan local d'entropie s'écrit :

$$\sigma[S] = \text{div } \vec{J}[S] + \frac{\partial \rho s}{\partial t}$$

où s est la densité d'entropie. Dans une transformation isobare :

$$ds = \frac{dS}{m} = c_p \frac{dT}{T}$$

De plus comme $\vec{J}S$ est le flux d'entropie par unité de temps, on a :

$$dS_e = - \oint \vec{J}[S] d\vec{S} dt$$

S'il n'y a pas de production de chaleur dans l'élément de volume, on a $\sigma[Q] = 0$ et on a la variation de chaleur pendant dt :

$$\delta Q = - \oint \vec{J}[Q] d\vec{S} dt$$

D'où :

$$dS_e = \frac{\delta Q}{T} = - \oint \frac{\vec{J}[Q]}{T} \cdot d\vec{S} \, dt$$

Ce qui permet d'écrire le flux d'entropie :

$$\vec{J}[S] = - \frac{\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T}{T}$$

et la production d'entropie par unité de volume devient :

$$\sigma[S] = -\text{div} \frac{\lambda}{T} \overrightarrow{\text{grad}} T + \frac{\rho c_P}{T} \frac{\partial T}{\partial t}$$

soit en développant $\text{div} (a \overrightarrow{\text{grad}} b) = a \Delta b + \overrightarrow{\text{grad}} a \cdot \overrightarrow{\text{grad}} b$, il vient :

$$\sigma[S] = \frac{\rho c_P}{T} \frac{\partial T}{\partial t} - \frac{\lambda}{T} \Delta T - \lambda \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{1}{T} \right) \cdot \overrightarrow{\text{grad}} T$$

On reconnaît dans les deux premiers termes l'équation de la chaleur et leur somme est nulle.

Comme $\overrightarrow{\text{grad}} \frac{1}{T} = - \frac{\overrightarrow{\text{grad}} T}{T^2}$, on a :

$$\sigma[S] = \lambda \left(\frac{\overrightarrow{\text{grad}} T}{T} \right)^2$$

Comme le coefficient de conductivité thermique du système est toujours positif, on a alors :

$$\sigma[S] > 0$$

Ce qui justifie que la création d'entropie lors d'un phénomène de diffusion thermique ne peut pas être négative.

11.3.4 Diffusion par conduction unidimensionnelle

Si le matériau étudié est homogène et que les variations de température ne sont pas trop grandes on peut supposer que λ est constant. De plus si le transfert de chaleur s'effectue uniquement par conduction, on a $\sigma[Q] = 0$ et alors :

$$c_P \rho \, dT = \lambda \Delta T$$

ou bien en introduisant la diffusion thermique $\chi = \frac{\lambda}{\rho c_P}$

$$\frac{dT}{dt} = \chi \Delta T$$

Si nous supposons maintenant que la diffusion se fait selon une direction unique x , on a :

$$\frac{dT}{dt} = \chi \frac{d^2 T}{dx^2}$$

Pour résoudre cette équation, nous introduisons les variables adimensionnelles :

$$x' = \frac{x}{L} \quad t' = \frac{\chi t}{L^2}$$

où L est une longueur caractéristique du système et nous cherchons des solutions du types : $T(x, t) = T_0 + f(x')g(t')$. Nous avons :

$$\frac{dT}{dt} = \frac{dT}{dt'} \frac{dt'}{dt} = f \frac{dg}{dt'} \frac{\chi}{L^2}$$

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = \frac{d^2 T}{dx'^2} \left(\frac{dx'}{dx} \right)^2 = g \frac{d^2 f}{dx'^2} \frac{1}{L^2}$$

L'équation de la chaleur devient alors :

$$f \frac{dg}{dt'} \frac{\chi}{L^2} = \chi g \frac{d^2 f}{dx'^2} \frac{1}{L^2}$$

$$\frac{1}{f} \frac{d^2 f}{dx'^2} = \frac{1}{g} \frac{dg}{dt'} = K$$

comme les variables de l'équation ci dessus sont indépendantes alors chaque membre est égale à une constante K .

- $K = 0$ donne comme solutions indépendantes du temps, donc stationnaires :

$$f(x') = Ax' + B \quad g(t') = C$$

qui ne sont pas intéressantes.

- $K > 0$ donne des solutions qui divergent en fonction du temps :

$$f(x') = A \exp(\sqrt{K}x') + B \exp(-\sqrt{K}x') \quad g(t') = C \exp(Kt')$$

Ces solutions sont mathématiquement acceptables mais n'ont pas de sens physique.

- $K < 0$ donne les solutions correctes du problème. Posons $k^2 = -\sqrt{K}$, les solutions s'écrivent alors :

$$f(x') = A \cos(kx' + \Phi) \quad g(t') = B \exp(-k^2 t')$$

se qui donne pour la température en fonction des variables naturelles du problème :

$$T(x, t) = T_0 + C \exp\left(-\frac{k^2 \chi t}{L^2}\right) \cos\left(\frac{kx}{L} + \Phi\right)$$

Les valeurs de C , k et Φ sont obtenues en utilisant les conditions initiales du problème. Elles ne sont pas forcément uniques et on fait souvent apparaître un indice n pour les numéroter. Les solutions générales sont alors :

$$T(x, t) = \sum_n T_n(x, t) = \sum_n C_n T_0 + \exp\left(-\frac{k_n^2 \chi t}{L^2}\right) \cos\left(\frac{k_n x}{L} + \Phi_n\right)$$

Cette résolution est celle du cas le plus simple de diffusion du chaleur. Nous voyons que quand $t \rightarrow \infty$ la température tend vers T_0 .

11.4 Irréversibilité des équations de diffusion

Nous allons voir dans cette section que les équations de la diffusion (soit de la chaleur, soit des particules) sont les seules équations de la physique qui permettent de donner un sens à l'écoulement du temps.

Considérons, pour cela, un système constitué d'un grand nombre de particules (noté N). Au niveau microscopique, l'hamiltonien de ce système dépend des coordonnées généralisées q_i ($q_i \equiv \{x_i, y_i, z_i\}$) et des impulsions généralisées p_i ($p_i = \{m\dot{x}_i, m\dot{y}_i, m\dot{z}_i\}$) :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(\{p_i, q_i\}, t) = \sum_{i=1}^N p_i \dot{q}_i - \mathcal{L}(\{q_i, \dot{q}_i, t\})$$

Les $2N$ équations de Hamilton

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}$$

$$\frac{dq_i}{dt} = + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}$$

permettent de décrire l'évolution microscopique du système : Ainsi connaissant la position et la vitesse de chaque particule et l'hamiltonien du système à un instant t donné, il est possible de définir (en théorie) leur position et leur vitesse à un instant $t + dt$. Nous avons déjà souligné au premier paragraphe qu'il est impossible de résoudre (même avec l'aide de puissants ordinateurs) un tel système de $2N$ équations. Notre propos ici n'est pas d'aborder la solution de ce système d'équations mais, simplement de constater qu'elles guident l'évolution temporelle du fluide d'un instant t vers un instant $t + dt$ ($dt > 0$), c'est à dire du passé vers le futur.

Considérons donc que l'état du système, noté \mathcal{A} est connu à l'instant t et que nous pouvons définir l'état \mathcal{B} survenant à un temps $t_2 = t + \Delta t$ futur à t à l'aide du formalisme de Hamilton.

Inversons les vitesses de toutes les particules dans l'état \mathcal{B} ($p_i \rightarrow -p_i$) et notons ce nouvel état \mathcal{B}' . Les équations d'Hamilton qui gouvernent l'évolution du système à partir de ce nouvel état vers le temps $t_3 = t_2 + \Delta t$ sont les mêmes que celles écrites précédemment.

$$\frac{d(-p_i)}{dt} = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}$$

$$\frac{dq_i}{dt} = + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial (-p_i)}$$

Ce système d'équations peut être réécrit :

$$\frac{dp_i}{d(-t)} = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}$$

$$\frac{dq_i}{d(-t)} = + \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i}$$

Ce qui est en fait équivalent à laisser évoluer le système à partir de l'état \mathcal{B} mais vers le passé ($t \rightarrow -t$). Donc l'état dans lequel se trouve le système au temps t_3 est l'état \mathcal{A} .

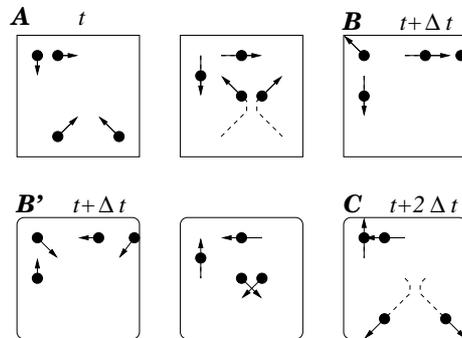


Figure 11.4: ..

Dans la première ligne de la figure 11.4, nous avons représenté l'évolution de 4 particules dont on connaît les positions et vitesses initiales (en t) dans l'état \mathcal{A} . En $t + \Delta t$, toutes les vitesses des particules dans l'état \mathcal{B} sont inversées ce qui donne l'état \mathcal{B}' . Lorsque le système évolue à nouveau pendant Δt , il repasse par un état \mathcal{C} dans lequel les positions des particules sont rigoureusement les mêmes que dans l'état \mathcal{A} .

Ce résultat montre que d'un point de vue microscopique, pour la mécanique tous les états sont équivalents ; le système peut opérer une transition d'un état \mathcal{A} vers un état \mathcal{B} aussi bien que de l'état \mathcal{B} vers l'état \mathcal{A} (après avoir inversé les vitesses en \mathcal{B}).

Pour donner une image plus percutante de ce problème d'irréversibilité, considérons une enceinte avec deux compartiments contenant des fluides différents mais miscibles. Mettons les deux compartiments en contacts, notre expérience nous dit que les deux fluides vont se mélanger. Nous

pouvons, en théorie écrire les équations du mouvement des particules des deux fluides et la solution mène au mélange des fluides. Maintenant, considérons les deux fluides mélangés à un instant donné et inversons les vitesses de toutes les particules, le système va suivre à l'envers la suite d'événements qui l'a mené au mélange pour revenir à la situation initiale constituée des deux fluides bien séparé. Cette ordre des choses, contenu dans les lois fondamentales de la mécanique, est plus que choquant.

Chapitre 12

Couplage de phénomènes irréversibles et quatrième principe

12.1 Bilan local d'énergie

Considérons un système thermodynamique non-isolé. La variation d'énergie interne du système entre t et $t + dt$ s'écrit :

$$dU = \delta Q + \delta W$$

où δQ et δW sont les quantités de chaleur et de travail transférés au système pendant le temps dt .

L'énergie interne du système, de masse volumique ρ , peut être écrite comme étant

$$U = \int_V \rho u \, dV$$

où u est défini comme étant la densité massique d'énergie interne. Le produit ρu est donc la densité volumique d'énergie interne du système et $\rho u \, dV$ est la quantité d'énergie interne contenue dans le volume dV .

On introduit, le courant volumique d'énergie interne $\vec{J}[U]$ à travers les parois du système et on a l'équation du bilan local d'énergie :

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} = \sigma[U] - \text{div } \vec{J}[U]$$

que le système soit isolé ou fermé. La variation d'énergie interne d'un système ne peut donc provenir que d'un flux d'énergie entre le système et l'univers ne provient que de l'échange de travail ou de chaleur entre le système et l'extérieur.

L'énergie interne de l'univers étant constante, il ne peut y avoir localement de création d'énergie et on a :

$$\sigma[U] = 0$$

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} = -\text{div } \vec{J}[U]$$

De plus en régime stationnaire, les quantités décrivant le système étant indépendante du temps, on a :

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} = 0$$

et donc

$$\text{div } \vec{J}[U] = 0$$

Le flux de $\vec{J}[U]$ est conservatif.

12.2 Bilan local d'entropie

Considérons un système thermodynamique sujet à des variations d'entropie, de quantité de charges et du nombre de particules. La variation élémentaire d'énergie interne d'un tel système pendant un temps dt s'écrit :

$$dU = T dS + \phi_e dq_e + \mu dN$$

et la variation d'entropie est donc :

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{\phi_e dq_e}{T} - \frac{\mu dN}{T}$$

D'autre part lors des phénomènes thermodynamiques, l'entropie ne peut que croître pour les phénomènes irréversibles. L'équation de bilan local d'entropie s'écrit :

$$\sigma[S] = \frac{\partial \rho s}{\partial t} + \text{div } \vec{J}[S] \geq 0$$

où s est la densité massique d'entropie. D'après la forme de dS nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho s}{\partial t} &= \frac{1}{T} \frac{\partial \rho u}{\partial t} - \frac{\phi_e}{T} \frac{\partial \rho_e}{\partial t} - \frac{\mu}{T} \frac{\partial \rho}{\partial t} \\ \vec{J}[S] &= \frac{\vec{J}[U]}{T} - \frac{\vec{\phi}_e J[q_e]}{T} - \frac{\mu \vec{J}[N]}{T} \end{aligned}$$

Ce qui permet de réécrire :

$$\sigma[S] = \text{div} \left(\frac{\vec{J}[U]}{T} - \frac{\phi_e \vec{J}[q_e]}{T} - \frac{\mu \vec{J}[N]}{T} \right) + \frac{1}{T} \frac{\partial \rho u}{\partial t} - \frac{1}{T} \frac{\partial \rho_e}{\partial t} - \frac{1}{T} \frac{\partial \rho}{\partial t}$$

Comme la divergence peut se développer en $\text{div } \sum_i a_i \vec{b}_i = \sum_i (a_i \text{div } \vec{b}_i + \vec{b}_i \overrightarrow{\text{grad}} a_i)$, l'équation ci dessus peut être écrite :

$$\sigma[S] = \frac{1}{T} \left(\text{div } \vec{J}[U] - \phi_e \text{div } \vec{J}[q_e] - \mu \text{div } \vec{J}[N] + \frac{\partial \rho u}{\partial t} - \phi_e \frac{\partial \rho_e}{\partial t} - \mu \frac{\partial \rho}{\partial t} \right) + \vec{J}[U] \overrightarrow{\text{grad}} \frac{1}{T} - \vec{J}[q_e] \overrightarrow{\text{grad}} \frac{\phi_e}{T} - \vec{J}[N] \overrightarrow{\text{grad}} \frac{\mu}{T}$$

De plus, comme il n'y a jamais ni création d'énergie, de charges ou de particules, nous avons toujours :

$$\begin{aligned} \sigma[U] &= \frac{\partial \rho u}{\partial t} + \text{div } \vec{J}[U] = 0 \\ \sigma[q_e] &= \frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \text{div } \vec{J}[q_e] = 0 \\ \sigma[N] &= \frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \vec{J}[N] = 0 \end{aligned}$$

La quantité entre parenthèses dans l'expression de la création d'entropie peut donc être écrite en fonction de $\sigma[U]$, $\sigma[q_e]$ et $\sigma[N]$:

$$\sigma[S] = \frac{1}{T} (\sigma[U] - \phi_e \sigma[q_e] - \mu \sigma[N]) + \vec{J}[U] \overrightarrow{\text{grad}} \frac{1}{T} - \vec{J}[q_e] \overrightarrow{\text{grad}} \frac{\phi_e}{T} - \vec{J}[N] \overrightarrow{\text{grad}} \frac{\mu}{T}$$

La première contribution étant nulle, la création d'entropie est donc simplement :

$$\sigma[S] = \vec{J}[U] \overrightarrow{\text{grad}} \frac{1}{T} - \vec{J}[q_e] \overrightarrow{\text{grad}} \frac{\phi_e}{T} - \vec{J}[N] \overrightarrow{\text{grad}} \frac{\mu}{T} \geq 0$$

et cette expression peut être écrite sous sa forme générale :

$$\sigma[S] = \sum_I \vec{J}[I] \vec{E}_I \geq 0$$

où \vec{F}_I est la force thermodynamique qui agit sur I et $\vec{J}[I]$ est le flux de I . Les flux thermodynamiques sont donnés par des lois phénoménologiques que nous avons déjà rencontrées. Le flux de matière est donné par la loi de Fick :

$$\vec{J}[N] = -D \overrightarrow{\text{grad}} n$$

et le flux de charges est donné par la loi d'Ohm :

$$\vec{J}[q_e] = -\gamma \overrightarrow{\text{grad}} \phi_e$$

. Cette dernière loi est la loi constitutive de l'électrocinétique souvent notée : $\vec{j} = \gamma \vec{E}$ où \vec{j} est le vecteur densité de courant, γ est la conductivité et $\vec{E} = -\overrightarrow{\text{grad}} \phi_e$ est le champ électrique. Les flux d'énergie interne sont identiques au flux de chaleur, lorsque la pression est homogène et ils répondent à la loi de Fourier :

$$\vec{J}[U] = \vec{J}[Q] = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T$$

Les forces thermodynamiques sont résumées dans le tableau ci dessous :

	loi de Fourier	loi de Fick	loi d'Ohm
I	energie	particules	charges électriques
$\vec{J}[I]$	$-\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T$	$-D \overrightarrow{\text{grad}} c$	$-\gamma \overrightarrow{\text{grad}} V$
\vec{F}_I	$\overrightarrow{\text{grad}} \frac{1}{T}$	$-\overrightarrow{\text{grad}} \frac{\mu}{T}$	$-\overrightarrow{\text{grad}} \frac{\phi_e}{T}$
potentiel	T : température	N : concentration	ϕ_e : potentiel électrique
$\Phi = \int \vec{J} \cdot d\vec{S}$	λ : conductivité thermique	D: coefficient de diffusion	γ conductivité électrique
	flux thermique	flux de particules	intensité du courant

Tableau 12.1:

Dans le cas particulier de l'équilibre thermodynamique, la température, les potentiels chimique et électrique sont uniformes. les flux et les forces thermodynamiques sont donc tous nuls :

$$\vec{J}[I] = 0 \quad \vec{F}_I = 0 \quad \forall I$$

Ce qui conduit bien à écrire :

$$\sigma[S] = 0$$

12.3 Lois phénoménologiques et quatrième principe

La thermodynamique des systèmes proches de l'équilibre est gouvernée par un principe énoncé par Onsager en 1931 qui est parfois qualifié de quatrième principe de la thermodynamique. Il stipule que dans la région proche de l'équilibre les flux thermodynamiques sont proportionnels aux forces thermodynamiques et que l'on a les relations suivantes, connues sous le nom de lois phénoménologiques :

$$\vec{J}[I] = \sum_j L_{ij} \vec{F}_j$$

Les coefficients L_{ij} sont les coefficients phénoménologiques. Les coefficients diagonaux L_{ii} sont les coefficients propres alors que les coefficients non-diagonaux L_{ij} avec $i \neq j$ sont les coefficients mutuels. Ils décrivent l'interférence entre les processus I et J .

On peut par exemple réécrire les relations ci dessus comme :

$$\vec{J}[U] = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T = L_{uu} \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{1}{T} \right) - L_{un} \overrightarrow{\text{grad}} \left(-\frac{\mu}{T} \right) - L_{ue} \overrightarrow{\text{grad}} \left(-\frac{\phi_e}{T} \right)$$

$$\vec{J}[N] = -D \overrightarrow{\text{grad}} n = L_{nu} \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{1}{T} \right) - L_{nn} \overrightarrow{\text{grad}} \left(-\frac{\mu}{T} \right) - L_{ne} \overrightarrow{\text{grad}} \left(-\frac{\phi_e}{T} \right)$$

$$\vec{J}[q_e] = -\gamma \overrightarrow{\text{grad}} V = L_{eu} \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{1}{T} \right) - L_{en} \overrightarrow{\text{grad}} \left(-\frac{\mu}{T} \right) - L_{ee} \overrightarrow{\text{grad}} \left(-\frac{\phi_e}{T} \right)$$

Ce qui montre que le coefficient L_{nu} est relié à la diffusion thermique de particule. C'est à dire que le $\overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{1}{T} \right)$ entraîne un $\overrightarrow{\text{grad}} n$

12.3.1 Coefficients propres

Les quantités λ , D et γ ne dépendent que de la constitution du système. Elles peuvent être facilement déterminées expérimentalement.

Conductivité thermique

En absence de gradient de potentiels électrique ou chimique, les phénomènes thermodynamiques sont exclusivement dû à la diffusion de la chaleur sous l'effet du gradient de température. On a donc pour le seul flux non nul :

$$\begin{aligned} \vec{J}[U] &= L_{uu} \overrightarrow{\text{grad}} \vec{F}_U \\ &= L_{uu} \overrightarrow{\text{grad}} \frac{1}{T} \\ &= -\frac{L_{uu}}{T^2} \overrightarrow{\text{grad}} T \end{aligned}$$

soit en identifiant avec la loi de Fourier :

$$\lambda = \frac{L_{uu}}{T^2}$$

Coefficient de diffusion

Lorsqu'il existe un gradient de potentiel chimique dans le système mais pas de gradient de température ni de gradient de potentiel électrique, on peut écrire le coefficient de diffusion en fonction de L_{nn} en utilisant l'expression du potentiel chimique pour un gaz parfait, $\mu = RT \ln N$:

$$\begin{aligned} \vec{J}[N] &= L_{nn} \vec{F}_n \\ &= L_{nn} \overrightarrow{\text{grad}} \left(-\frac{\mu}{T} \right) \\ &= L_{nn} R \overrightarrow{\text{grad}} (-\ln N) \\ &= -\frac{L_{nn} R}{N} \overrightarrow{\text{grad}} N \end{aligned}$$

Soit en identifiant avec la loi de Fick :

$$D = \frac{RL_{nn}}{N}$$

Conductivité électrique

De la même façon, nous avons, pour les phénomènes purement électriques dû à un gradient de potentiel électrique :

$$\begin{aligned} \vec{J}[q_e] &= L_{ee} \vec{F}_{q_e} \\ &= L_{ee} \overrightarrow{\text{grad}} \left(-\overrightarrow{\text{grad}} VT \right) \\ &= -\frac{L_{ee}}{T} \overrightarrow{\text{grad}} V \end{aligned}$$

Soit en identifiant avec la loi d'Ohm :

$$\gamma = \frac{L_{ee}}{T}$$

12.3.2 Coefficients mutuels

Afin d'obtenir des relations entre les coefficients mutuel, nous utilisons le fait que la réponse du système à une perturbation est linéaire en fonction des forces thermodynamiques. Ces relations permettent d'écrire les lois phénoménologiques à l'aide d'un minimum de coefficients. Nous substituons maintenant $\vec{J}[I] = \sum_j L_{ij} \vec{F}_j$ dans $\sigma[S]$:

$$\sigma[S] = \sum_i \sum_j L_{ij} \vec{F}_i \vec{F}_j$$

$$\sigma[S] = \sum_i L_{ii} F_i^2 + \sum_i \sum_{j>i} (L_{ij} + L_{ji}) \vec{F}_i \vec{F}_j \geq 0$$

Cette forme doit être non négative pour n'importe qu'elle valeur positive ou négative de \vec{F}_I . Une condition mathématique suffisante pour vérifier cette assertion est :

$$\left. \begin{array}{l} L_{ii} > 0, \quad \forall I \\ L_{ii} L_{jj} > \frac{1}{4} (L_{ij} + L_{ji})^2 \end{array} \right\} \Rightarrow \sigma[S] > 0$$

La première relation est toujours vérifiée car on a :

$$\lambda > 0 \Rightarrow L_{uu} > 0$$

$$D > 0 \Rightarrow L_{nn} > 0$$

$$\gamma > 0 \Rightarrow L_{ee} > 0$$

Relation de réciprocité d'Onsager

Un théorème important du à Onsager pose que

$$L_{ij} = L_{ji}$$

Ces relations dites de réciprocité montrent que si le flux $\vec{J}[I]$ correspondant au phénomène irréversible I est influencé par le phénomène irréversible J alors le flux de J est influencé par le phénomène I avec le même coefficient d'interférence.

Ces relations sont valables uniquement en l'absence de champ magnétique et de force de Coriolis.

12.4 Couplage de phénomènes irréversibles

12.4.1 Effet Ludwig-Soret

L'effet Ludwig-Soret est un phénomène de thermodiffusion.

Considérons une enceinte constituée de deux compartiments reliés par un tube fin. Chacun des compartiment est constitué d'un mélange de deux gaz désigné par α et β . A l'équilibre chimique et thermique, les concentrations des deux gaz sont identiques dans les deux compartiments. Si on amène une paroi d'un compartiment à une température T_1 supérieure à la température T_0 , on observe un courant thermique dû au gradient de température existant dans l'enceinte et répondant aux solutions de l'équation de la chaleur. De plus, on observe l'apparition d'un gradient de concentration différent pour chaque espèce chimique dans l'enceinte. L'une des espèce est fortement concentrée dans l'un des compartiments et l'autre est dans l'autre.

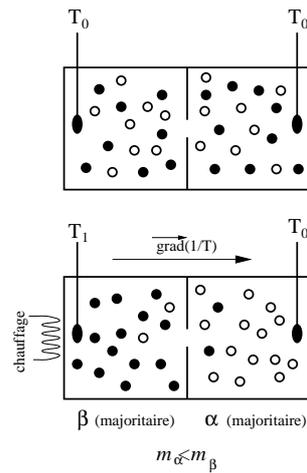


Figure 12.1: effet Ludwig-Soret

Comme il n'y a aucun phénomène électrique, les relations de Onsager appliquée à ce problème sont :

$$\vec{J}[N] = L_{un} \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{1}{T} \right) \Rightarrow \begin{cases} \vec{J}_\alpha[N_\alpha] = L_{un}^\alpha \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{1}{T} \right) \\ \vec{J}_\beta[N_\beta] = L_{un}^\beta \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{1}{T} \right) \end{cases}$$

Cette équation montre bien que un gradient de température induit un déplacement des molécules de types α et β et un gradient de concentration de chaque espèce car les coefficients phénoménologique dépendent de l'espèce étudiée. Comme les coefficients L_{un} sont inversement proportionnels à la masse, on retrouve l'espèce avec la masse la plus importante du coté le plus chaud.

12.4.2 Effet Dufour

L'effet Dufour est le réciproque de l'effet Ludwig-Soret. Si maintenant, on maintient les deux compartiments de l'enceinte à température égale, puis on sépare les espèces chimiques en présence, on observe l'apparition d'un gradient de température. La loi phénoménologique de la diffusion

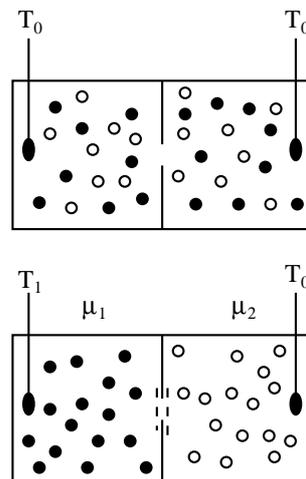


Figure 12.2: effet Dufour

d'énergie s'écrit :

$$\vec{J}[U] = L_{uu} \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{nu} \overrightarrow{\text{grad}} \left(-\frac{\mu}{T} \right)$$

Ici le second terme créé un courant thermique s'il existe un gradient de potentiel chimique. Ce courant perdure tant que la cause est maintenue.

12.4.3 Effet Seebeck

L'effet Seebeck est un effet thermoélectrique étudié par Seebeck en 1822. Il met en évidence l'apparition d'une force électromotrice entre les deux soudures d'un thermocouple, portée à des températures différentes. Un thermocouple est constitué de deux métaux de nature différente. Un fil de matériau B est soudé à ces extrémités à deux fils de matériaux A ces deux fils sont connectés aux bornes d'un voltmètre pour fermer le circuit. On plonge une des soudures dans de un mélange eau liquide-glace (donc à température constante $T_1 = 0^\circ\text{C} = 273.15^\circ\text{K}$) et, lorsque l'autre soudures baigne dans un liquide à la température $T_2 \neq T_1$, il apparait dans le circuit une force électromotrice dont la valeur peut être lues sur le voltmètre.

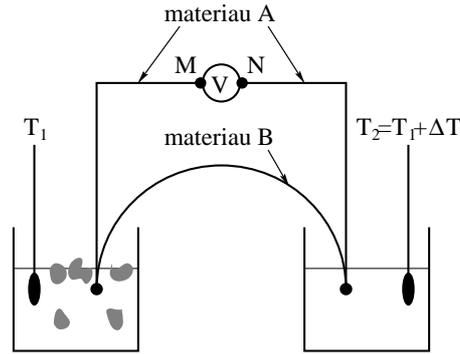


Figure 12.3: Effet Seebeck

Considérons la loi phénoménologique :

$$\vec{J}[q_e] = L_{eu} \overrightarrow{\text{grad}} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{ee} \overrightarrow{\text{grad}} \left(-\frac{\phi_e}{T} \right)$$

Dans un courant de conduction, nous avons $\vec{J}[q_e] = \vec{j}$ et donc :

$$-\frac{L_{eu}}{T^2} \overrightarrow{\text{grad}} T - \frac{L_{ee}}{T} \overrightarrow{\text{grad}} V = 0$$

d'où on déduit la relation entre le gradient de température et celui de potentiel électrique :

$$\overrightarrow{\text{grad}} V = -\epsilon \overrightarrow{\text{grad}} T$$

avec ϵ est le coefficient de Seebeck :

$$\epsilon = \frac{L_{ee}}{T L_{eu}}$$

Ce coefficient dépend des matériaux utilisés.

Considérons un circuit constitué de deux fils conducteurs de matériaux A et B différents reliés entre eux par deux soudures S_1 et S_2 . Si nous portons ces deux soudures à deux températures différentes, il apparait alors une différence de potentiel dans le circuit due à l'effet Seebeck.

Calculons la valeur de la différence de potentiel électrique dans ce circuit.

$$\begin{aligned} \Delta V &= V(M) - V(N) \\ &= V(M) - V(P) + V(P) - V(Q) + V(Q) - V(N) \\ &= \int_M^P dV + \int_P^Q dV + \int_Q^N dV \end{aligned}$$

Comme $dV = -\epsilon dT$, on a :

$$\begin{aligned} \Delta V &= \int_{T_0}^{T_1} -\epsilon_A dT + \int_{T_1}^{T_1+\Delta T} -\epsilon_B dT + \int_{T_1+\Delta T}^{T_0} -\epsilon_A dT \\ &= \int_{T_1}^{T_1+\Delta T} (\epsilon_A - \epsilon_B) dT \end{aligned}$$

Liste des Figures

1.1	Représentation planétaire des atomes les plus répandus.	5
1.2	Représentation symbolique de différents isotopes de l'atome de carbone.	6
1.3	Représentation planétaire des atomes des deux gaz rares les plus légers :	6
1.4	Association d'atomes en molécules simples.	6
1.5	Interaction covalente	8
1.6	Interaction de van der Waals	9
1.7	Potentiel d'interaction de van der Waals entre deux atomes de carbone.	10
1.8	Energie potentielle de van der Waals par atome pour les différentes phases.	12
1.9	Ensemble de molécules représentées symboliquement dans la phase solide.	12
1.10	Ensemble de molécules représentées symboliquement dans la phase gazeuse.	13
1.11	Ensemble de molécules représentées symboliquement dans la phase liquide	13
2.1	Capsule manométrique	15
2.2	Pression exercée sur la membrane d'une capsule manométrique	16
2.3	Expérience de mesure de la pression atmosphérique par Torricelli.	17
2.4	Aspect mécanique de l'expérience de Torricelli	17
2.5	Origine microscopique de la pression	19
2.6	Pression sur une paroi.	19
2.7	Evolution d'un système vers l'équilibre mécanique	21
2.8	Origine microscopique du travail.	22
2.9	Travail d'une force.	23
2.10	Travail d'une force de pression.	23
3.1	Dispositif de mesure de température de la Grèce Antique.	25
3.2	Pression d'un gaz parfait en fonction du volume molaire pour différentes températures	27
3.3	Modèle d'atmosphère terrestre de Jean Perrin	28
3.4	Expérience de Jean Perrin	29
3.5	Système hors équilibre thermique.	31
3.6	Système à l'équilibre thermique.	31
3.7	Evolution vers l'équilibre thermique par convection	32
3.8	Evolution vers l'équilibre thermique par conduction	32
3.9	Evolution vers l'équilibre thermique par rayonnement	32
4.1	Diagramme d'Amagat pour différents gaz	38
4.2	Lois des gaz parfaits et de van der Waals pour le CO_2 à $T = 286\text{K}$	40
4.3	Expérience de Berthollet	41
4.4	Compression réversible d'un gaz.	46
4.5	Transformation quasi statique	47
4.6	Aspect microscopique de la compression irréversible.	48
4.7	Compression irréversible.	48
4.8	Travail échangé avec l'extérieur lors de compression réversible ou irréversible.	49
4.9	Cycle thermodynamique.	50
4.10	Calcul du travail échangé pendant un cycle thermodynamique.	50
4.11	Sens d'un cycle thermodynamique moteur.	51

5.1	Expérience de Joule.	56
5.2	Cycle de l'expérience de Joule.	56
5.3	58
5.4	Différents systèmes thermodynamiques	61
5.5	Mesure de C_p	63
5.6	compression d'un gaz isolé	64
5.7	compression adiabatique d'un gaz	64
5.8	Transformation isotherme et adiabatiques représentées sur un diagramme P, V	65
5.9	Representation de l'expérience de Clément-Désormes	67
5.10	Expérience de Rüchardt	68
5.11	Détente de Joule-Gay Lussac	74
5.12	Variation d'énergie potentielle de van der Waals en fonction de la distance.	74
5.13	Détente de Joule-Thomson d'un fluide.	76
5.14	79
6.1	Détente de Joule-Gay Lussac.	81
6.2	Second principe de la thermodynamique : $dS_{\text{univ}} \geq 0$	82
6.3	84
6.4	Indépendance du chemin suivi pour le calcul de fonction d'état.	86
6.5	impossibilité du moteur de première espèce.	91
6.6	impossibilité du moteur de second espèce.	91
6.7	Moteur thermique	92
7.1	Micro-états après une détente de Joule-Gay Lussac de deux molécules.	97
7.2	Macro-états après une détente de Joule-Gay Lussac de deux molécules.	98
7.3	99
7.4	99
7.5	quatre micro-tats d'énergie ε_i	100
7.6	101
7.7	101
8.1	Energie libre en fonction de la température.	104
8.2	Enthalpie libre en fonction de la température et de la pression.	106
9.1	Corps immergé dans un milieu isolés, tous les deux, de l'extérieur.	117
9.2	Entropie totale en fonction de l'énergie interne	118
9.3	Fluctuation de volume en fonction du temps.	119
9.4	Probabilité des fluctuation de volume.	120
10.1	Diagramme de Beau de Rochas.	125
10.2	Etapes lors d'un cycle d'un moteur à explosion.	126
10.3	Cycle thermodynamique du moteur Diesel	127
10.4	Etapes lors d'un cycle d'un moteur á combustion.	128
10.5	rendement du moteur diesel	129
10.6	Etape (a) lors d'un cycle du moteur de Stirling	129
10.7	Etape (b) lors d'un cycle du moteur de Stirling	130
10.8	Etape (c) lors d'un cycle du moteur de Stirling	130
10.9	Etape (d) lors d'un cycle du moteur de Stirling	130
10.10	Cycle thermodynamique du moteur de Stirling	131
10.11	Réfrigérateur	131
10.12	Schéma du prcipe de fonctionnement d'un réfrigérateur	132
11.1	Ecoulement en équilibre stationnaire	138
11.2	Production d'une quantité de grandeur intensive.	138
11.3	flux de chaleur entre la peau et un objet	142

Table des Matières