Thermodynamique Classique

http://hebergement.u-psud.fr/rmn/thermo/thermo.html

Julien Bobroff, Magistère de Physique d'Orsay, 2009

Tel : 01 69 15 53 36 email : bobroff@lps.u-psud.fr
www.lps.u-psud.fr/Collectif/gr_04 et www.vulgarisation.fr

Courtesy of PASCO Scientific Company

INTRODUCTION 6

I. QUELQUES DEFINITIONS UTILES 7

A. LA LIMITE THERMODYNAMIQUE 8
B. EQUILIBRE THERMIQUE ET FONCTIONS D'ETAT 8
C. GRANDEURS INTENSIVES ET EXTENSIVES 8
D. LES DIFFERENTS TYPES DE CONTRAINTES 9
E. LES DIFFERENTES PAROIS : 9
F. LES DIFFERENTES TRANSFORMATIONS 9
G. LES DIFFERENTS DIAGRAMMES 9

II. LES PRINCIPES 11

A. LE PREMIER PRINCIPE 12
B. L'ENTROPIE ET LE SECOND PRINCIPE 18
C. RESUME DES EQUATIONS ET STRATEGIES 38

III. TRANSFORMATIONS ET MACHINES THERMIQUES 41

A. REVERSIBILITE ET PROCESSUS QUASISTATIQUES 42
B. QUELQUES TRANSFORMATIONS TYPIQUES 47
C. LES MACHINES THERMIQUES 49

IV. POTENTIELS THERMODYNAMIQUES 63

A. L'ENERGIE LIBRE DE HELMOLTZ F 64
B. LES TRANSFORMATIONS DE LEGENDRE 65
C. L'ENTHALPIE H 66
D. L'ENERGIE LIBRE DE GIBBS G (OU ENTHALPIE LIBRE) 67
E. L'ENERGIE LIBRE DE LANDAU Ω OU GRAND POTENTIEL 68
F. RESUME 69
G. RELATIONS DE MAXWELL 69

V. LE GAZ PARFAIT 73

A. VITESSE DES MOLECULES DANS UN GAZ PARFAIT 74
B. LOI DES GAZ PARFAITS 77
C. ENERGIE INTERNE 79
D. COEFFICIENTS THERMIQUES POUR UN GAZ PARFAIT, UN LIQUIDE OU UN SOLIDE 81
E. ENTROPIE ET EQUATION FONDAMENTALE 82

VI. LES FLUIDES REELS 85

A. GAZ NON PARFAIT : LE DEVELOPPEMENT DU VIRIEL 87
B. GAZ NON PARFAIT : MODELE DE VAN DER WAALS 90
C. LES DETENTES 91
D. LES LIQUIDES 98

VII. TRANSITIONS DE PHASE, EQUILIBRES ENTRE PHASES 101

A. INSTABILITES 102
B. TRANSITIONS SOLIDE-LIQUIDE-VAPEUR 104
C. LA CHALEUR LATENTE 116
D. CLASSIFICATION DES TRANSITIONS DE PHASE 118
E. PHENOMENES CRITIQUES 119

VIII. DIFFUSION ET PHENOMENES DE TRANSPORT 123

A. DIFFUSION DE PARTICULES 124
B. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE 128
C. DIFFUSION DE CHALEUR 129
D. VISCOSITE 130
E. EFFETS THERMOELECTRIQUES 131

IX. LES BASSES TEMPERATURES 139

A. LE TROISIEME PRINCIPE 140
B. COMMENT ATTEINDRE LES BASSES TEMPERATURES ? 142

X. ELECTROMAGNETISME ET THERMODYNAMIQUE 149

PROGRAMMES D'AGREGATION 152

FORMULAIRE 160

BIBLIOGRAPHIE 162

INDEX 163

Comprendre les concepts de thermodynamique est vital pour le futur de l'humanité. La crise énergétique à venir et les conséquences potentielles sur le climat nous obligent à plus de créativité, d'innovations technologiques et scientifiques au plus haut niveau. Cela veut dire que la thermodynamique est un domaine que les meilleurs cerveaux de demain doivent apprendre à maîtriser dés aujourd'hui.

S.J. Blundell

Ce polycopié emprunte plusieurs figures et mêmes quelques phrases à des ouvrages indiqués dans la bibliographie, en particulier celui de Gonczi et de Blundell, également au polycopié de Patick Puzo sur la thermodynamique classique (2008). Qu'ils en soient ici vivement remerciés.

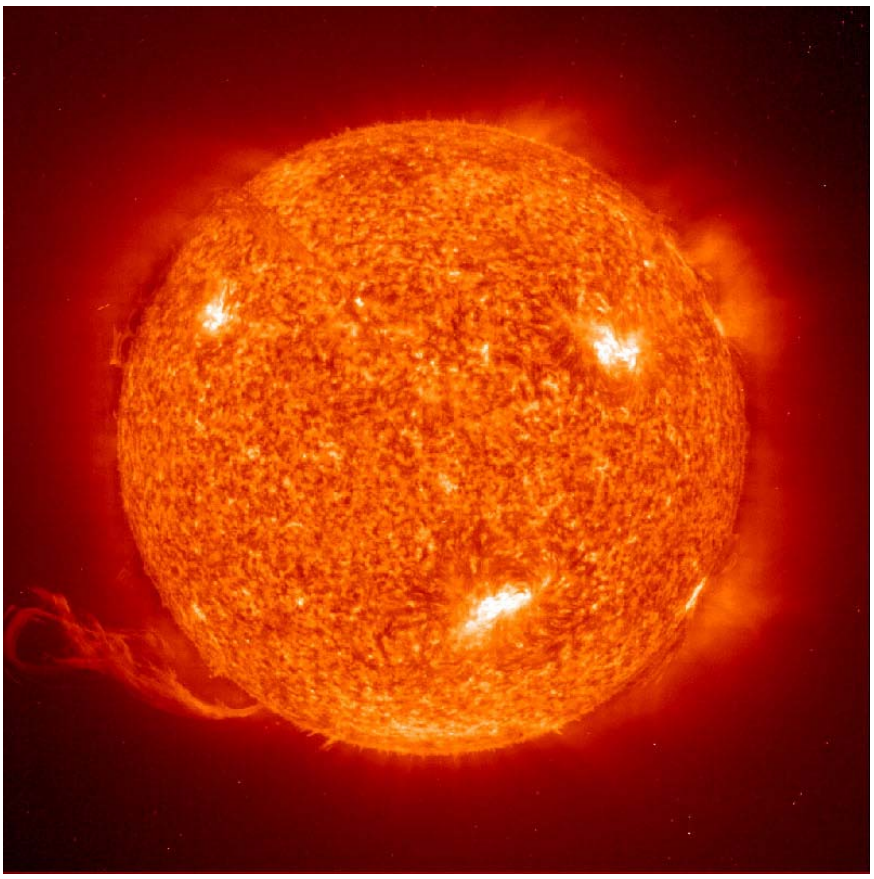
Introduction

La matière liquide et gazeuse autour de nous contient donc une immense quantité d'énergie thermique. On peut calculer que l'énergie cinétique contenue dans une piscine d'eau vaut à peu près 100 000 kW.h. Pourquoi n'utilise-t-on pas cette énergie ? C'est tout l'objet de la thermodynamique de répondre à cette question cruciale. La thermodynamique montre en effet pourquoi cette énergie thermique est difficile à récuperer: c'est parce qu'elle vient du mouvement desordonné des molécules du liquide ou d'un gaz, et la thermodynamique montre qu'on ne peut pas extraire de l'énergie utile de ce desordre car on ne sait pas transformer le desordre en ordre. C'est dû à l'irréversibilité de la pluspart des phénomènes qui nous entourent : un glaçon qui fond dans l'eau, la diffusion d'encre dans un verre d'eau, etc. L'irréversibilité peut être définie de façon très pratique par le principe de la vidéo : si on filme un phénomène, et qu'en passant le film à l'envers, le phénomène observé est aussi possible, alors celui-ci est dit réversible. L'irréversibilité est très paradoxale, car l'essentiel des lois physiques qui gouvernent la nature, par exemple les lois de la mécanique, sont réversibles. Comment l'irréversibilité est-elle alors possible si les processus sont régis à l'échelle microscopique par des lois réversibles ? On le comprend qualitativement dans l'exemple du glaçon : celui-ci est cristallin, donc possède un ordre interne remarquable, qu'il perd quand il fond, le liquide étant desordonné. Le retour à la situation ordonnée n'est plus possible : l'irréversibilité vient donc de la tendance qu'a un système formé d'un grand nombre de particules d'évoluer de l'ordre vers le désordre et non l'inverse.

La thermodynamique a donc pour objet premier de comprendre et caractériser comment on peut transformer ou non une énergie thermique en travail utile, et de ce fait, elle doit aussi permettre de caractériser ce qu'est l'irréversibilité et comment elle influe les phénomènes physiques.

Pour faire cela, la thermodynamique évite de intéresse aux aspects microscopiques du systèmes considéré et les lois quantiques qui régissent les atomes qui le composent. Au contraire, elle se focalise sur des grandeurs macroscopiques qui vont permettre de décrire entièrement son équilibre. Le but de la thermodynamique est alors de décrire quel état d'équilibre atteint ce système selon les contraintes qu'on lui impose. C'est en introduisant l'entropie et les postulats de base ou bien les deux principes qu'on va pouvoir répondre à cette question, des principes et postulats généraux qui s'appliquent à un grand ensemble de particules, indépendamment des lois physiques qui les régissent.

I. Quelques définitions utiles



La thermodynamique s'intéresse à l'état de systèmes macroscopiques en essayant de s'abstraire des processus microscopiques. Il faut donc au préalable définir ce qu'est un tel système et comment il interagit avec l'environnement extérieur.

A. La limite thermodynamique

La thermodynamique classique est l'étude des propriétés macroscopiques d'un système (p, V, T…) sans se préoccuper des processus microscopiques sous-jacents. Elle s'applique donc aux systèmes contenant suffisamment de particules pour que les fluctuations microscopiques puissent être négligées.

Par exemple, dans un gaz contenu dans une enceinte close, chaque molécule exerce sur les parois une force individuelle quand elle rebondit. Si l'enceinte considérée est très petite (par exemple de l'ordre de quelques distances atomiques) et contient donc peu de molécules, il y a peu de rebonds et la force totale subie par cette paroi au cours du temps va beaucoup fluctuer. Il est difficile de définir une force moyenne pertinente. Au contraire, si l'enceinte contient beaucoup de molécules car elle est suffisamment grande, on peut définir une force moyenne exercée par toutes ces particules par unité de surface dont les fluctuations temporelles peuvent être ignorées (analogie : écouter tomber des gouttes de pluie sur un tout petit toit ou sur un très grand toit au cours du temps, on entendra des impacts individuels ou bien un bruit moyen). On peut alors définir la pression exercée par le gaz sur les parois de l'enceinte. C'est la limite thermodynamique.

B. Equilibre thermique et fonctions d'état

Un système est en équilibre thermique lorsque les variables macroscopiques qui le caractérisent (P, T, …) ne varient plus au cours du temps. Ses ***fonctions d'état*** sont les quantités physiques qui présentent une valeur bien définie pour tout état d'équilibre du système : V, p, U, … Par contre, le travail effectué par le système, ou encore la chaleur qu'on lui a transférée, ne sont pas des fonctions d'état : si on prend l'exemple de mains chaudes, elles le sont indépendamment de la façon qu'on a eu de les chauffer (friction ou contact avec un corps chaud par exemple) : leur température est une fonction d'état, mais pas le travail ou le transfert de chaleur qui ont permis de les chauffer. La quantité df pour toute variable d'état est une différentielle exacte (voir plus bas).
On appelle alors ***équations d'état*** les équations reliant entre elles les fonctions d'état (comme PV=nRT)

C. Grandeurs intensives et extensives

Si on considère deux sous-systèmes:

- une ***grandeur extensive*** est telle que sa valeur pour le système total est la somme de ses valeurs pour chaque sous-système (exemple : nombre de particules, masse, volume...) (« extensive » : elle peut s'étendre)
- une ***grandeur intensive*** est telle que, si elle est la même pour les deux sous-systèmes, alors elle est la même pour le système total (exemple : température, masse volumique, pression...).

Une grandeur peut parfois n'être ni intensive ni extensive, par exemple l'énergie interne lorsque les deux sous-systèmes sont en interaction entre eux via une énergie potentielle couplant les particules qui les composent. Si la taille des sous-systèmes est bien plus grande que la distance typique sur laquelle agit l'énergie potentielle d'interaction, l'énergie interne peut être considérée comme extensive. Ce sera toujours le cas dans la suite, car les interactions jouent sur des distances nanométriques en général (coulomb, dipolaire, covalence, ...).

D. Les différents types de contraintes

Si on considère l'interaction entre un système et son environnement, le système pourra être contraint ou non par son environnement. On dit qu'il est :

- isolé : il n'y a pas de transfert vers l'extérieur, ni d'énergie, ni de volume, ni de particules (matière)
- mécaniquement isolé : ni échange de matière, ni échange d'énergie mécanique
- thermiquement isolé : ni échange de matière, ni échange d'énergie thermique (transferts de chaleur impossibles). On parle alors de parois adiabatiques.
- fermé : pas d'échange de particules (matière) mais échange thermique ou mécanique possibles
- ouvert : ni isolé, ni fermé

E. Les différentes parois :

- perméable : échanges possibles de matière et d'énergie
- imperméable : pas d'échange de matière, mais échange d'énergie possible
- rigides ou indéformables : pas d'échange d'énergie mécanique
- mobiles ou déformables : échange d'énergie mécanique possible
- adiabatiques : pas d'échange thermique possible (de chaleur)
- diathermes : permettent l'échange thermique

F. Les différentes transformations

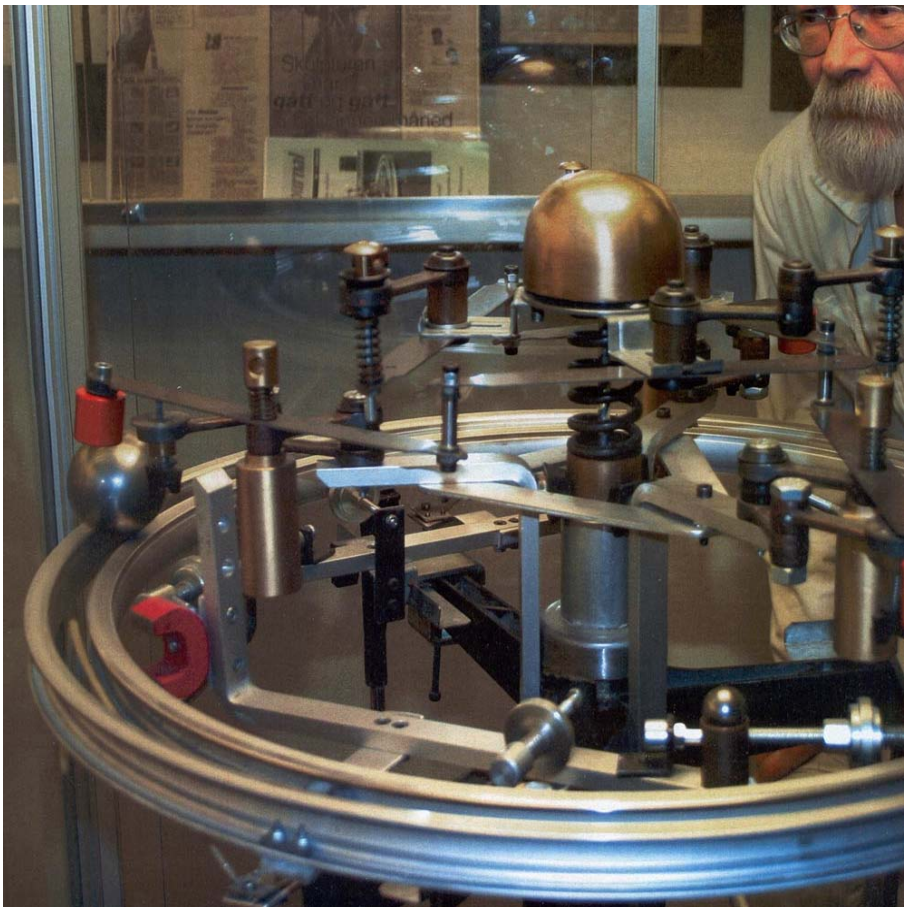
Un système à l'équilibre peut évoluer suite à une perturbation venant de la modification d'une contrainte externe ou d'une transformation des échanges avec le milieu extérieur. On verra plus loin les transformations réversibles, irréversibles, quasistatiques, ... On définit pour l'instant les transformations suivantes :

- isobare : à pression interne constante
- monobare : à pression externe constante
- isochore : à volume constant
- isotherme : à température constante
- monotherme : à température externe constante (contact avec un réservoir)
- ditherme : en contact avec deux réservoirs
- adiabatique : sans échange de chaleur
- cyclique : état initial = état final

G. Les différents diagrammes

	Abscisse	**Ordonnée**
Diagramme de Clapeyron	Volume V	Pression p
Diagramme d'Amagat	Pression p	Pression * Volume pV
Diagramme entropique	Entropie S	Température T
Diagramme de compressibilité	Pression p	Compressibilité κ_T
Diagramme de Milluer	Entropie S	Enthalpie H
Diagramme polytropique	Entropie S	log de la température ln(T)
Diagramme des frigoristes	Enthalpie H	log de la pression ln(p)

II. Les principes



La machine "perpétuelle" de Reidar Finsrud, qui n'a rien de perpétuel

A. Le premier principe

1. Principe de conservation de l'énergie

C'est l'hypothèse fondamentale à la base du premier principe :

L'énergie totale d'un système isolé se conserve.

Le premier principe consiste à reformuler la conservation de l'énergie en distinguant les termes qui affectent l'ensemble d'un système, comme la pesanteur, et les termes caractérisant les degrés de liberté internes au système, liés à son volume, sa composition chimique, da température, etc. La mécanique classique s'interesse en général aux premiers, et la thermodynamique plutôt aux seconds, qu'on va grouper quand ce sera possible dans une énergie dîte interne.

2. L'énergie interne U

On peut distinguer deux types d'énergies d'un système :

- l'énergie interne (parfois appelée microscopique) : elle est la somme des énergies de toutes les particules qui composent le système, dans le référentiel du centre de masse du système. Son origine peut être :
  - l'énergie cinétique des particules individuelles : translation, rotation, vibration pour des molécules...
  - l'énergie potentielle d'interaction entre particules. Elle met en général en jeu des processus qu'on peut décrire grâce à la mécanique quantique. Exemples : liaisons covalentes, forces de Van der Walls, liaisons ioniques, liaisons métalliques...
  - l'énergie de masse des particules (mc^2)
  - l'énergie potentielle des particules lorsqu'elles sont soumises à une force extérieure.
- l'énergie macroscopique : c'est l'énergie cinétique de l'ensemble du système lorsque son centre de masse n'est pas immobile.

Si en général, en thermodynamique, on se placera dans le référentiel du centre de masse, de sorte qu'on pourra éliminer des équations l'énergie cinétique macroscopique. Par contre, si le système est soumis à des forces extérieures, on ne peut pas à priori les éliminer, et elles se manifestent via l'énergie potentielle des particules individuelles. Cependant, si le système est suffisamment petit par rapport à la distance sur laquelle la force considérée varie, alors toutes les particules subissent approximativement la même force et le même potentiel. Dans ce cas, on peut écrire :

$$E_{tot} = E^{M}_{cin} + E^{M}_{pot} + U$$

et on appelle U l'énergie interne. Par contre, si, à l'échelle du système, la force peut varier significativement, alors il faudra l'intégrer dans l'énergie interne et son calcul.

Par exemple, la gravité terrestre peut être intégrée à l'énergie interne quand on traite de l'atmosphère car elle varie significativement d'un point à l'autre du système considéré. Mais on peut ne pas en tenir compte par exemple pour un moteur de voiture, car elle agit à peu près de façon identique en tout point du moteur.

3. Le travail

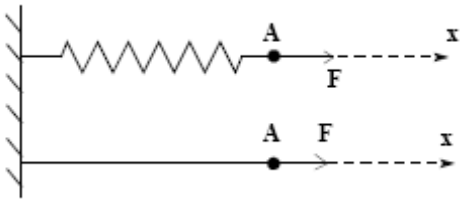
On appellera travail une quantité d'énergie W d'origine macroscopique échangée entre un milieu et le milieu extérieur. Par convention, W sera compté positivement s'il est reçu par le système et

négativement s'il est cédé. Pour un travail infinitésimal, on emploiera la notation δW (et non dW) (voir plus loin la différence). Le travail désigne simplement le transfert d'énergie entre le système et le milieu extérieur. Le travail se mesure en joule (J) dans le système international. On l'exprime parfois en erg (1 erg = 10−7 J) ou en kilowattheure (1 kWh = 3600 kJ).

Travail mécanique

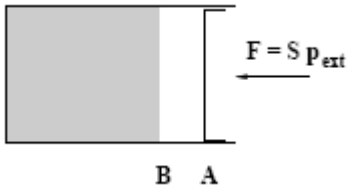
Un exemple de travail mécanique est donné sur la figure 1.6 par la traction ou la compression d'un ressort ou d'un fil. Pour un déplacement élémentaire $d\vec{r}$ du point d'application A de la force $\vec{F}$ exercée par l'opérateur, le travail reçu par le système est :

$$\delta W = \vec{F}.d\vec{r}$$



Travail mécanique des forces extérieures de pression

$$\delta W = -p_{ext} dV$$



On peut noter plusieurs cas particuliers :

- Si la pression interne p du système est infiniment proche de la pression externe pext, on emploiera la pression interne pour le calcul de δW et on écrira :

$$\delta W = -p\ dV$$

C'est notamment le cas lors d'une transformation réversible ou d'une transformation quasistatique. L'avantage de la formule (1.8) est que l'on peut alors exprimer p à l'aide de l'équation d'état du fluide. Dans le cas d'une transformation irréversible, la pression p du fluide n'a pas de valeur bien définie.

- Si la pression interne p est constante (transformation isobare), le travail échangé sera :

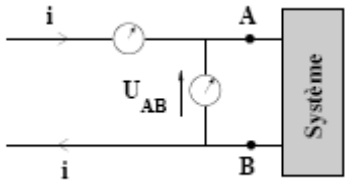
$$W = -p(V_f - V_i)$$

- Si la pression externe p_{ext} est constante (transformation monobare), le travail échangé sera : $W = -p_{ext}(V_f - V_i)$
- Si le volume V reste constant, le travail échangé sera nul : W = 0
- Si la pression externe p_{ext} est nulle (transformation contre le vide), le travail échangé sera nul

Travail électrique

L'étude du circuit décrit sur la figure montre que l'énergie reçue par le système AB entre les instants t et t + dt est :

$$\delta W = U_{AB}(t)i(t)dt$$



Autres formes de travail

De manière générale, dans le cas de transformations suffisamment lentes pour être au minimum quasi statiques, un travail élémentaire δW s'exprimera comme le produit d'une variable intensive Y (ou force généralisée) et de la variation élémentaire dX de la variable extensive associée X (également appelée déplacement généralisé). Les variables Y et X sont dites variables conjuguées. On aura :

$$\delta W = \pm YdX$$

Le tableau suivant résume les principales formes de travail rencontrées en thermodynamique. Le travail échangé au cours d'une transformation s'écrira donc en toute généralité :

$$\delta W = -pdV + mgdh + Fdl + \sigma dA + edq + E^{\cdot\cdot}dP + BdM \ldots$$

	Force généralisée	**déplacement généralisé**	**δW**
gravité	poids mg (N)	hauteur h (m)	mg dh
hydrostatique	pression p (Pa)	volume V (m^3)	-p dV
fil tendu	traction F (N)	longueur l (m)	F dl
fil tordu	couple de moment M (Nm)	angle θ	M dθ
surface libre d'un liquide	tension superficielle σ (N/m)	aire A (m^2)	σ dA
pile	potentiel électrique Φ (V)	charge q (C)	ϕ dq
système chimique	potentiel chimique μ (J)	nombre de molécules N	μ dN
milieu diélectrique	champ électrique E (V/m)	moment dipolaire total P (Cm)	E dP
milieu magnétique	champ magnétique B (T)	aimantation totale M (J/T)	B dM

Dans la plus part des cas qui suivront, on ne s'intéressera qu'à l'énergie interne U, en se plaçant dans le référentiel du centre de masse. Le reste des effets (énergie cinétique macroscopique et énergie potentielle macroscopique) peut ensuite être facilement pris en compte et n'affectera pas les propriétés thermodynamiques du système considéré.

4. Premier principe : la conservation de l'énergie

La description de l'énergie d'un système uniquement avec la notion de travail n'est pas suffisante. D'où la nécessité d'exprimer la conservation de l'énergie en introduisant la notion de chaleur et le premier principe:

Premier principe:
La variation de l'énergie interne U d'un système est égale à l'énergie qu'il a reçue sous forme de travail ou de chaleur :

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

dU est ici une différentielle totale. L'énergie interne est une fonction d'état.

On peut aussi formuler ce premier principe pour une transformation : si un système fermé reçoit au cours d'une transformation une chaleur Q (comptée algébriquement) et un travail W alors la variation de son énergie interne s'écrit :

$$\Delta U = W + Q$$

On note que si l'on ne se place pas dans le référentiel du centre de masse, ce principe se réécrit :

$$dU + dE^M_{cin} + dE^M_{pot} = \delta W + \delta Q \quad \text{ou} \quad \Delta U + \Delta E^M_{cin} + \Delta E^M_{pot} = W + Q$$

Où E^M est l'énergie mécanique déjà évoquée.

Autre formulation

On peut également formuler ce premier principe de façon plus formelle via la définition de l'énergie interne U par le postulat suivant:

Postulat
Pour un système macroscopique, il existe des états d'équilibre entièrement caractérisés par l'énergie interne U, le volume V, le nombre de particule N de chaque espèce chimique et d'autres paramètres extensifs X_i selon le système considéré.

Si le système contient plusieurs espèces chimiques, on introduira différents N_i. Les autres paramètres X_i dépendent du problème choisi et sont extensifs, c'est à dire proportionnels au volume du système considéré (par exemple l'aimantation M).

A partir de ce postulat qui suppose U bien défini, on peut définir le flux de chaleur δQ qui passe dans un système fermé, c'est à dire sans échange de matière, comme

$$\delta Q = dU - \delta W$$

où dU est la différence d'énergie entre état initial et final de la transformation considérée, et δW le travail associé à cette transformation. On retrouve ici la première loi de la thermodynamique mais où on définit la chaleur à partir de U et W plutôt que d'énoncer à priori $dU = \delta W + \delta Q$. L'interêt de cette formulation est de mieux faire apparaître la démarche de base de la thermodynamique classique : s'occuper d'états définis par des variables bien choisies, sans se soucier de l'origine passée qui a mené à ces états, puis décrire comment ces états vont se transformer selon ce qu'on leur fera subir. Il ne peut s'appliquer que si on a bien défini le système qu'on étudie et la façon dont il est séparé du reste de l'univers lors des transformations qu'il subira et qu'on étudiera.

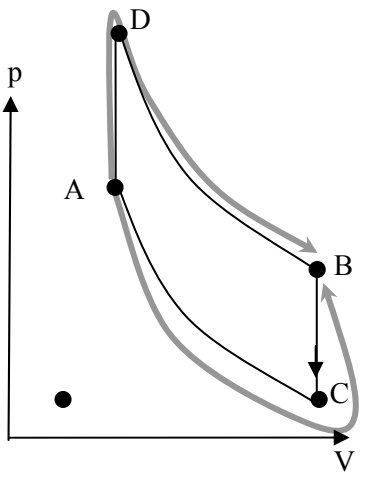
5. Différentielles exactes ou non: df versus δf

Différence mathématique entre df et δf :
Une fonction df est une différentielle exacte avec le symbole « d » si on peut l'exprimer en fonction de ses dérivées partielles (par exemple pour une fonction à deux variables),
$df = A(x,y)dx + B(x,y)dy$
avec $\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}$ (car d'après le théorème de Schwarz on a alors $A = \frac{\partial f}{\partial x}; B = \frac{\partial f}{\partial y}$) Si on n'a pas cette propriété, la différentielle n'est pas exacte. Par exemple, df=ydx n'est pas une différentielle exacte, alors que df=ydx+xdy l'est.
Dans le cas du premier principe, δW=-pdV n'est pas une différentielle, car il faudrait alors écrire δW=-pdV-Vdp pour cela.

On a cependant à faire à une variation infinitésimale du travail. On la note alors δW. De même il n'existe pas de fonction de chaleur Q(T,V) dont la différentielle exacte serait dQ.

Différence physique entre δA et dA
Supposons que A dépend de x et y. Si A est une différentielle exacte et qu'on trace la surface A(x,y), alors la différence entre deux altitudes A_2-A_1 ne dépend que du choix des points 1 et 2, et pas du chemin qui les lie. Autrement dit, on peut intégrer A indifféremment d'abord selon x puis y ou autre sans que le résultat soit affecté.
Exemple : A(x,y)= df=ydx n'est pas une différentielle exacte car si on intègre d'abord par rapport à x avec y constant, on trouve yx alors que si on fait l'inverse, on trouve 0.
Au contraire, df=ydx+xdy est une différentielle exacte car si on intègre d'abord par rapport à x avec y constant, on trouve yx alors que si on fait l'inverse, on trouve xy de même.

Donc pour une différentielle exacte df, l'intégration entre deux points ne dépend pas du chemin choisi. Le premier principe de la thermodynamique indique $dU = \delta W + \delta Q$: dU est une différentielle exacte donc la différence d'énergie interne entre deux états d'équilibres ne dépend pas de la transformation subie pour aller de l'un à l'autre. Au contraire, δW et δQ dépendent tous deux du type de transformation. Par exemple, considérons un gaz parfait à la température T_1 et le volume V_1 (point A). On peut le chauffer et l'étendre jusqu'à T_2 et V_2 via une détente isotherme AC puis un transfert de chaleur à volume constant CB, ou bien d'abord par le transfert de chaleur AD puis par détente DB. Au cours de cette transformation, le travail fourni correspond à l'aire sous ACB ou sous ADB respectivement. Il est clair que le travail effectué n'est pas le même alors que les états de départ et d'arrivée sont les mêmes. Par contre, l'énergie interne qui ne dépend dans un gaz parfait que de la température, donc du produit PV, est bien indépendant du chemin choisi.

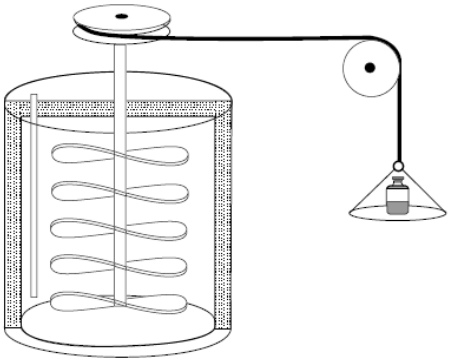


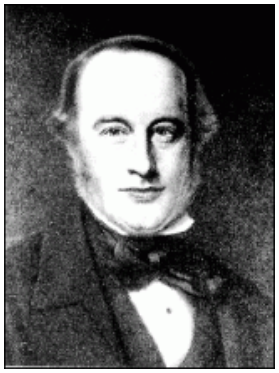
On appelle dA une différentielle exacte, et δA une forme différentielle.

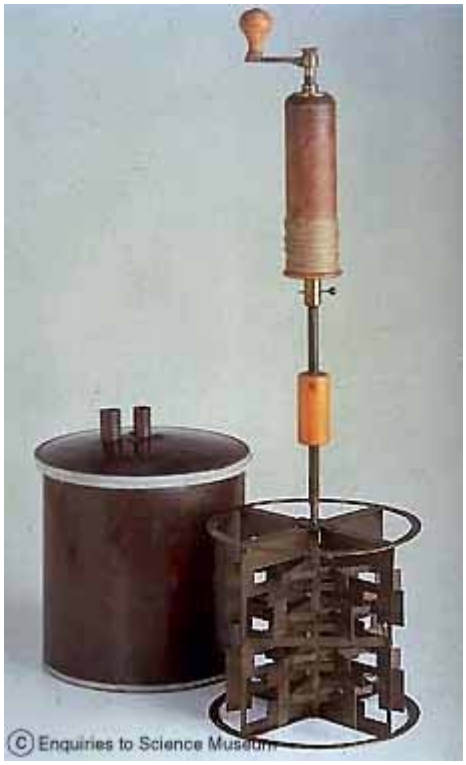
L'expérience de Joule :

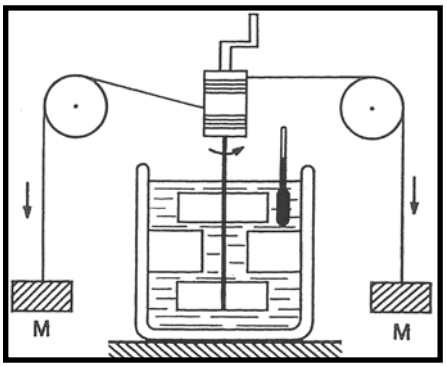
Pour étudier la différence entre chaleur et travail, Joule fait l'expérience suivante : il place de l'eau dans une enceinte adiabatique, et lui transmet un travail par le mouvement de palettes entraînées par la chute d'un corps de masse M. Le système reçoit un travail $W = Mgh$ pour un déplacement d'une hauteur h de la masse. Joule observe alors une élévation de température de l'eau. On travaille ici à

pression et nombre de moles constants. Puis dans une autre expérience sur le même système (eau), il transmet cette fois de la chaleur par un chauffage. Il montre qu'en apportant cette chaleur ou un travail, il peut mesurer exactement le même effet, à savoir une élévation de la température. Cela lui permet d'établir une correspondance entre l'échelle de chaleur (à l'époque le Calorie) et l'échelle du travail (le Joule) : 4.18 Joules correspondent à 1 Calorie. Cette expérience, on va le voir plus loin, correspond en fait à la mesure de la capacité thermique de l'eau. Elle démontre que chaleur et travail sont tous deux des transferts d'énergie.









Le dispositif expérimental de l'expérience de Joule

6. Qu'est-ce que la chaleur et le travail ?

On peut définir la chaleur comme ***un transfert thermique d'énergie*** *avec un réservoir thermique ou comme un transfert d'énergie entre ce réservoir et le système*. On observe cette notion d'énergie en transit quand on met en contact deux corps de température différente. La chaleur se transfère alors spontanément du corps de température plus élevée vers celui de température moins élevée, mais on peut provoquer l'inverse également (frigo).

Le travail est également un transfert d'énergie, mais lié au changement d'un paramètre externe (V, champ électrique ou magnétique, gravité…). Le processus physique le plus important de notre civilisation est la conversion de chaleur en travail car il a permis la révolution industrielle, depuis la machine à vapeur.

D'un point de vue microscopique, il est difficile de comprendre la différence entre travail et chaleur, car dans les deux cas il peut s'agir des mêmes particules en mouvement. Mais si on imagine un ensemble de particules qui se déplacent, le travail correspondrait à un mouvement cohérent entre particules, par exemple des particules dont tous les moments sont orientés dans une même direction. A tout moment, on peut récupérer sous forme d'une force et d'un travail l'énergie cinétique de cette assemblée de particule. Par contre, si leur mouvement est complètement désordonné, on ne peut pas récupérer de façon utile leur énergie cinétique car leurs vitesses sont orientées dans toutes les directions. On aura alors de la chaleur mais pas du travail. On comprend ainsi pourquoi il est bien plus simple de transformer du travail en chaleur et pas l'inverse.

B. L'entropie et le second principe

1. Le second principe

Le second principe est apparu comme une nécessité pour expliquer en particulier les phénomènes irréversibles. Par exemple une goutte d'encre qui diffuse dans un verre d'eau ne redeviendra jamais goutte d'encre. L'origine physique des irréversibilités peut être variée :

- non uniformité des grandeurs intensives du système (diffusion (densité volumique), transfert thermique (gradient de température), déplacement de charges électriques vers les zones de faible potentiel, ….)
- Forces de frottement dont le travail se transforme en chaleur
- Réactions chimiques
- Etc…

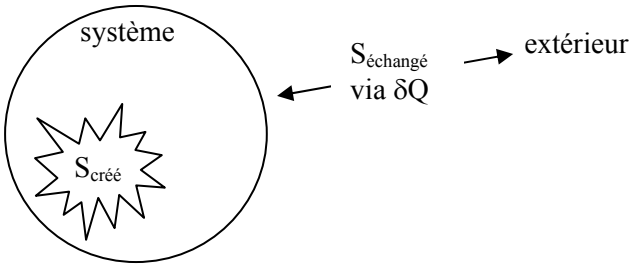
Ces effets ne sont pas décrits par le premier principe, d'où la nécessité d'un second principe. Les premiers énoncé du second principe (Kelvin, Carnot) étaient basés sur des considérations technologiques (machines thermiques, cycles, etc). La formulation moderne de ce second principe introduit une nouvelle quantité, l'entropie :

Second principe pour un système non isolé : il existe une quantité S appelée entropie, extensive et non conservative, telle que sa variation peut s'écrire pour un système quelconque, isolé ou pas, entre deux temps t_1 et t_2 :

$$\Delta S = S_{échangé} + S_{créé}$$

$$S_{échangé} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta Q}{T}$$

$$S_{créé} \geq 0$$



Le terme échangé correspond au flux de chaleur entre une source extérieure à la température T et le système. T définit ici la température thermodynamique. Cette température est égale à celle du système extérieur si celui-ci joue le rôle de réservoir et impose sa température (car il est bien plus volumineux). Par exemple un objet métallique placé dans une pièce à 20°C : l'air de la pièce joue le rôle de reservoir et impose 20°C au métal. Cette température peut changer pendant la transformation.

Le terme $S_{créé}$ correspond aux processus qui ont lieu au sein du système. On peut énoncer de façon équivalente l'inégalité de Clausius :

$$\Delta S \geq \int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta Q}{T}$$

et il y a égalité si la transformation est réversible.

Pour un système isolé, le terme échangé est nul, car il n'y a pas de flux de chaleur extérieur. Le terme $S_{créé}$ peut alors soit rester constant (transformation réversible) ou augmenter (transformation irréversible) mais ne peut pas diminuer. On peut alors énoncer une version simplifiée du second principe :

Second principe pour un système isolé : pour un système isolé en équilibre thermodynamique, l'entropie S est maximale et dS=0. Pour des processus irréversibles, l'entropie croit c'est à dire dS>0.

L'entropie d'un système isolée reste donc constante si l'évolution est réversible. Si l'évolution est irréversible, l'entropie croît jusqu'à l'entropie maximale compatible avec les contraintes imposées par l'extérieur.

Autre formulation

Comme pour le premier principe, on peut aussi procéder à partir de postulats plus formels mais plus complets. On ajoute alors au premier postulat déjà énnoncé deux autres postulats:

Postulat : on peut définir pour tout état d'équilibre d'un système une fonction S, l'entropie, qui dépend des paramètres extensifs du système, telle que, en l'absence de toute contrainte interne, les paramètres extensifs prennent les valeurs qui maximisent l'entropie.

Postulat : l'entropie d'un système composé de plusieurs sous-systèmes est additive, continue, différentiable, et croit avec l'énergie. Autrement dit :

Il existe une fonction S appelée entropie telle que

$$S = S(U, V, N, X_i)$$

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N, \lambda X_i) = \lambda S(U, V, N, X_i)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N,X_i} > 0$$

Ces propriétés mathématiques permettent aussi d'inverser S pour exprimer U (puisqu'il y a monotonie entre S et U) et d'en déduire donc

$$U = U(S, V, N, X_i)$$

Commentaires sur l'entropie et le second principe

Le mot "entropie" est inventé par Clausius à partir de "τροπη", tropè, qui signifie en grec *transformation*: "J'ai intentionnellement formé le mot *entropie* pour qu'il soit aussi semblable que possible au mot *énergie*, puisque ces deux quantités sont si intimement liées dans leur signification physique qu'une certaine similitude dans leurs noms me semblait avantageuse". Le second principe de la thermodynamique peut ne pas faire du tout intervenir l'entropie. Cette entropie est une quantité macroscopique liée au desordre d'origine microscopique. C'est une des rares quantités physiques qui repose sur l'ignorance qu'on a du système qu'on décrit, comme on va le voir avec la théorie de l'information. C'est à la fois sa force et sa faiblesse.

Le second principe a été formulé de nombreuses façons différentes, en général équivalentes entre elles et qui reviennent toutes à décrire ce qu'est l'irréversibilité à travers l'entropie. Ce principe n'a pas de preuve théorique, sauf dans des cas de modèles particuliers, comme le gaz parfait. Il s'agit juste d'un principe empirique. Fermi faisait remarquer que la meilleure preuve de ce principe consiste en l'echec malgré tous les efforts de le mettre en défaut via la construction d'un appareil présentant un mouvement perpétuel de seconde espèce.

Einstein disait que sa recherche pour le principe de la relativité était motivée par la recherche d'un grand principe universel du même type que le second principe de la thermodynamique. Il considérait que souvent, les théories en physique visent à décrire des comportements complexes à partir de processus simples (comme la théorie cinétique des gaz à partir de la diffusion et des lois mécaniques) mais lui cherchait plutôt un seul principe universel qui mènerait ensuite à tout le reste, un peu comme en thermodynamique, où le principe d'augmentation de l'entropie mène à tout le reste.

Voici quelques unes des autres formulations de ce principe:

Formulation de Clausius : Il n'existe pas de processus dont le seul effet est de transférer de la chaleur d'un corps froid vers un corps chaud.

Démonstration: si on considère deux sources à T_C et T_F (T_C>T_F) qui échangent juste de la chaleur et sont isolées du reste de l'univers, la variation d'énergie interne de l'ensemble des deux sources est nulle, d'où:

$$dU = \delta Q_F + \delta Q_C = 0$$

$$\left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C}\right) > 0$$

D'après le second principe, dS>0 d'où

$$dS = \frac{\delta Q_F}{T_F} + \frac{\delta Q_C}{T_C} = \frac{\delta Q_F}{T_F} - \frac{\delta Q_F}{T_C} = \delta Q_F\left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C}\right) > 0$$

or T_F<T_C donc $\delta Q_F > 0$. Il y a bien transfert de chaleur tel que la source froide reçoit de la chaleur et la source chaude en donne.

Formulation de Kelvin : Une transformation dont le seul résultat est de transformer en travail de la chaleur prise à une source de chaleur unique de température constante est impossible.

On retrouve ici l'idée simple qu'on ne sait pas extraire du travail utile de l'agitation thermique d'un corps isolé (par exemple on ne sait pas extraire un travail de l'agitation thermique dans un verre d'eau, qui est pourtant considérable).

Démonstration : considérons un système S qui au cours d'un cycle reçoit de la chaleur Q>0 d'un thermostat , et délivre un travail W<0 à un autre réservoir. L'entropie du réservoir ne change pas car il ne reçoit ni ne donne de chaleur. L'entropie du système S ne change pas non plus pour un cycle complet. L'entropie du thermostat varie de -Q/T. L'entropie totale de l'ensemble S + thermostat + réservoir vaut alors -Q/T mais cet ensemble étant isolé, son entropie ne peut que croître d'après le second principe. Il y a donc contradiction entre cette variation négative et le second principe.

Formulation de Kelvin : Il n'existe pas de système qui pourrait, au cours d'un cycle, transformer complètement de la chaleur en travail.

Formulation de Carnot : L'efficacité d'un moteur ditherme cyclique est inférieure à l'efficacité maximale d'un moteur ditherme cyclique réversible. Tous les moteurs utilisant le cycle de Carnot entre les deux mêmes températures ont la même efficacité.
Ou encore : un moteur d'efficacité η=1 est impossible.

Les 20 formulations de la 2ème loi de la thermodynamique
(Challenges to the second law of thermodynamics, V. Capek et D. Sheehan, Fundamental Theories of Physics, Vol 146, Springer)

(1) Kelvin-Planck No device, operating in a cycle, can produce the sole effect of extraction a quantity of heat from a heat reservoir and the performance of an equal quantity of work.

(2) Clausius-Heat No process is possible for which the sole effect is that heat flows from a reservoir at a given temperature to a reservoir at higher temperature.

(3) Perpetual Motion *Perpetuum mobile* of the second type are impossible.

(4) Refrigerators Perfectly efficient refrigerators are impossible.

(5) Carnot theorem All Carnot engines operating between the same two temperatures have the same efficiency.

(6) Efficiency All Carnot engines have efficiencies satisfying: $0 < \eta < 1$.

(7) Heat Engines Perfectly efficient heat engines ($\eta = 1$) are impossible.

(8) Cycle Theorem Any physically allowed heat engine, when operated in a cycle, satisfies the condition

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \qquad (1.2)$$

if the cycle is reversible; and

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \qquad (1.3)$$

if the cycle is irreversible.

(9) Irreversibility All natural processes are irreversible.

(10) Reversibility All normal quasi-static processes are reversible, and conversely.

(11) Free Expansion Adiabatic free expansion of a perfect gas is an irreversible process.

(12) Macdonald [18] It is impossible to transfer an arbitrarily large amount of heat from a standard heat source with processes terminating at a fixed state of Z. In other words, for every state B of Z,

(13) Equilibrium The macroscopic properties of an isolated nonstatic system eventually assume static values.

(14) Gyftopolous and Beretta Among all the states of a system with given values of energy, the amounts of constituents and the parameters, there is one and only one stable equilibrium state. Moreover, starting from any state of a system it is always possible to reach a stable equilibrium state with arbitrary specified values of amounts of constituents and parameters by means of a reversible weight process.

(15) Clausius-Entropy [4, 6] For an adiabatically isolated system that undergoes a change from one equilibrium state to another, if the thermodynamic process is reversible, then the entropy change is zero; if the process is irreversible, the entropy change is positive. Respectively, this is:

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T} = S_f - S_i \tag{1.4}$$

and

$$\int_i^f \frac{\delta Q}{T} < S_f - S_i \tag{1.5}$$

(16) Planck Every physical or chemical process occurring in nature proceeds in such a way that the sum of the entropies of all bodies which participate in any way in the process is increased. In the limiting case, for reversible processes, the sum remains unchanged.

(17) Gibbs For the equilibrium of an isolated system, it is necessary and sufficient that in all possible variations of the state of the system which do not alter its energy, the variation of its entropy shall either vanish or be negative.

(18) Entropy Properties Every thermodynamic system has two properties (and perhaps others): an intensive one, absolute temperature T, that may vary spatially and temporally in the system $T(x,t)$; and an extensive one, entropy S. Together they satisfy the following three conditions:
(i) The entropy change dS during time interval dt is the sum of: (a) entropy flow through the boundary of the system d_eS; and (b) entropy production within the system, d_iS; that is, $dS = d_eS + d_iS$.
(ii) Heat flux (not matter flux) through a boundary at uniform temperature T results in entropy change $d_eS = \frac{\delta Q}{T}$.
(iii) For reversible processes within the system, $d_iS = 0$, while for irreversible processes, $d_iS > 0$.

(19a) Carathéodory (Born Version): In every neighborhood of each state (s) there are states (t) that are inaccessible by means of adiabatic changes of state. Symbolically, this is:

(20) Thomson (Equilibrium) No work can be extracted from a closed equilibrium system during a cyclic variation of a parameter by an external source.

Et des variantes plus familières :

- Disorder tends to increase. (*Clausius, Planck*)
- Heat goes from hot to cold. (*Clausius*)
- There are no perfect heat engines. (*Carnot*)
- There are no perfect refrigerators. (*Clausius*)
- Laws of Poker in Hell:
  1. Poker exists in Hell. (*Zeroth Law*)
  2. You can't win. (*First Law*)
  3. You can't break even. (*Second Law*)
  4. You can't leave the game. (*Third Law*)

Le second principe est en fait équivalent à un principe d'énergie minimale. En effet, U est une fonction monotone et continue de S, car $\partial S / \partial U > 0$. On peut donc formuler deux principes équivalents :

Principe de l'entropie maximale : la valeur à l'équilibre d'un paramètre interne non contraint doit maximiser l'entropie, pour une énergie interne totale donnée.

Principe de l'énergie minimum : la valeur à l'équilibre d'un paramètre interne non contraint doit minimiser l'énergie, pour une valeur de l'entropie totale donnée.

2. L'équation fondamentale

Les deux principes de la thermodynamique ont permis de définir pour tout système une énergie interne U et une entropie S. L'équation $S = S(U,V,N,X_i)$ (ou de façon équivalente $U = U(S,V,N,X_i)$) qui relie S, U, V, N, et les autres variables X_i est appelée ***l'équation fondamentale*** de la thermodynamique. Elle contient en effet toute l'information disponible en thermodynamique et sa connaissance permet de déduire toutes les quantités nécessaires.

Elle est cependant difficile à determiner en général, et on a plus facilement accès aux équations d'état, qui font intervenir des dérivées de S ou U et contiennent donc moins d'information. Par exemple l'équation $pV=nk_BT$ fait intervenir la température T, dérive de l'entropie, et n'est donc pas l'équation fondamentale d'un gaz parfait.

Dans la pratique, on considèrera en général des systèmes dont on pourra définir U et S, qu'on cherchera à exprimer en fonction des variables du système. En cherchant les maxima de S, on en déduira les états d'équilibre atteints par le système.
Plusieurs stratégies :

- maximiser S
- minimiser U
- minimiser d'autres fonctions (F,G,H..) selon les contraintes choisies, ce qui sera équivalent en réalité à minimiser U

Dans ce qui suit, on omettra les variables X_i qu'il faudrait ajouter dans certains types de problèmes (magnétisme...) pour plus de lisibilité, mais nous en tiendrons compte lorsqu'elles seront nécessaires bien sûr.

3. La chaleur , T, P, μ et les équilibres

A partir de l'équation fondamentale $U = U(S,V,N)$ ou S=S(U,V,N), on peut définir « arbitrairement » de nouveaux paramètres qui s'expriment en fonction des dérivées partielles de U ou de S. En effet, à partir de

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,S} dN$$

on définit la température T telle que $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}$

la pression p telle que $p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}$

le potentiel chimique μ tel que $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V}$

d'où on peut écrire une équation pour U dite équation d'état :

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

On peut aussi en déduire une équation d'état pour l'entropie S :

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

On aurait donc pu raisonner à l'identique en partant de l'équation fondamentale pour l'entropie S=S(U,V,N) et définir alors les mêmes paramètres T, p et μ en fonction cette fois de l'entropie :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} \qquad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{S,N} \qquad -\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{S,V}$$

Ces grandeurs, T, p et μ sont intensives : si on considère deux sous-systèmes identiques d'entropie S chacun, et de température T chacun, alors le système total aura une entropie et une énergie interne double car l'entropie et l'énergie interne sont extensives. D'où pour la température T_{tot} du système total,

$$\frac{1}{T_{tot}} = \left(\frac{\partial S_{tot}}{\partial U_{tot}}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial (2S)}{\partial (2U)}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}$$

De même pour p et μ.
De façon plus générale, pour tout travail δW=YdX pas seulement lié à la pression, on pourra définir à partir de l'entropie la quantité Y :

$$\frac{Y}{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{S,N,V}$$

On peut maintenant décrypter le sens physique de l'équation d'état $dU = TdS - pdV + \mu dN$.
Cette équation indique comment un système gagne ou perd de l'énergie interne:

- *via un changement de volume*, grâce au terme -pdV.

On peut augmenter l'énergie du système en réduisant son volume. Ce terme est analogue au travail exercé lors de l'application d'une pression mécanique $\delta W = -pdV$. Cela montre que la pression telle qu'on l'a définie arbitrairement par $p = -(\partial U / \partial V)_{S,N}$ est bien la pression mécanique exercée pour faire subir au système la variation de volume. Mais -pdV n'est pas toujours le travail mécanique réellement reçu par le système, par exemple dans une détente de Joule, où on ouvre la paroi entre deux systèmes, et on a un changement de -pdV sans travail fourni au système.

- *via un changement de son entropie* grâce au terme TdS : on peut augmenter l'énergie du système via une augmentation de son entropie.

Ce changement va s'effectuer sous forme d'un flux de chaleur. Pour le comprendre, considérons un système fermé, sans échange de matière : $dU = TdS - pdV$. En identifiant à $dU = \delta W + \delta Q$ (premier principe) et en supposant une transformation quasi statique, c'est à dire que $\delta W = -pdV$, on en déduit $\delta Q = TdS$.

Pour une transformation quasi statique, un flux de chaleur est associé à une augmentation d'entropie : $\delta Q = TdS$.

- *via un changement du nombre de particules* à travers le terme μdN : on augmente l'énergie du système en augmentant son nombre de particules N.

On comprend alors mieux la différence entre la chaleur et le travail : les deux sont des transferts d'énergie, mais un transfert de chaleur s'accompagne d'un changement d'entropie, pas un travail.

Puisque l'entropie ne peut qu'augmenter d'après le second principe, il apparaît donc clairement qu'on peut complètement convertir un travail en chaleur, mais pas l'inverse, car il faudrait rendre l'entropie produite par le transfert de chaleur ce qui est impossible.

De même que pour U et S, on peut là encore définir plusieurs équations dîtes équations d'états :

$$T = T(S,V,N) \quad p = p(S,V,N) \qquad \mu = \mu(S,V,N)$$

Pour comprendre le sens physique de T, p et μ du point de vue de la thermodynamique, donc de l'entropie, il faut retourner à l'équation d'état pour l'entropie S :

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

La température apparaît liée à l'entropie comme $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}$.

Considérons un système isolé, et composé de deux sous-systèmes de températures différentes et séparés par une paroi diatherme qui laisse juste passer la chaleur. D'après les postulats, on veut l'entropie finale de l'ensemble la plus grande possible, donc il faudra donner de l'énergie U au sous-système pour lequel $(\partial S/\partial U)_{V,N}$ est le plus grand, donc le système dont la température est la plus faible. La *quantité 1/T représente donc l'appétit qu'a un système pour l'énergie.* Il est clair que lors de ce processus, les deux systèmes vont voir leurs températures évoluer, et l'échange d'énergie via la paroi s'arrêtera lorsque les deux températures s'égalisent. C'est le théorème de Le Châtelier dont nous reparlerons. Notons enfin que le sous-système le plus chaud donne de la chaleur au sous-système le plus froid, ce qui va bien dans le sens intuitif de notre compréhension de la température. Donc cette température thermodynamique introduite de façon arbitraire semble pour l'instant correspondre avec notre sens commun.

On peut à partir de ce raisonnement définir ce qu'est un **équilibre thermique** en thermodynamique : on appelle U_A et U_B les énergies internes des deux sous-systèmes. Le système total est isolé donc U_A+U_B=cste. L'échange entre sous-systèmes est ici seulement thermique (pas d'échange de matière ni changement de volume possible : la paroi est rigide et ne fait que conduire la chaleur). L'équation d'état pour S se simplifie à

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN = \frac{1}{T}dU$$

d'où ici l'équilibre impose

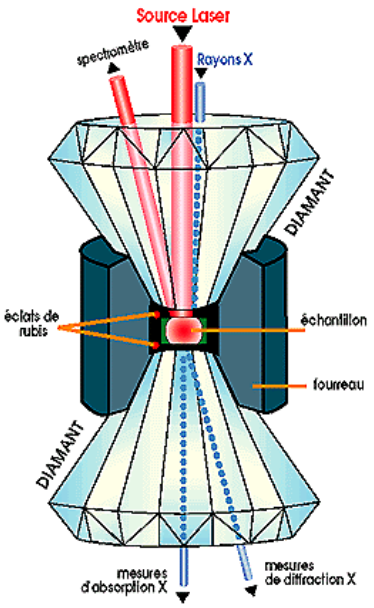
$$dS = 0 = dS_1 + dS_2 = \frac{1}{T_1}dU_1 + \frac{1}{T_2}dU_2 \text{ or } U_1 + U_2 = cste$$

donc $dU_1 = -dU_2$

d'où $T_1 = T_2$

Il y a équilibre thermodynamique lorsque les températures des deux sous-systèmes s'égalisent.

C'est cohérent avec notre intuition et très puissant. En effet, si on connaît l'expression de la température en fonction des autres variables (U,V,N..), cette condition d'équilibre impose une équation pour U_1 et U_2. Par ailleurs, $U_1 + U_2 = cste$ d'où on pourrait déterminer complètement U_1 et U_2. Mais on connaît rarement l'équation fondamentale liant U et T. La condition ci-



Cellule à enclume de diamant, permettant l'obtention de pressions jusqu'à 300 GPa

dessus satisfait dS=0 mais S pourrait être minimale ou maximale. Le second principe imposant S maximale, cela signifie que $d^2S<0$ ce qui permettra de discuter des conditions de stabilité de l'équilibre considéré et d'exclure certains équilibres instables.

La pression apparaît liée à l'entropie comme $\frac{p}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N}$.

On fait le même raisonnement mais la paroi cette fois ci est un piston mobile tel que les volumes des deux sous-systèmes puissent varier. L'entropie étant proportionnelle au volume, les deux sous-systèmes vont vouloir faire augmenter leur volume, mais le volume total est fixé. Il faudra alors augmenter le volume du sous-système pour lequel $(\partial S/\partial V)$ est le plus grand, donc le système dont p/T est la plus grande.

La *quantité p/T représente donc l'appétit qu'a un système pour le volume.* Là aussi, à la fin du processus, les deux pressions vont s'égaliser de part et d'autre de la paroi.

On peut à partir de ce raisonnement définir ce qu'est un **équilibre mécanique** en thermodynamique en reprenant le raisonnement ci-dessus: cette fois, à la fois l'énergie interne et le volume peuvent varier. D'où ici l'équilibre impose

$$dS=0=dS_1+dS_2=\frac{1}{T_1}dU_1+\frac{1}{T_2}dU_2+\frac{p_1}{T_1}dV_1+\frac{p_2}{T_2}dV_2$$

Cette fois, $V_1+V_2=cste$ et $U_1+U_2=cste$ d'où $dU_1=-dU_2$ et $dV_1=-dV_2$

$$0=\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)dU_1+\left(\frac{p_1}{T_1}-\frac{p_2}{T_2}\right)dV_1$$

U et V étant des variables indépendantes, cela impose nécessairement

$$T_1=T_2 \text{ et } p_1=p_2$$

Cette fois, non seulement mais les températures, mais aussi les pressions s'égalisent à l'équilibre.

Le potentiel chimique μ apparaît liée à l'entropie comme $-\frac{\mu}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V}$.

On fait le même raisonnement mais la paroi cette fois ci permet l'échange de matière et ne peut pas être déplacée. Il faudra alors augmenter le nombre de particules N du sous-système pour lequel $(\partial S/\partial U)$ est le plus grand, donc le système dont le potentiel chimique est le plus faible car μ>0.

La *quantité μ/T représente donc l'appétit qu'a un système pour donner de la matière. μ/T représente en quelque sorte « l'invivabilité » du sous-système. Les particules s'en vont des régions de fort μ/T vers des régions de faible μ/T* .Là aussi, à la fin du processus, les deux quantités de particules N vont s'égaliser de part et d'autre de la paroi.

On peut à partir de ce raisonnement définir ce qu'est un **équilibre entre constituants** en thermodynamique en reprenant le raisonnement ci-dessus. On voit que cette fois, ce sont les potentiels chimiques qui devront s'égaliser :

$$dS=0=dS_1+dS_2=\frac{1}{T_1}dU_1+\frac{1}{T_2}dU_2-\frac{\mu_1}{T_1}dN_1-\frac{\mu_2}{T_2}dN_2$$

Cette fois, $N_1+N_2=cste$ et $U_1+U_2=cste$ d'où $dU_1=-dU_2$ et $dN_1=-dN_2$

$$0=\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)dU_1-\left(\frac{\mu_1}{T_1}-\frac{\mu_2}{T_2}\right)dN_1$$

U et N étant des variables indépendantes, cela impose nécessairement

$$T_1 = T_2 \text{ et } \mu_1 = \mu_2$$

Cette fois, non seulement mais les températures, mais aussi les potentiels chimiques s'égalisent à l'équilibre.

Si on a des changements simultanés de chaleur, de volume et de matière, il y aura des transferts entre les deux sous-systèmes dont le trafic en énergie sera contrôlé par 1/T, le trafic en volume par p/T et celui de particules par $-\mu/T$. Plus précisément, l'énergie va circuler selon $-\nabla T$, le volume selon $\nabla(p/T)$ et la matière selon $-\nabla(\mu/T)$. Finalement, la température joue le rôle d'une sorte de potentiel pour le flux de chaleur, de même pour la pression vis à vis des changements de volume, et pour le potentiel chimique vis à vis des flux de matière.

4. L'entropie du point de vue de la physique statistique

La physique statistique permet de définir l'entropie microscopiquement et non plus comme une entité arbitraire postulée à priori. Pour cela on introduit la notion de microétats et de macroétats.

En physique statistique, un macroétat caractérise donc un système par certaines grandeurs macroscopiques accessibles à la mesure, et regroupe donc un certain nombre de microétats. On peut raisonnablement supposer que le système explore aléatoirement et très fréquemment tous ses microétats. Une mesure macroscopique ne sonde donc que la moyenne sur une grande quantité de microétats des propriétés du système. Si on note P_i la probabilité de chaque microétat i, on définit l'entropie par (définition de Gibbs) :

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$$

Où k_B est la constante de Boltzmann. Plusieurs cas se présentent alors.

Si le système est isolé, on peut raisonnablement supposer que tous les microétats sont équiprobables. On parle alors d'***ensemble microcanonique***. Si il y a Ω microétats tous équiprobables de probabilité P, il faut $\sum_i P = 1 = \Omega P$ d'où Ω=1/P et l'entropie devient alors :

$$S = -k_B \sum_i \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) = -k_B \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) \sum_i 1 = -k_B \frac{1}{\Omega} \ln\left(\frac{1}{\Omega}\right) \Omega$$

d'où

$$S = +k_B \ln \Omega$$

C'est l'entropie de Boltzmann qui caractérise un système isolé composé de Ω microétats équiprobables.

La constante de Boltzmann (préfacteur k_B) permet de rendre compatible la définition de la température $1/T = \partial S / \partial U$ avec l'échelle des Kelvin. D'après cette définition, l'entropie est bien extensive comme en thermodynamique: si on considère deux systèmes disjoints isolés contenant respectivement Ω_1 et Ω_2 microétats, le nombre total de microétats est $\Omega_1\Omega_2$ dont l'entropie totale s'écrit :

$$S_{tot} = k_B \ln(\Omega_1 \Omega_2) = k_B \ln(\Omega_1) + k_B \ln(\Omega_2) = S_1 + S_2$$

Si le système est en contact thermique avec un réservoir bien plus grand que lui, qui lui impose sa température, on parle alors de l'***ensemble canonique***. Cette fois, tous les microétats n'ont pas la même probabilité. La probabilité d'avoir un microétat i est

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_j e^{-\beta E_j}}$$

Où $\beta=1/k_BT$. On définit la fonction de partition Z :

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j}$$

On peut alors montrer que

$$U = -\frac{d\ln Z}{d\beta} \qquad \text{et} \qquad F = -k_B T \ln Z$$

Où U est l'énergie interne et F l'énergie libre d'Helmoltz (qu'on introduira en détail plus loin). La démarche pour l'ensemble canonique consiste à écrire, connaissant les énergies possibles d'un système, la fonction de partition Z, puis à déterminer U, F, et toutes les autres quantités d'intérêt à partir de dérivées partielles de F ou U.

Dans ce cas, on peut calculer l'entropie S du point de vue thermodynamique classique :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial(-k_B T\ln Z)}{\partial T}\right)_V = +k_B \ln Z + k_B T\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$$

$$= +k_B \ln Z + k_B T\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = +k_B \ln Z + k_B T\left(\frac{1}{Z}\sum_j \frac{\partial e^{-\beta E_j}}{\partial T}\right)_V$$

$$= +k_B \ln Z + k_B T\frac{1}{Z}\sum_j e^{-\beta E_j}(-E_j)\left(-\frac{1}{k_B T^2}\right) = +k_B \ln Z + \frac{1}{T}\frac{1}{Z}\sum_j E_j e^{-\beta E_j}$$

$$= +k_B \ln Z + \frac{1}{T}\sum_j p_j E_j$$

On remarque alors que la définition statistique de l'entropie redonne bien le même résultat :

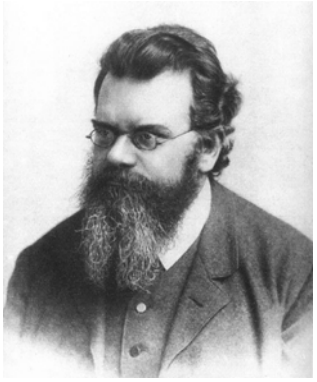
$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i = -k_B \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}\ln\frac{e^{-\beta E_i}}{Z}$$

$$= -k_B \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}\ln e^{-\beta E_i} + k_B \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z}\ln Z$$

$$= k_B \beta \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} E_i + k_B \ln Z$$

$$= k_B \beta \sum_i P_i E_i + k_B \ln Z$$

$$= k_B \ln Z + \frac{1}{T}\sum_i P_i E_i$$



L. Boltzmann

L'entropie $S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$ correspond donc bien à l'entropie thermodynamique du XIXème siècle. Cependant, l'entropie au sens classique était jusque là définie à une constante près. On remarque ici que cette constante a été fixée. C'est en fait le troisième principe de la thermodynamique qui est ici sous-jacent et qu'on reverra plus loin : on assure qu'à température nulle, l'entropie est nulle. Cela correspond à la situation où le système a choisi son état fondamental : il n'y a plus qu'un seul microétat possible, et le nombre de configurations est Ω=1 d'où une entropie $S = +k_B \ln \Omega = 0$.

Si le système est mis en contact thermique avec un réservoir qui peut aussi échanger des particules, le réservoir impose alors sa température et son potentiel chimique. On parle d'***ensemble grand-canonique***, qui correspond à la situation où le système étudié est mis en contact thermique avec un réservoir qui peut également échanger des particules avec ce réservoir, mais qui impose son potentiel chimique μ. Cette fois, la probabilité d'avoir un microétat i est

$$p_i = \frac{e^{-\beta(E_i - \mu N_i)}}{\sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}$$

Où $\beta = 1/k_B T$. On définit la fonction de partition grand-canonique Z :

$$Z = \sum_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}$$

On peut alors montrer que la bonne fonction thermodynamique est

$$\Psi = U - TS - \mu N$$

et dans ce cas, on montre que

$$\Psi = -k_B T \ln Z$$

Là encore, la démarche pour l'ensemble grand-canonique consiste à écrire, connaissant les énergies possibles d'un système, la fonction de partition grand-canonique Z, puis à déterminer Ψ, et toutes les autres quantités d'intérêt à partir de dérivées partielles de Ψ.

La théorie de l'information

Indépendamment de la thermodynamique, Shannon propose une théorie de l'information. Comment caractériser la richesse d'une information ? Regardons les trois affirmations suivantes :

- Newton est né un jour de l'année
- Newton est né dans la deuxième moitié de l'année
- Newton est né un 25

On voit bien que ces trois affirmations ne contiennent pas la même information (au sens de ce qu'elles nous apprennent). Plus l'affirmation a une probabilité importante d'être vraie, moins cette affirmation contient de l'information. La probabilité qu'on a de trouver finalement la date de naissance de Newton après qu'on nous ait donné l'une de ces informations est respectivement de 1, ½ et 12/365. Plus cette probabilité est faible, plus grande était l'information. On définit alors l'information associée à une affirmation par

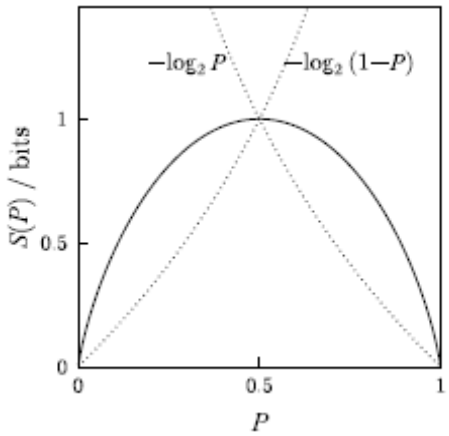
$$Q = -k \ln P$$

où P est la probabilité que l'information soit vraie. On peut généraliser cette information Q à tout évennement E, et dans ce cas P est la probabilité que E survienne. Le logarithme permet d'assurer que lorsque l'on connaît deux affirmations à la fois, leurs informations s'ajoutent : si on sait à la fois que Newton est né dans la deuxième moitié de l'année et le 25, $P = P_1 * P_2 = 1/2 * 12/365$ et

$$Q = -k \ln(P_1 P_2) = -k \ln(P_1) - k \ln(P_2) = Q_1 + Q_2$$

Pour un ensemble d'informations de probabilité P_i, nous pouvons alors définir une information moyenne :

$$S = \langle Q \rangle = -\sum_i Q_i P_i = -k \sum_i P_i \ln P_i$$



Cette information moyenne est appelée l'entropie de Shannon. Elle mesure combien d'information on gagne en moyenne après avoir mesuré une certaine quantité, ou encore combien de manque d'information on a sur cette quantité avant de pouvoir la mesurer.

Exemple simple : Supposons un tirage avec deux résultats possibles de probabilité P et 1-P.
L'information associée au tirage de probabilité P est $Q = -k \ln P$: quand P est très faible, le tirage est très rare, et si on l'obtient, l'information est alors très riche, donc Q est très grand.Si on observe $Q = -k \ln(P)$ et $Q = -k \ln(1-P)$ tracées ci-contre, quand P=0, le résultat est certain et le tirage n'apporte rien : l'information est nulle. La situation est symétrique pour l'autre tirage. Par contre, si on considère les deux tirages à la fois, l'information moyenne ou entropie est maximale pour P=1/2.

L'entropie de Shannon est identique à l'entropie thermodynamique si $k=k_B$ (définition de Gibbs). Donc l'entropie thermodynamique mesure l'information manquante sur le système, autrement dit elle mesure à quel point nous ne savons pas quel microétat le système occupe.

5. Comment mesurer une température ?

On a donné une définition thermodynamique de la température à partir de l'entropie et de l'énergie interne d'un système. Un principe supplémentaire est nécessaire pour savoir définir dans la pratique le concept de température :

Principe zéro de la thermodynamique :
Deux systèmes en équilibre thermique avec un troisième système sont alors en équilibre thermiques entre eux.

Cette loi assure la transitivité de l'équilibre et assure la définition de la température. Elle permet en particulier de définir un moyen concret pour mesurer la température. En effet, si on sait construire un thermomètre, et qu'on le met en contact thermique avec deux corps différents A et B au cours de deux expériences séparées, on est assuré par ce principe que la température du thermomètre et du corps A d'un côté, du thermomètre et du corps B de l'autre, sont identiques à l'équilibre thermodynamique. Donc les températures de A et B sont identiques. Une autre façon de formuler cette loi est : "les thermomètres fonctionnent".

Complément technique : les thermomètres

Pour qu'un thermomètre fonctionne, il faut que sa capacité thermique soit bien plus faible que celle de l'objet qu'il mesure : autrement dit, il est bien plus facile de le chauffer ou le refroidir que l'objet à mesurer, de sorte qu'il ne modifiera pas la température de l'objet à mesurer quand on le mettra en contact thermique avec cet objet.

Quelques méthodes de mesure :

- mesure de l'expansion d'un liquide quand on le chauffe (alcool, mercure...)

- mesure de la résistance électrique de matériaux (métal comme le platine, semiconducteur comme le germanium dopé, le carbone, le RuO_2...)
- mesure de la pression d'un gaz parfait à volume fixé (ou de son volume à pression fixée)
- mesure de la pression de la vapeur d'un gaz quand il y a coexistence entre un liquide et sa vapeur (hélium 4)

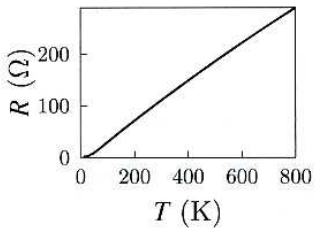


Fig. 4.2 The temperature dependence of the resistance of a typical platinum sensor.

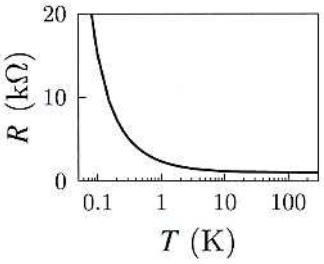


Fig. 4.3 The temperature dependence of the resistance of a typical RuO_2 sensor.

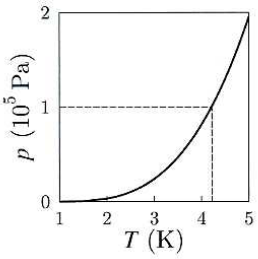


Fig. 4.4 The vapour pressure of ^{4}He as a function of temperature. The dashed line labels atmospheric pressure and the corresponding boiling point for liquid ^{4}He.

De façon plus générale, il faut distinguer les thermomètres primaires et secondaires et définir l'échelle pratique de température. Une seule référence thermométrique suffit à déterminer l'unité et l'échelle de température. Pour le Kelvin (échelle internationale), on choisit arbitrairement 273.16 K comme température du point triple de l'eau. D'autres points fixes ont été définis avec d'autres échelles :

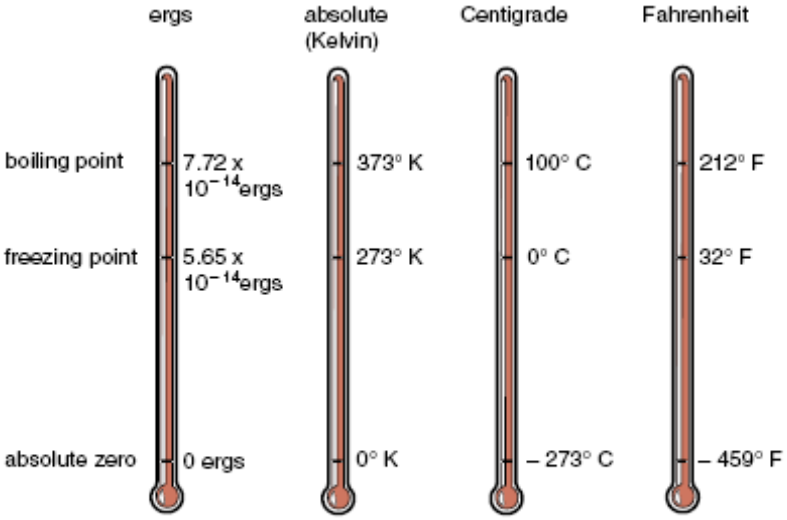


Figure 13b
Comparison of various temperature scales.

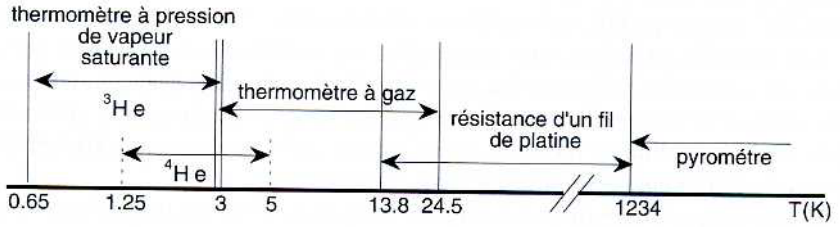
Une fois ce point fixe défini, il faut proposer une façon pratique de mesurer les températures commune à toute la communauté scientifique: c'est l'échelle internationale, définie par le Comité des Poids et Mesures. Elle doit à la fois préciser les températures de différents points fixes et la façon pratique de les mesurer.

L'échelle actuelle est l'échelle ITS 90. Elle définit un certain nombre de points fixes :

Point fixe	Température (K)	Point fixe	Température (K)
H_2 (T)	13,8033	In (F)	429,7485
Ne (T)	24,5561	Sn (F)	505,078
O_2 (T)	54,3584	Zn (F)	692,677
Ar (T)	83,8058	Al (F)	933,473
Hg (T)	234,3156	Ag (F)	1234,93
H_2O (T)	273.16	Au (F)	1337,33
Ga (F)	302,9146	Cu (F)	1357,77

TABLEAU B.1 : **Points de référence jalonnant l'échelle pratique de température ; (T) indique qu'il s'agit du point triple, (F) de la fusion mesurée à la pression normale (101 325 Pa)**

et indique comment définir la température entre ces points selon la plage de température :



- De 0.65 à 5K, on mesure la pression de vapeur saturante de l'hélium 4 qui suit :

$$T = \sum_{i=0}^{9} A_i \left[\frac{\ln(p) - B}{C} \right]^i$$

- Au dessus de 4.2K, on utilise des thermomètres à gaz d'hélium 4 où

$$T = a + bp + cp^2$$

- De 14K à 1234K, on utilise la mesure de résistance électrique du platine pur non contraint.
- Au delà de 1234K, on utilise un pyromètre optique qui mesure la densité spectrale d'énergie émise à une fréquence donnée par un corps, par rapport à la même densité émise par un corps de référence (argent ou or en fusion) en utilisant la loi de Planck du rayonnement du corps noir :

$$\frac{u(T,\nu)}{u_{ref}(T,\nu)} = \frac{\exp(h\nu / k_B T_{ref}) - 1}{\exp(h\nu / k_B T) - 1}$$

Une échelle provisoire définit actuellement la façon de mesurer les températures en dessous de 0.6K en utilisant la courbe de fusion de l'hélium 3 et les transitions superfluides, ce qui permet de descendre jusqu'à des températures de l'ordre de 1 mK.

Mais au départ, pour avoir permis de calibrer ces thermomètres universels, il a fallu trouver des façons "absolues" de définir la température et sa mesure. Il s'agit de thermomètres primaires, c'est à dire se basant sur une loi thermodynamique qui relie une de leur propriété à la température, ce qui permet en mesurant cette propriété de définir de façon absolue la température. A l'inverse, les thermomètres secondaires ont dû d'abord être calibrés à l'aide de thermomètres primaires avant d'être utilisables par la communauté.

Thermomètres primaires :

- Utilisant la loi des gaz parfaits : $pV = nk_BT$

On utilise en général de l'hélium 4 ou de l'azote. Il faut que le gaz soit suffisamment dilué et en faible interaction pour que la loi des gaz parfaits soit respectée (on peut s'assurer de la qualité de la mesure en diluant plus le gaz et en vérifiant qu'on trouve pareil).

- Utilisant la vitesse du son d'un gaz parfait : $v_s = \sqrt{\gamma k_B T / M}$ (on envoie une impulsion de son, et on mesure sa vitesse)

On utilise en général de l'hélium 4 ou 3, de 2 à 20K

- Utilisant la susceptibilité magnétique de Curie de spins $\chi = C / T$

Il faut que les spins soient sans interaction entre eux. La constante de Curie C est proportionnelle au nombre de spin et à leur aimantation au carré. On utilise des composés comme le CMN (cerous magnesium nitrate) si on regarde le spin des électrons (de 1 mK à 4K) ou bien des métaux (Cu, Tl, Pt) si on regarde le spin des noyaux (en dessous de 1mK). On peut la mesurer par RMN

- Utilisant le rayonnement du corps noir $u(T,\omega) \propto \dfrac{(\hbar\omega / k_B T_{ref})^3}{\exp(\hbar\omega / k_B T_{ref}) - 1}$ au delà de 1300 K
- Utilisant le bruit Johnson dû à la fluctuation thermique des électrons dans un métal, et correspondant au bruit de la tension aux bornes d'une resistance R de largeur de bande en fréquence Δf: $\langle V^2 \rangle = 4k_B TR\Delta f$

Thermomètres secondaires :

- tensions de thermocouples (400-1400 K)
- expansion thermique de liquides ou de gaz (200-400K)
- résistance électrique de métaux (14-700K), de semiconducteurs (0.05-77K)
- pression de vapeur saturante de gaz liquéfiés (0.3-5K)
- points fixes : transitions de phase

etc...

6. Les coefficients thermiques et thermoélastiques

Après s'être intéressés aux dérivées premières, on considère maintenant les dérivées secondes de l'équation fondamentale. Celles-ci là encore vont nous donner des grandeurs mesurables expérimentalement et l'on pourra souvent ensuite exprimer les propriétés du système en fonction de ces coefficients, parfois appelés susceptibilités.

- le coefficient de dilatation isobare $\alpha = \dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Ce coefficient indique comme, sous l'effet d'un changement de température δT, le volume varie : $\left(\dfrac{\delta V}{V}\right) = \alpha\delta T$. C'est la dilatation habituelle.

- le coefficient de dilatation isochore $\beta = \dfrac{1}{p}\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

Ce coefficient indique comme, sous l'effet d'un changement de température δT, la pression varie : $\left(\dfrac{\delta P}{p}\right) = \beta\delta T$

- le coefficient de compressibilité isotherme $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ parfois noté χ_T

Ce coefficient indique comme, sous l'effet d'un changement de pression δp, le volume varie : $\left(\frac{\delta V}{V}\right) = -\kappa\delta p$

- la capacité thermique (appelée aussi capacité calorifique ou chaleur spécifique) à pression constante $C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P$

Ce coefficient indique le flux de chaleur par mole à fournir au système pour augmenter sa température de 1K à pression constante. On observe que l'entropie lors d'un changement de température va varier selon

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} C_P dT = \int_{T_1}^{T_2} C_P \frac{dT}{T}$$

Si C_p est constante entre T_1 et T_2, la variation d'entropie s'écrit alors

$$S_2 - S_1 = C_P \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

La variation d'entropie est donc directement proportionnelle à C_p. Plus généralement, la connaissance de C_p permet de déduire comment l'entropie change lors d'un réchauffement ou d'un refroidissement. La capacité thermique est donc une mesure de la variation d'entropie d'un système. On sait la mesurer expérimentalement, on sait donc mesurer les variations d'entropie. Plus C est élevée, plus l'entropie variera sous l'effet d'un changement de température.

- la capacité thermique à volume constant

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V$$

On sait que $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V > 0$ et $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P > 0$ donc C_V et C_p sont des grandeurs positives. Autrement dit, tout gain thermique produit nécessairement une augmentation de température, à volume ou pression constante. On peut aussi exprimer C_V et C_p en fonction de U. En effet, ***pour une transformation à volume constant*** (transformation isochore) pour un système fermé, on peut écrire :

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

Pour une ***transformation à pression constante*** (monobare) liée à $C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P$, il faudra plutôt avoir recours à l'enthalpie car la relation $dU = TdS - PdV + \mu dN$ s'utilise difficilement dans ce cas. On verra plus loin que l'enthalpie H est mieux adaptée et s'écrit $dH = TdS + Vdp + \mu dN$ d'où

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T\frac{C_P}{T} = C_P$$

Cela montre également que l'énergie et l'enthalpie sont bien des fonctions croissantes de la température. On peut utiliser pour C_V et C_p indifféremment la définition impliquant l'entropie S ou les énergies U ou H.

On a donc :

$$dS = \frac{C_V(T,V)}{T}dT + ...dV + ...dN = \frac{C_P(T,V)}{T}dT + ...dp + ...dN$$

$$dS = \frac{C_V(T,V)}{T}dT + ...dV + ...dN = \frac{C_P(T,V)}{T}dT + ...dp + ...dN$$

$$dH = C_P dT + ...dp + ...dN$$

On définit également les capacités thermiques molaires, pour avoir des quantités indépendantes du volume du système considéré :

$$c_P = C_P / n \qquad \text{et} \qquad c_V = C_V / n$$

où n est le nombre de moles (on peut aussi définir des capacités thermiques massiques, donc ramenées par unité de masse, ou volumiques donc ramenées par unité de volume). Enfin, on définit le coefficient γ (coefficient d'atomicité) par :

$$\gamma = C_P / C_V$$

Exemples : pour un solide, la dilatation est très faible, et $\gamma = C_P / C_V \approx 1/1 \approx 1$

Pour le gaz parfait monoatomique, on verra plus loin que $\gamma = 5/3$ et pour un gaz diatomique, $\gamma = 7/5$

On peut exprimer toutes les autres dérivées secondes de façon analogue, et on peut montrer qu'elles seront toujours exprimables fonction de trois d'entre elles. Il existe également de nombreuses relations liant ces coefficients. Par exemple, puisqu'il y a une équation d'état liant p,V et T, on peut écrire par exemple que

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = (V\alpha)\left(\frac{1}{p\beta}\right)\left(-\frac{1}{\kappa_T V}\right)$$

d'où $\alpha = \kappa_T p\beta$

Complément technique : comment mesure-t-on une capacité thermique ?

Pour mesurer une capacité thermique d'un liquide, on peut par exemple chauffer une résistance avec un courant I, ce qui permet de connaître la puissance Joule transmise. On plonge cette résistance dans le liquide pendant un temps donné τ, et on mesure l'élévation correspondante de température. On en déduit finalement la capacité thermique par : $RI^2\tau = C_P(T_f - T_i)$

Pour un solide, le principe est le même: appliquer au solide une puissance thermique qui va, par un apport de chaleur, élever sa température, et mesurer cette élévation de température. Le solide n'est jamais parfaitement isolé de son environnement (mécaniquement et à cause du thermomètre par exemple). On caractérise son couplage avec l'environnement par une fuite thermique. En général, on veut travailler à fuite thermique faible. Une première méthode consiste à chauffer le solide en mesurant la puissance qu'on lui a apporté, donc la chaleur et mesurer simultanément sa température. Si le chauffage est appliqué pendant une impulsion, la température doit s'élever peu après l'impulsion puis se stabiliser et redescendre au point de départ, à condition que la fuite thermique soit faible. En mesurant cette élévation, on remonte à la capacité thermique. Une autre technique consiste à appliquer

continuement le chauffage, et observer la variation au cours du temps de la température : on applique $Q = RI^2 t$ d'où la température s'élève suivant

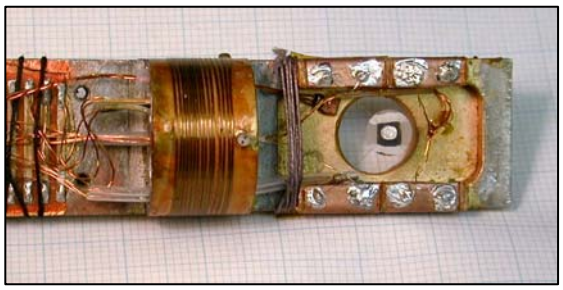
$$T - T_i = \frac{RI^2 t}{C_P}$$

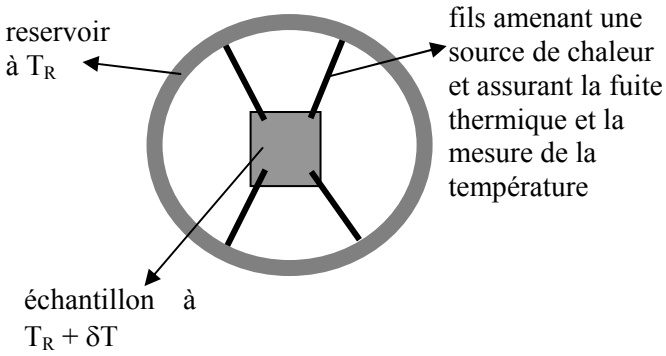
à cause de $\Delta H = Q = RI^2 t = C_P (T - T_i)$. Si on dérive par rapport au temps la mesure de l'élévation de température, on en déduit C_P via

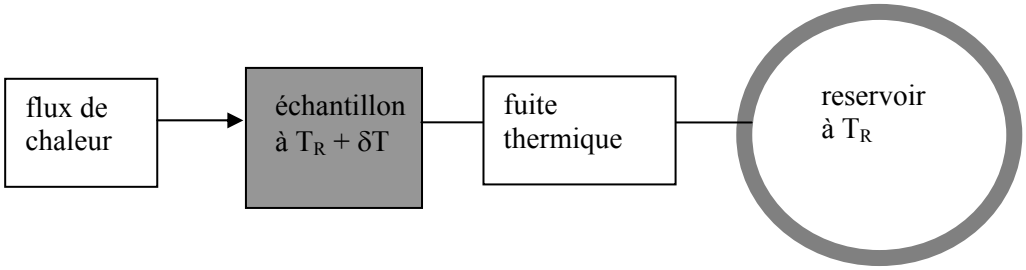
$$\frac{d(T - T_i)}{dt} = \frac{RI^2}{C_P}$$

On peut ainsi mesurer l'éventuelle variation en température de C_P. Une technique plus précise consiste à envoyer un flux de chaleur qui varie sinusoïdalement au cours du temps. Si la fuite thermique est suffisamment faible, et que la variation est assez lente, la température du solide va suivre cette variation à la même fréquence avec un éventuel déphasage. La température moyenne va alors s'élever d'une quantité proportionnelle à $1/C_P$. On gagne en sensibilité dans ce type de mesure (dite de détection synchrone) car on ne mesure ici que la partie de la température qui oscille à la bonne fréquence, donc on n'est sensible à aucune autre source d'élévation de la température ou de bruit. Mais la mesure est plus longue.

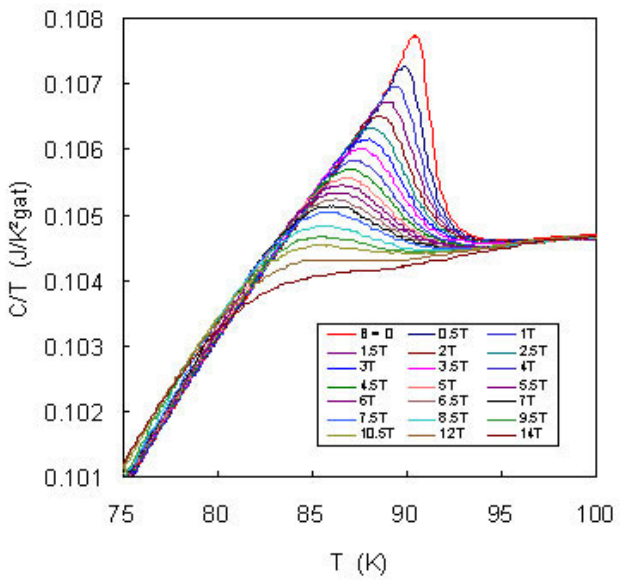
De façon générale, dans ces mesures, il faut que le solide mesuré ait le temps de "suivre" l'élévation de température qu'on lui impose. Qu'il s'agisse d'impulsions, d'oscillations, ou d'un chauffage continu, les temps de réponse thermiques, c'est à dire le temps que met le solide pour se thermaliser, est au moins de l'ordre de la seconde. Il ne faut donc pas faire ces mesures trop vite.







montage typique pour mesurer une capacité thermique dans un solide



mesure par de la capacité thermique dans un supraconducteur en fonction de la température T pour différents champs magnétiques.

Dans les gaz :

On peut chauffer les parois du récipient qui contient le gaz. Si l'enceinte est close, le volume est alors constant et le gaz va s'échauffer d'où on mesure C_V en mesurant la variation de la température. Si l'enceinte est libre (une paroi est un piston libre), c'est cette fois la pression qui sera constante, et on mesure alors via la variation de la température C_P.

7. Equations d'Euler et de Gibbs-Duhem

On peut obtenir d'autres relations utiles entre paramètres U, S, V, N, T... En effet, la relation fondamentale a la propriété suivante par extensivité des paramètres:

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$$

On différentie par rapport à λ :

$$U(S,V,N) = \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial \lambda}$$

$$\begin{aligned} U(S,V,N) &= \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial \lambda} \\ &= \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda S)}\frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda V)}\frac{\partial(\lambda V)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda N)}\frac{\partial(\lambda N)}{\partial \lambda} \\ &= \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda S)} S + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda V)} V + \frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)}{\partial(\lambda N)} N \end{aligned}$$

Or cela doit être vrai pour tout λ donc pour λ=1 d'où

$$\frac{\partial U(S,V,N)}{\partial S}S+\frac{\partial U(S,V,N)}{\partial V}V+\frac{\partial U(S,V,N)}{\partial N}N=U(S,V,N)$$

d'où l'*équation d'Euler* **:**

$TS-pV+\mu N=U$	**Equation d'Euler**

On peut alors en tirer une autre équation dite de *Gibbs-Duhem* en différentiant Euler

$$TdS+SdT-pdV-Vdp+\mu dN+Nd\mu=dU=TdS-pdV+\mu dN$$

d'où

$SdT-Vdp+Nd\mu=0$	**Equation de Gibbs-Duhem**

Si on sait comment varient T et p, on en déduit comment varie μ. Il existe une autre forme de cette relation :

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right)+Vd\left(\frac{p}{T}\right)-Nd\left(\frac{\mu}{T}\right)=0$$

(en la développant et en y remettant Euler et Gibbs Duhem, on peut la vérifier facilement).

C. Résumé des équations et stratégies

L'équation fondamentale : L'équation fondamentale U=U(S,V,N) contient toutes les informations thermodynamiques sur le système. De façon équivalente, il existe une équation fondamentale là encore donnant l'entropie S=S(U,V,N).

Les équations d'état : Connaissant l'équation fondamentale, on définit T, p, μ,... à partir des dérivées partielles de U ou S. Celles-ci suivront à leur tour des équations d'état T=T(S,V,N), p=p(S,V,N) et μ=μ(S ,V,N). Mais chacune de ces équations d'état contient moins d'information que l'équation pour U**.** En effet, une équation du type U=U(T,V,N) ne contient pas toutes les informations, car on a T au lieu de S, et T étant une dérivée partielle de S, on perd de l'information. Par exemple, l'équation d'état $pV=nRT$ d'un gaz parfait ne suffit pas pour calculer l'entropie S(U,V,N) (voir le chapitre sur le gaz parfait).

Gibbs-Duhem et Euler : Si on connaît deux de ces équations d'état, on en déduit la troisième via Gibbs-Duhem. Si on les connaît toutes les trois, en utilisant les relations d'Euler qui lient U, T,S, etc, on peut retrouver l'équation pour U, ou bien en utilisant $dU=TdS-pdV+\mu dN$.

Souvent, les problèmes de thermodynamique reviennent à aller d'une fonction d'état (S, U, …) vers des paramètres mesurables (capacités thermiques, coefficients divers), ou l'inverse, ou encore trouver des relations entre coefficients mesurables et variables d'état.

Pour cela, les techniques suivantes sont utiles:

- exprimer la différentielle de la fonction d'état fonction de certaines variables bien choisies:

$$df=\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx+\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

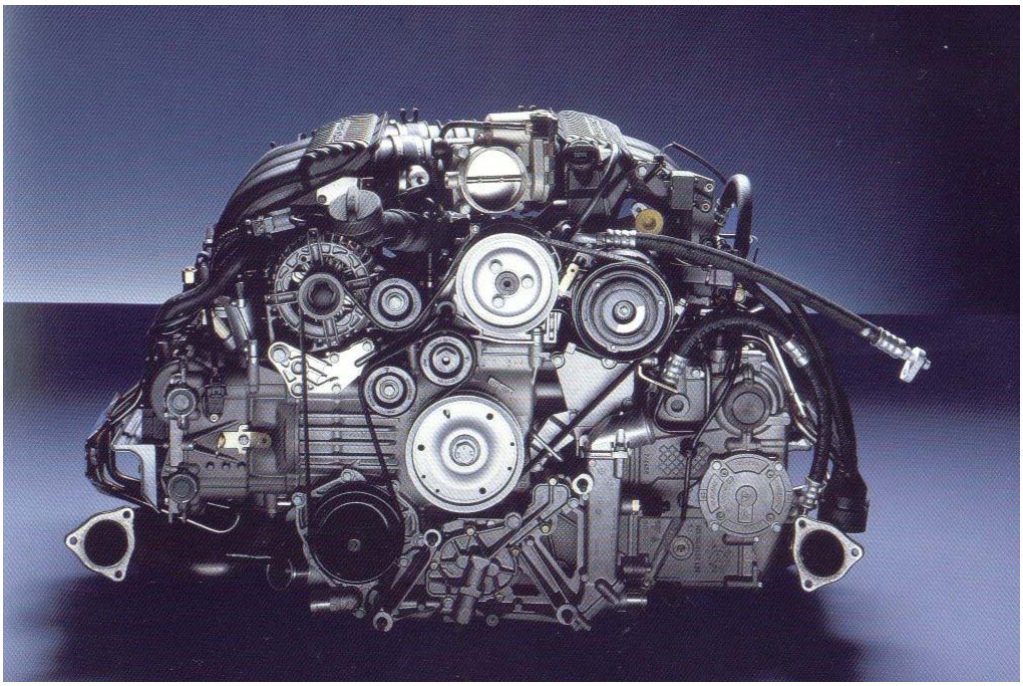
- transformer si besoin les dérivées partielles dans d'autres plus pratiques via les équations de Maxwell qu'on va voir plus loin

- utiliser si besoin les différentielles inverses : $\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}$
- étendre ou simplifier si besoin différentes combinaisons de dérivées partielles en en utilisant : $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$

- Identifier parmi les dérivées partielles les capacités thermiques et les coefficients ou susceptibilités : $\frac{C_V}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ ou $\frac{C_P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$

$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ ou $\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ ou $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

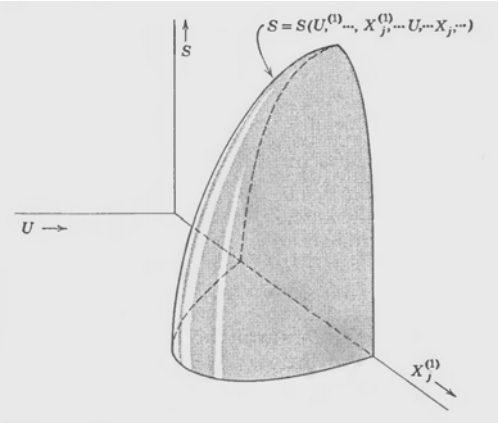
III. Transformations et machines thermiques



La thermodynamique consiste pour l'essentiel à déterminer la façon dont un système se transforme entre deux états d'équilibre, sous l'effet d'une contrainte extérieure ou de la modification d'une contrainte interne. Nous allons d'abord spécifier ce que sont des transformations réversibles, irréversibles ou quasistatiques, puis nous déterminerons le comportement de systèmes simples lors de certaines transformations typiques. Cela nous permettra alors d'introduire la notion de cycle et de machine thermique.

A. Réversibilité et processus quasistatiques

Il y a souvent confusion entre un processus réversible et un processus quasi statique Il y a plusieurs façons de définir un processus quasi statique L'une d'entre elle consiste à dire "un processus qu'on fait évoluer de façon suffisamment lente". Une façon plus rigoureuse et mathématique de définir un processus quasi statique et un processus réversible consiste à représenter l'entropie d'un système en fonction des variables extensives U, V, N,... c'est à dire à représenter l'équation fondamentale S(U,V,N..). Le second principe impose que $(\partial S / \partial U)_{V,N,...} = \frac{1}{T} > 0$ et qu'on peut définir U fonction de S,V,N... de façon unique. Cela contraint la forme de l'hypersurface. On représente donc cette hypersurface fonction de U et de toutes les autres variables (pour un système composé de deux sous-systèmes par exemple, les variables seront U_1, V_1, N_1, U_2, V_2, N_2 ou encore U, V, N, U_1, V_1, N_1 ce qui permet de faire apparaître U explicitement). L'entropie S est donc une hypersurface tracée en fonction des variables U, et de toutes les autres de la forme ci-contre.



Chaque point de cette hypersurface est un état d'équilibre du système total. Une courbe tracée sur cette hypersurface décrit alors le passage d'un état initial à un état final tous deux états d'équilibre. A cause du second principe de la thermodynamique, l'entropie ne peut qu'augmenter lors de ce parcours. La transformation décrite par une telle courbe qui s'appuie à tout moment sur l'hypersurface est dite quasi statique Dans cette définition d'une transformation quasi statique, chaque état intermédiaire lors de cette transition est également un état d'équilibre. *Un* ***processus quasi statique*** *est donc une succession d'états d'équilibres.*

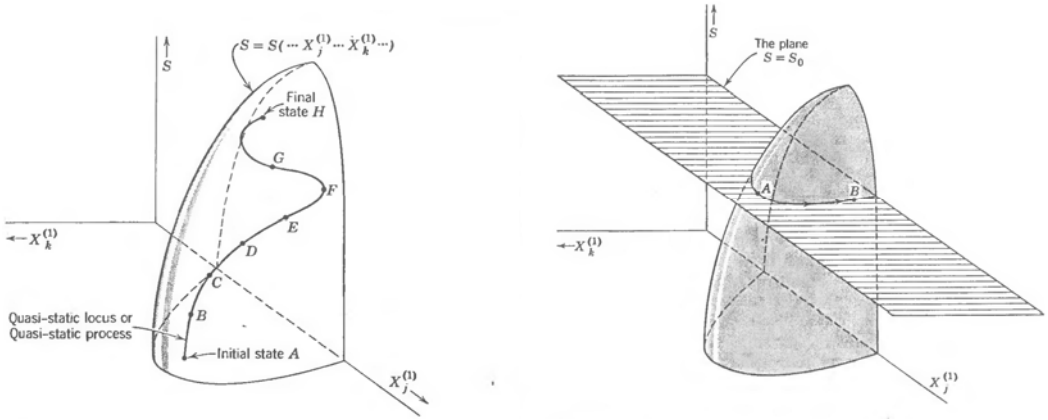
Autrement dit, en supposant les points A,B,C... suffisamment rapprochés, on approxime cette évolution par un processus qui peut être considéré à tout moment comme étant en équilibre thermodynamique. L'intérêt de cette approximation est qu'on peut maintenant à tout moment supposer que le travail mécanique s'identifie à -pdV et le transfert de chaleur à TS.

Dans la réalité, ce processus ne peut pas exister : en effet, pour passer de A à B, on modifie une contrainte dans le système, et il y a nécessairement passage par un état hors équilibre lors duquel le système répond à cette modification. Supposons que le système mette un temps τ pour répondre à cette modification, via un processus hors équilibre. On pourra approximer le processus par une transformation quasi statique si le temps typique de la transformation subie le long du parcours ABC... est bien plus lent que τ. Car dans ce cas, le système a à tout moment le temps de s'ajuster aux nouvelles contraintes et passe ainsi par une succession d'états d'équilibre.

Attention, dans certains processus, on croit avoir à faire à du quasi statique mais ce n'est pas le cas. Par exemple, lorsqu'on applique un champ magnétique sur un matériau ferromagnétique pour décrire un cycle d'hystérésis, ce n'est pas un processus quasi statique même si on applique le champ "lentement", car il s'agit d'une thermodynamique hors équilibre (d'où l'irréversibilité). Au contraire, la même expérience sur un système paramagnétique est bien quasi statique

On peut par exemple montrer que si on enferme de l'air dans un cylindre de quelques centimetres, et qu'on tire sur un piston, le processus ne peut être considéré comme quasistatique que si le temps mis par le gaz pour homogénéiser sa densité dans le cylindre est plus long que le temps mis par le piston pour se mouvoir. Cela correspond ici à une vitesse limite pour le piston de l'ordre du m/sec.

Le second principe impose que l'entropie de B est toujours égale ou supérieure à celle de A. Deux possibilités pour une transformation quasi statique : si il y a augmentation d'entropie lors du parcours suivi, comme c'est le cas sur la figure de gauche, alors le processus est irréversible, au sens où on ne peut pas parcourir le parcours en sens inverse. **Mais si l'entropie ne varie pas lors de la transformation, le processus est alors réversible** (figure de droite). Il peut en effet être décrit en sens inverse sans violer le second principe. C'est la vision "pratique" de la réversibilité : une transformation est réversible si la transformation obtenue par renversement du temps est observable expérimentalement.



processus quasi statique irréversible (gauche) ou réversible (droite)

Pour résumer :

Un processus quasi statique permet de supposer qu'il y a à tout moment équilibre thermodynamique, mais cela n'exclue pas un gain d'entropie. Dans ce cas, le processus est à la fois quasi statique et non réversible. Par contre si il n'y a pas de gain d'entropie, le processus est réversible. Tout processus réversible est donc quasi statique mais pas l'inverse.

D'un point de vue pratique, tout processus qui va dissiper sera irréversible (via un frottement, un échauffement, ou autre). D'où une analogie mécanique : imaginons qu'on chercher à faire descendre une masse m dans un champ de pesanteur suffisamment lentement pour qu'elle n'acquière pas d'énergie cinétique et qu'on puisse calculer à chaque instant son énergie totale, c'est à dire son énergie potentielle mgz.

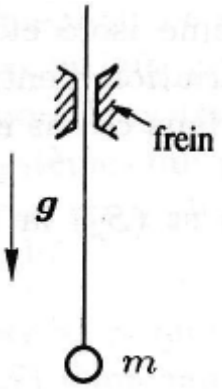


Fig. 4.3

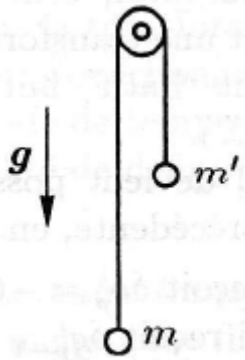


Fig. 4.4

Lors du processus de gauche avec le frein, on a l'équivalent d'une transformation quasi statique irréversible (l'énergie est ici l'entropie à un signe près : elle diminue de façon irréversible). Au contraire, lors du processus de droite avec poulie et contrepoids,on peut faire parcourir à la masse m le chemin dans les deux sens : il y a analogie avec un processus quasi statique et réversible. L'énergie totale est bien dans ce cas constante et ne varie pas au cours du mouvement des masses. La poulie et le contrepoids jouent le rôle d'un thermostat.

Le travail et la chaleur lors d'un processus quasi statique

Lors d'un processus quasi statique (et donc à fortiori pour tout processus réversible), le travail peut s'exprimer sous la forme :

$$\delta W = YdX$$

où X et Y sont spécifiques du cas considéré. Cette expression permet d'intégrer le travail pendant une transformation, ce qu'on n'aurait pas pu faire dans un processus irréversible. Par exemple, si $\delta W = -pdV$, alors pour une transformation d'un volume V_1 à un volume V_2,

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} pdV$$

Autrement dit, même si δW n'est pas une différentielle exacte, le travail effectué peut être obtenu par intégration le long d'un chemin donné, ici dans le plan p,V.

Si on considère seulement le travail de type $\delta W = -pdV$, alors par le premier principe, $dU = \delta W + \delta Q = -pdV + TdS$ d'où $\delta Q = TdS$ **:**

Pour une transformation quasi statique, un flux de chaleur est associé à une simple augmentation d'entropie : $\delta Q = TdS$

Si on considère la transformation d'un système mis en contact avec un système dans lequel un travail peut être transféré, et un autre qui peut transmettre un flux de chaleur, alors parmi toutes les transformations possibles entre un état initial et final donnés, c'est la transformation réversible qui produira le travail maximum. Et toutes les transformations réversibles possibles donneront la même quantité de travail maximum.

1. Paradoxes et questions philosophiques liés à l'entropie et l'irréversibilité

La flèche du temps

D'où vient le sens du temps et l'irrévesibilité en thermodynamique ? De ce qu'on ne peut pas créer une situation ordonnée facilement à partir d'une situation désordonnée : c'est cela qu'explique le second principe et qui fait la flèche du temps.

L'irréversibilité est très paradoxale, car l'essentiel des lois physiques qui gouvernent la nature, par exemple les lois de la mécanique, sont réversibles. Comment l'irréversibilité est-elle alors possible si les processus sont régis à l'échelle microscopique par des lois réversibles ? On le comprend qualitativement dans l'exemple du glaçon qui fond dans un verre d'eau: celui-ci est cristallin, donc possède un ordre interne, qu'il perd quand il fond, le liquide étant désordonné. Le retour à la situation ordonnée n'est plus possible : l'irréversibilité vient donc de la tendance qu'a un système formé d'un grand nombre de particules d'évoluer de l'ordre vers le désordre et non l'inverse. Cependant, il existe pleins d'exemples où des systèmes deviennent plus ordonnés, par exemple l'eau qui se gèle en glace cristalline justement. Mais L'idée que tout processus est irréversible s'applique à un système isolé. Dans le cas de l'eau qui gèle, il faut tenir compte aussi du système qui permet le refroidissement, par exemple un congélateur, et le second principe s'applique à l'ensemble des deux. Le frigidaire gagnera au moins en entropie ce qu'on perd au moment où l'eau se gèle.

C'est troublant car plusieurs propriétés de ce cours se basent sur la réversibilité des processus microscopiques. C'est par exemple le cas des relations d'Onsager (voir plus loin). C'est logique car les chocs entre molécules sont bien gouvernés par des lois mécaniques réversibles. Mais d'où vient alors l'irréversibilité macroscopique et le second principe, c'est à dire la flèche du temps ? Si on considère un état de basse entropie puis une transformation vers un état de plus haute entropie, l'irréversibilité vient de deux facteurs à la fois (Balian):

- notre inaptitude à préciser exactement quelle est la configuration microscopique du système
- l'extrême complexité de l'évolution du système, conséquence du grand nombre de particules qui le composent.

L'information que nous avions sur un système ne peut donc que diminuer si il est transformé, d'où l'augmentation d'entropie (puisqu'entropie et manque d'information sont identiques) et l'irréversibilité. C'est donc la nécessité de décrire le phénomène de façon statistique et non pas exacte, donc de manquer d'information, qui fait que toute transformation est irréversible. Ce point de vue est très antropocentrique.

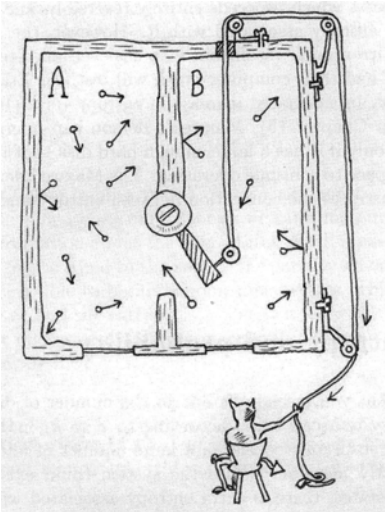
Cependant, tout n'est pas résolu, car on ne comprend toujours pas pourquoi, *pendant* la transformation elle-même où seuls des processus microscopiques réversibles sont en jeu, l'entropie augmente alors qu'au cours de chacun de ces processus, elle est constante. Une des explications souligne que l'apparition de la flèche du temps est liée à la préparation de l'état initial. Quand on prépare un système dans un état particulier et qu'on le laisse évoluer, puis qu'on observe un processus irréversible, c'est parceque l'on a réussi à préparer au départ le système dans un état d'entropie faible. Cela n'a été possible qu'en produisant de l'entropie ailleurs, comme par exemple lorsqu'on prépare une détente de Joule en concentrant le gaz dans un compartiment. Le pompage préalable pour parvenir à cette situation a produit de l'entropie même si on n'en tient plus compte ensuite.

Au départ, le big bang a préparé l'univers dans un état très hors équilibre et donc de très basse entropie. La flèche du temps vient alors du second principe qui veut une évolution vers une plus grande entropie. D'autres explications se basent sur des lois microscopiques qui seraient vraiment irréversibles (gravité quantique ???). On sait en effet qu'on peut parfois avoir violation de cette parité par renversement du temps pour certaines lois, comme celles influencées par les interactions faibles en physique des particules (la violation Charge-Parité observée dans la décroissance d'un meson k découverte par Cronin et Fitch, Nobel 1980) .

Le démon de Maxwell

Le paradoxe du démon et sa résolution sont là aussi reliées à la compréhension de l'entropie via la théorie de l'information.
Texte extrait de Concepts in Thermal Physics (Blundell, Oxford) :

In 1867, James Clerk Maxwell came up with an intriguing puzzle via a thought experiment. This has turned out to be much more illuminating and hard to solve than he might ever have imagined. The thought experiment can be stated as follows: imagine performing a Joule expansion on a gas. A gas is initially in one chamber, which is connected via a closed tap to a second chamber containing only a vacuum (see Fig. 14.4). The tap is opened and the gas in the first chamber expands to fill both chambers. Equilibrium is established and the pressure in each chamber is now half of what it was in the first chamber at the start. The Joule expansion is formally irreversible as there is no way to get the gas back into the initial chamber without doing work. Or is there? Maxwell imagined that the tap was operated by a microscopic intelligent creature, now called **Maxwell's demon**, who was able to watch the individual molecules bouncing around close to the tap (see Fig. 14.8). If the demon sees a gas molecule heading from the second chamber back into the first, it quickly opens the tap and then shuts it straight away, just letting the molecule through. If it spots a gas molecule heading from the first chamber back into the second chamber, it keeps the tap closed. The demon does no work[5] and yet it can make sure that the gas molecules in the second chamber all go back into the first chamber. Thus it creates a pressure difference between the two chambers where none existed before the demon started its mischief.



Now, a similar demon could be employed to make hot molecules go the wrong way (i.e. so that heat flows the wrong way, from cold to hot – this in fact was Maxwell's original implementation of the demon), or even to sort out molecules of different types (and thus subvert the 'entropy of mixing', see Section 14.6). It looks as if the demon could therefore cause entropy to decrease in a system with no consequent increase in entropy anywhere else. In short, Maxwell's demon appears to make a mockery out of the second law of thermodynamics. How on earth does it get away with it?

Many very good minds have addressed this problem. One early idea was that the demon needs to make measurements of where all the gas molecules are, and to do this would need to shine light on the molecules: thus the process of observation of the molecules might be thought to rescue us from Maxwell's demon. However, this idea turned out not to be correct as it was found to be possible, even in principle, to detect a molecule with arbitrarily little work and dissipation. Remarkably, it turns out that because a demon needs to have a memory to operate (so that it can remember where it has observed a molecule and any other results of its measurement process), this act of storing *information* (actually it is the act of erasing information, as we will discuss below) is associated with an increase of entropy, and this increase cancels out any decrease in entropy that the demon might be able to effect in the system. This connection between information and entropy is an extremely important insight and will be explored in Chapter 15.

The demon is in fact a type of computational device that processes and stores information about the world. It is possible to design a computational process which proceeds entirely reversibly, and therefore has no increase in entropy associated with it. However, the act of erasing information is irreversible (as anyone who has ever failed to backup their data and then had their computer crash will testify). Erasing information always has an associated increase in entropy (of $k_B \ln 2$ per bit, as we shall see in Chapter 15); Maxwell's demon can operate reversibly therefore, but only if it has a large enough hard disk that it doesn't ever need to clear space to continue operating. The Maxwell demon therefore beautifully illustrates the connection between entropy and information.

MAIS : Gordon's seminal contribution was to reduce the Maxwell demon to mere chemicals, specifically to replace the demon's sentience and intelligence with linked chemical reactions that serve as algorithms, and to substitute trapdoors, pawls, and pistons with functional membranes and

structured molecules. Biomembranes can be likened to molecular machines; they recognize molecules, selectively bind and transport them, modify their own structure in response to their environment. In essence, they can execute all the necessary functions of a Maxwell demon. What is unclear — and the fundamental question that Gordon raises — is whether biomembranes can accomplish these tasks solely using ambient heat, rather than standard free energy sources like ATP *(Challenges to the Second Law of Thermodynamics Theory and Experiment, Vladislav Čápek and Daniel P. Sheehan , Springer Verlag).*

La mort thermique de l'Univers

Helmolt propose en 1854 le paradoxe suivant : l'Univers est un système isolé. Le second principe doit donc conduire à son uniformisation, c'est à dire la disparition des étoiles, galaxies, etc... donc à la mort de l'Univers, contrairement aux modèles astrophysiques d'extension de l'univers. Ce paradoxe est résolu si on prend en compte l'interaction gravitationnelle et dans ce cas, la formation des étoiles et galaxies conduit à une diminution d'entropie donc le bilan global est positif et le 2nd principe n'implique pas cette uniformisation.

B. Quelques transformations typiques

Il existe différents types de transformations qui conservent ou non différentes quantités. On va considérer comme exemples des transformations pour un gaz parfait monoatomique, caractérisé par les lois suivantes:

$$pV = nRT \qquad U = \frac{3}{2}nRT$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \qquad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad \gamma = C_P / C_V \qquad C_P - C_V = nR$$

$$dU = C_V dT$$

1. Détente isotherme d'un gaz parfait

Supposons qu'un gaz parfait subisse un transformation isotherme réversible, c'est-à-dire à température constante. Or ici, U ne dépend que de T car $U = \frac{3}{2}nRT$ donc au cours de la transformation, $\Delta U = 0$. D'où d'après le premier principe $\delta W = -\delta Q$. La transformation étant réversible, on peut utiliser $\delta W = -pdV$ d'où

$$\Delta Q = \int \delta Q = -\int \delta W = +\int pdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Lors d'une détente, $V_2 > V_1$ donc $\Delta Q > 0$: il y a de la chaleur absorbée par le gaz.

2. Détente adiabatique d'un gaz parfait

Supposons qu'un gaz parfait subisse un transformation adiabatique réversible, c'est-à-dire à sans échange de chaleur (les parois isolent ici thermiquement le gaz) : $\delta Q=0$. D'où cette fois

$$dU = \delta W = -pdV = -\frac{nRT}{V}dV$$

On chercher cette fois une loi liant p et V dans cette transformation. On va utiliser le fait que $dU = C_V dT$ d'où

$$C_V dT = -\frac{nRT}{V}dV$$

$$C_V \frac{dT}{T} = -nR\frac{dV}{V}$$

$$\frac{C_V}{nR}\ln\frac{T_2}{T_1} = -\ln\frac{V_2}{V_1}$$

Une façon plus utile d'écrire cette relation consiste à exprimer C_V / nR via

$$\gamma = C_P / C_V = (C_V + nR)/C_V = 1 + nR/C_V \text{ d'où}$$

$$\frac{1}{\gamma - 1}\ln\frac{T_2}{T_1} = -\ln\frac{V_2}{V_1} \quad \text{ou encore } \ln\frac{T_2}{T_1} = (1-\gamma)\ln\frac{V_2}{V_1}$$

$$T = V^{(1-\gamma)} * cste$$

$TV^{(\gamma-1)} = cste$ ce qui équivaut, en utilisant pV~T, à

$$pV^{\gamma} = cste$$

La différence entre une détente isotherme et adiabatique est représentée ci-dessus sur un diagramme de Clapeyron : dans la détente adiabatique, le gaz se refroidit et la pression chute plus vite que dans une détente isotherme.

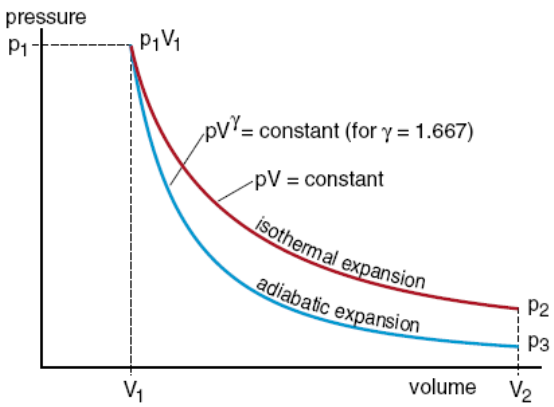


TABLE 3.1: Propriétés générales des transformations finies

Système	Transformation	ΔU	ΔS	Q	W	$\mathrm{d}U$	$\mathrm{d}S$	δQ	δW
isolé	réversible (isentropique)	0	0	0	0	0	0	0	0
	irréversible	0	>0	0	0	non définis			
thermiquement isolé	adiabatique réversible (isentropique)	W	0	0	qq	δW	0	0	qq
	adiabatique irréversible	W	>0	0	qq	non définis			
non thermiquement isolé	réversible (non adiabatique)	$W+Q$	$\int_i^f \frac{\delta Q}{T}$	$\int_i^f T\mathrm{d}S$	qq	$\delta W + \delta Q$	$\frac{\delta Q}{T}$	$T\mathrm{d}S$	qq
	isotherme		même signe Q/T	$T\Delta S$					
	irréversible (non adiabatique)	$W+Q$	qq	$\neq 0$	qq	non définis			
	monotherme		$>Q/T$	$<T\Delta S$					
	réversible cyclique	0	0	$\neq 0$ avec $W+Q=0$		$\delta W + \delta Q$	$\frac{\delta Q}{T}$	$T\mathrm{d}S$	qq
	irréversible cyclique	0	0			non définis			
gaz parfait (section 4.2.4)	réversible isotherme	0	$\frac{Q}{T}$	$\neq 0$ avec $W+Q=0$		0	$\frac{\delta Q}{T}$	$\delta W + \delta Q = 0$	
	irréversible telle que $T_f = T_i$	0	$\neq 0$			non définis			

- qq : quelconque c'est-à-dire >0, <0 ou $=0$ suivant la nature de la transformation
- non définis : les quantités infinitésimales ne sont pas définies pour les transformations finies irréversibles (voir le tableau 2.24 page 36)
- transformation irréversible monotherme : T est la température de la source
- lorsque le travail reçu se traduit par une variation de volume :
  - $W = -\int_i^f P_{\text{ext}}\mathrm{d}V$
  - si le travail est reçu de façon réversible, $P_{\text{ext}} = P$
  - le travail a toujours le signe de $-\Delta V$

extrait de G. Gonczi, Comprendre la thermodynamique, Ellipses

C. Les Machines thermiques

On a vu qu'un système thermodynamique peut subir des transferts de chaleur ou de travail. On aimerait ici utiliser des sources de chaleur pour produire un travail, donc une puissance motrice.

Terminologie *:* un système effectue une transformation cyclique (ou **cycle**) lorsqu'il revient après contacts et échanges avec le milieu extérieur dans un état final identique à son état initial. Si le cycle peut se reproduire indéfiniment, on appelle alors le système machine. Si la machine ne reçoit de l'extérieur que de la chaleur ou du travail mécanique, elle est appelée **machine thermique** (exemple : réfrigérateur). Si au contraire elle fournit un travail, c'est un **moteur thermique** (exemple : moteur de voiture ou centrale électrique). On appellera « **monotherme** » un moteur en contact avec une source de chaleur unique, et « **ditherme** » celui en contact avec deux sources de chaleur.

Choix des signes : on se donne comme convention que tout ce qui coûte au système est négatif, et que tout ce qui lui rapporte est positif. Donc si le système fournit un travail, il est compté négativement, si il reçoit de la chaleur, elle est comptée positivement, etc.

Lors d'un cycle, le premier principe impose, pour la chaleur Q et le travail W reçus au cours d'un cycle, que :

$$\Delta U = 0 = W + Q$$

Si la machine reçoit du travail (W>0), elle donne donc de la chaleur (Q<0) et inversement. Il ne peut pas y avoir de mouvement perpétuel de première espèce : il n'existe pas de machine qui pourrait délivrer un travail ou de la chaleur sans qu'on l'alimente par ailleurs en quantité au moins égale. Le second principe impose au cours d'un cycle que :

$$\Delta S = 0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

Rappel de l'énoncé de Clausius du second principe, conséquence de ceux-ci pour un cycle et déjà démontré dans le chapitre sur l'entropie: il n'existe pas de processus dont le seul effet est de transférer de la chaleur d'un corps froid vers un corps chaud.

Rappel de l'énoncé de Kelvin : Une transformation dont le seul résultat est de transformer en travail de la chaleur prise à une source de chaleur unique de température constante est impossible. Avec nos nouvelles appellations, on peut le reformuler par : il n'existe pas de moteur thermique monotherme.

Un moteur thermique qui produirait du travail à partir d'une source de chaleur unique pourrait provoquer un « mouvement perpétuel de seconde espèce ». Le second principe et sa version « Kelvin » montre que c'est impossible. Pour faire un moteur qui, à partir de sources de chaleur, produise du travail, il faut avoir recours au moins à *deux* sources de chaleur. Etudions donc quelques moteurs dithermes. Mais avant cela, rappelons les représentations possibles pour un cycle :

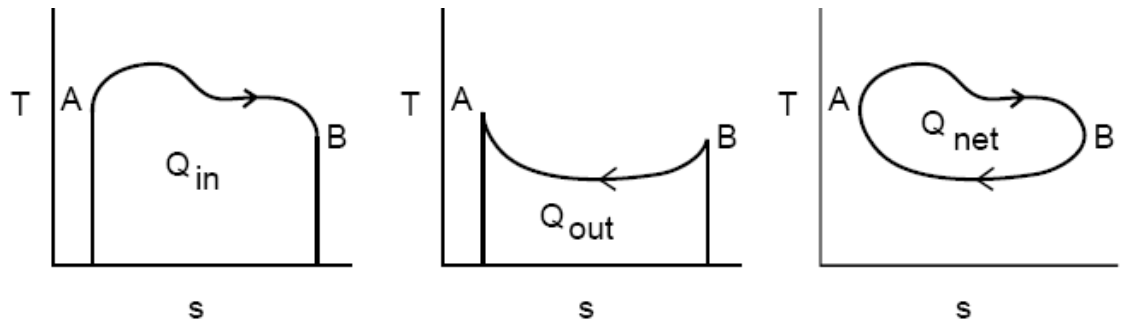
1. Les représentations

Représentation dans un diagramme entropique T-S

Si le cycle est réversible, alors $\delta Q = TdS$, et l'aire sous la courbe représente la chaleur transférée entre les deux points considérés :

$$Q_{12} = \int_1^2 TdS$$

Lors d'un cycle, donc pour une courbe fermée, l'aire enfermée dans la courbe sera la chaleur totale transférée lors du cycle. De plus, puisque par conservation de l'énergie au cours du cycle, ΔU=0, le travail fourni par le cycle est également égal à l'aire enfermée (seulement si le cycle est réversible).



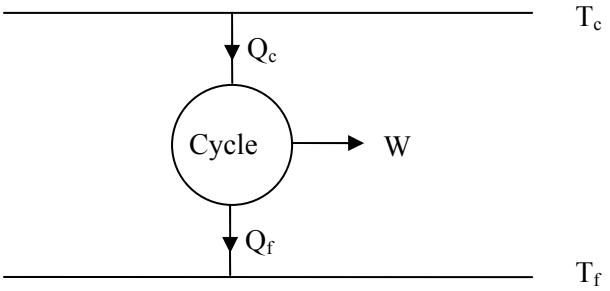
Représentation dans un diagramme de Clapeyron p-V

Si le travail mécanique s'écrit juste $\delta W = -pdV$, le travail reçu ou fourni par un cycle sera l'aire enfermée par le cycle, qu'il soit réversible ou pas, car

$$W_{12} = -\int_1^2 pdV$$

Représentation schématique

On peut représenter une machine ditherme suivant de la façon suivante (dans cet exemple, la machine fournit un travail, reçoit de la chaleur d'une source chaude à T_c et donne de la chaleur à une source froide à T_f) :



2. Cycle de Carnot

Quelle est la façon la plus efficace de faire pour un cycle ditherme, c'est à dire disposant de deux réservoirs thermiques à deux températures données ? La réponse est donnée par le cycle de Carnot, une sorte de recette parfaite pour un moteur ditherme. Comprendre ce cycle et en quoi il est parfait nous permettra de mieux comprendre ce qu'est l'entropie, ce qu'est l'irréversibilité, et comment mesurer une température. Il constituera également un premier modèle pour les machines thermiques qui suivent.

La stratégie suivie par Carnot consiste à utiliser une source froide et une source chaude, et essayer de produire du travail grâce à la différence de température. Comment procéder ? Considérons un système thermodynamique, par exemple un gaz, enfermé dans un cylindre dont on peut pousser une des parois grâce à un piston mobile. On va chauffer ce gaz, ce qui poussera le piston, d'où on récupèrera du travail, puis refroidir le gaz et recommencer. Mais dans ce processus, il faut à tout prix *éviter de mettre en contact deux sources froide et chaude*. En effet, on a vu que dans ce cas, il y a un transfert de chaleur du corps chaud vers le corps froid, mais pas de travail fourni.

D'où la proposition de Carnot :

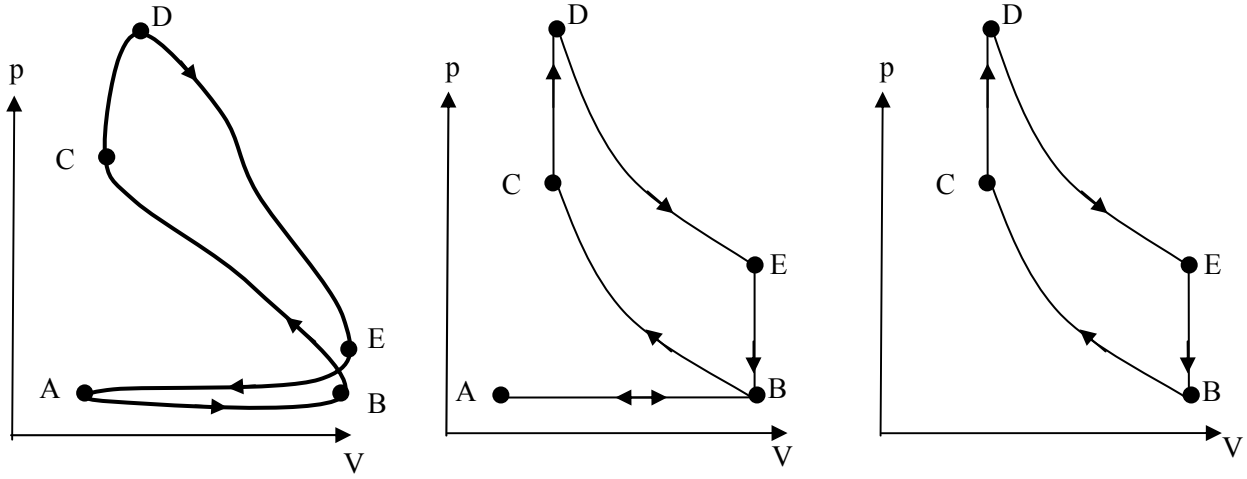
1. Prendre le gaz et le mettre en contact avec la source froide en laissant le piston libre jusqu'à ce que le gaz atteigne la température T_{Froid}: le volume du gaz va s'ajuster librement en se comprimant (isotherme) (V ↓, S ↓, p libre, T fixe. CD)

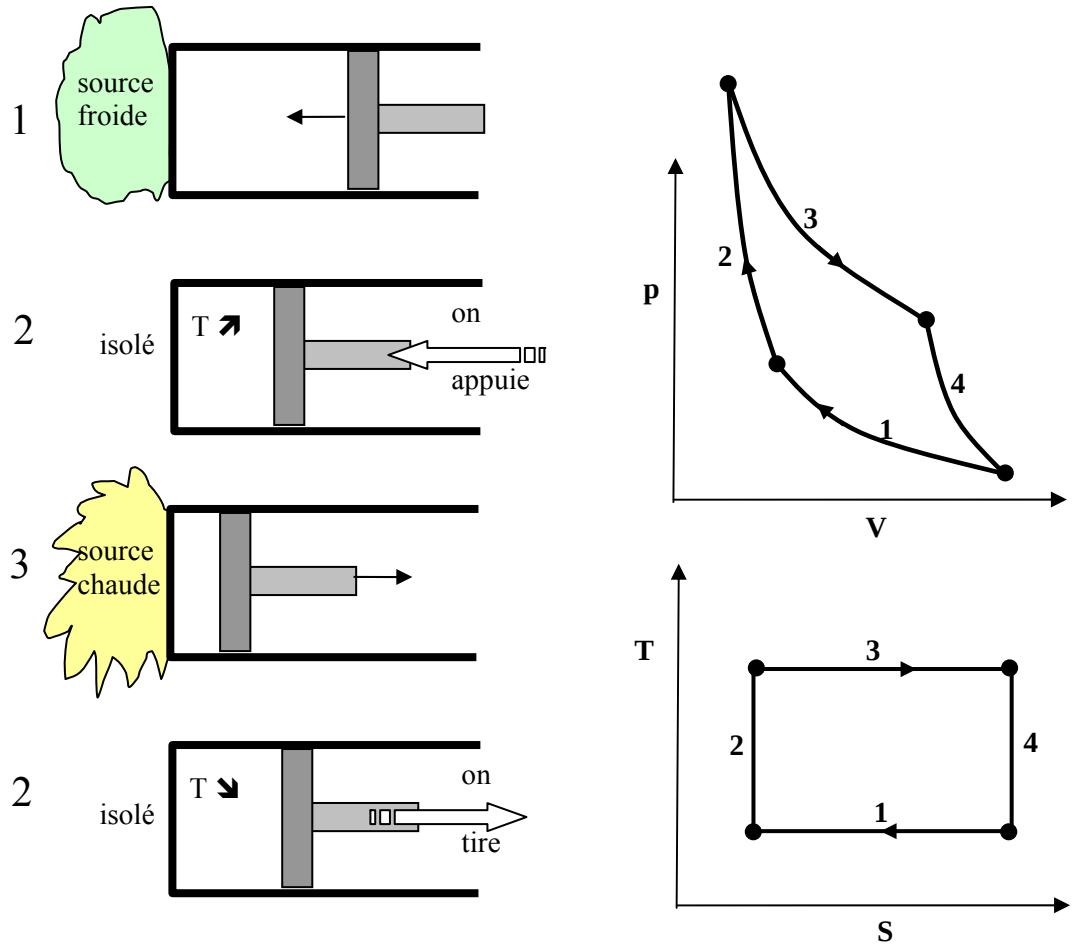
2. Isoler le cylindre, et appuyer sur le piston jusqu'à ce que sa température atteigne T_{Chaud} (adiabatique) (V ↓, S fixe, p ↑, T ↑. DA)

3. Le mettre alors en contact avec la source chaude et laisser le piston libre (isotherme). Le gaz va se détendre et pousser le piston, et produire ainsi du travail (V ↑, S ↑, p libre, T fixe. AB)

4. Isoler le cylindre, et tirer sur le piston jusqu'à ce que sa température atteigne T_{Froid}, suffisamment doucement pour avoir un processus adiabatique (V ↑, S fixe, p ↓, T ↓. DA)

5. Reprendre le cycle





L'astuce de ce cycle est d'éviter de mettre deux corps de températures différentes en contact. Le point remarquable dans l'approche de Carnot est qu'il invente un tel cycle et montre qu'il est le meilleur possible sans que l'entropie ait encore été inventée.

Pour un cycle supposé réversible, Q=-W donc on fait le bilan suivant :
étape 1 et 3 : AB et CD : on a un transfert de chaleur correspondant à un travail $T_C \Delta S$ et $-T_F \Delta S$ respectivement
étape 2 et 4 : à priori, si le processus est adiabatique, on n'a pas de travail effectué car W_{DA}=-W_{BC} puisque Q=-W=0.
D'où un travail total $(T_C - T_F)\Delta S$. C'est l'aire ABCD du cycle dans un diagramme T-S. Le coefficient de performance est alors le rapport entre ABCD et ABS_BS_A, soit

$$\frac{T_C - T_F}{T_C} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

Du point de vue de la réversibilité, les échanges de chaleur avec les thermostats doivent être réversibles pour assurer la meilleure efficacité. L'entropie du système total n'évolue pas au cours du cycle total : le cycle est donc réversible (mais l'entropie du sous système cylindre+piston évolue par contre via le gain de chaleur ou à la perte de chaleur lors des isothermes).

D'un point de vue pratique, si on fait un moteur dont le point froid est l'atmosphère, on peut espérer faire une source chaude avec une flamme, de l'ordre de 2000K par exemple, d'où un rendement maximum $\eta = 1 - 300/2000 = 0.85$. Mais la plus part des matériaux ne résiste pas à 2000K.

Si on considère un gaz parfait subissant un cycle de Carnot, on peut montrer, à partir de l'expression de l'entropie du gaz parfait et du premier principe, que :
Pendant la détente isotherme AB:

$$Q_{AB} = nRT_c \ln\frac{V_B}{V_A} \qquad \text{et} \qquad W_{AB} = -T_c nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Pendant la détente adiabatique BC:

$$\frac{T_C}{T_f} = \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{(1-\gamma)}. \qquad \text{et} \qquad W_{BC} = U_C - U_B = \frac{3}{2}nR(T_f - T_c)$$

et de même pour les compressions isotherme CD et adiabatique DA, d'où au final,

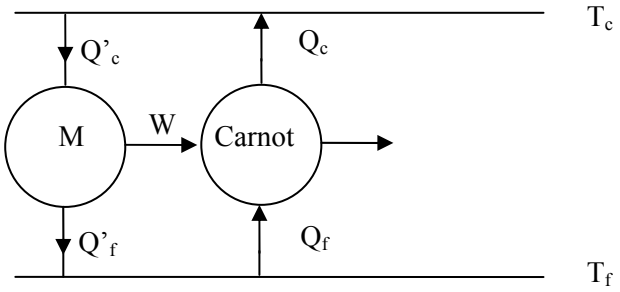
$$W = -T_c nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - T_f nR \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) = \left(T_f - T_c\right)nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) < 0$$

La valeur négative montre que le cycle fournit de travail. L'efficacité du cycle est donnée par le rapport entre le travail fourni au total et la chaleur transmise par la source chaude :

$$\eta = -\frac{W_{tot}}{Q_{AB}} = -\frac{\left(T_f - T_c\right)nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}{T_c nR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

Théorème de Carnot :
Le cycle de Carnot est le plus efficace des cycles dithermes, c'est-à-dire utilisant deux sources de température différente pour produire un travail.

On le démontre par l'absurde, en supposant qu'il existe un cycle M plus efficace que le cycle de Carnot. On utilise alors le cycle de Carnot en sens inverse ce qu'on peut faire car il est réversible On alimente grâce au travail fourni par M le cycle de Carnot en travail, ce qui permet de transférer depuis la source froide vers la source chaude de la chaleur :



M étant plus efficace que Carnot, $\left|W/Q_c^{'}\right| > \left|W/Q_c\right|$ donc $\left|Q_c^{'}\right| < \left|Q_c\right|$. D'après le premier principe, puisqu'au cours du cycle, il n'y a pas de variation de l'énergie U,

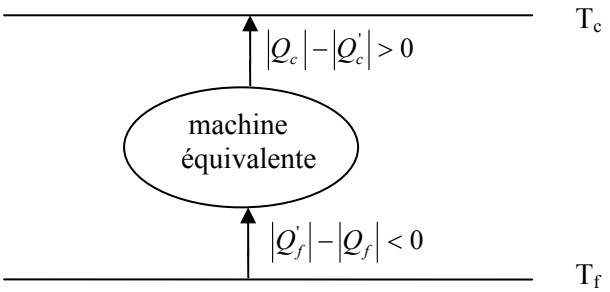
$$\left|W\right| = \left|Q_c^{'}\right| - \left|Q_f^{'}\right| = \left|Q_c\right| - \left|Q_f\right|$$

D'où

$$\left|Q_c^{'}\right| - \left|Q_c\right| = \left|Q_f^{'}\right| - \left|Q_f\right| < 0$$

Donc $\left|Q_c^{'}\right| < \left|Q_c\right|$ implique $\left|Q_f^{'}\right| < \left|Q_f\right|$

Si on regarde le schéma du cycle, on voit que $\left|Q_c\right| - \left|Q_c^{'}\right|$ est la chaleur donnée à la source chaude et $\left|Q_f\right| - \left|Q_f^{'}\right|$ est la chaleur récupérée depuis la source froide. Le bilan final de cette machine utilisant deux cycles est donc de transférer de la chaleur d'une source froide vers une source chaude comme représenté ci-contre :



C'est opposé au deuxième principe de la thermodynamique (version de Clausius). D'où la démonstration par l'absurde que le cycle de Carnot est bien le plus efficace possible.

Le rendement du cycle de Carnot est $1 - \frac{T_F}{T_C}$. On peut mesurer les flux de chaleur et de travail correspondants et en déduire ainsi ce qu'est la température ou du moins le rapport entre deux températures. On voit donc que la thermodynamique donne une façon en terme énergétique de définir

les températures, mais à une constante près, complètement arbitraire, qu'on choisira telle que T=273.16K à la température du point triple de solidification de l'eau.

Pour tout cycle irréversible, une entropie supplémentaire est générée par le système par des processus irréversibles, d'où $Q_f / T_f > Q_c / T_c$ et $W = Q_c - Q_f < (1 - T_f / T_c) Q_c$ soit $\eta < 1$. C'est l'inégalité de Carnot qui montre qu'on ne peut pas convertir toute la chaleur en travail dans un moteur cyclique thermique.

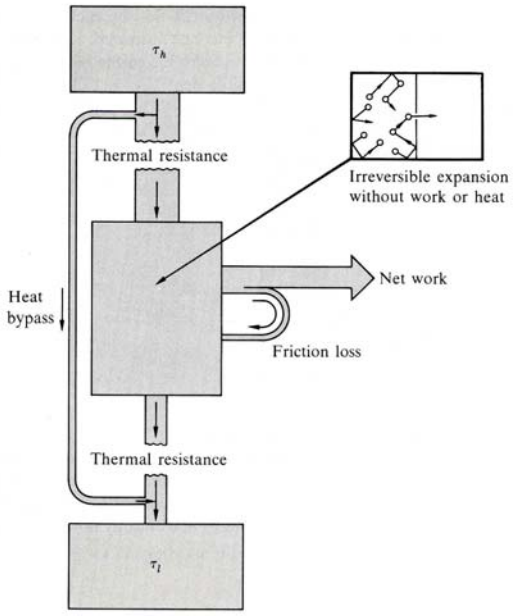
D'où vient l'irréversibilité et la production supplémentaire d'entropie ? Comme le montre la figure suivante (extrait de Kittel), il peut y avoir par exemple :

- les contacts thermiques entre la source chaude et la source froide d'où un passage directe de la chaleur qui ne serait pas converti en travail (« heat bypass »)

- la différence de température entre source chaude et froide n'est pas complète car il y a des résistances thermiques avant l'arrivée à l'entrée du système qui convertit vraiment la chaleur en travail : la température à l'entrée réelle du système n'est donc plus T_c mais un peu moins (« thermal résistance ») et de même à la sortie du système

- la friction mécanique lors de la production du travail, ce qui produit à nouveau de la chaleur (« friction loss »)

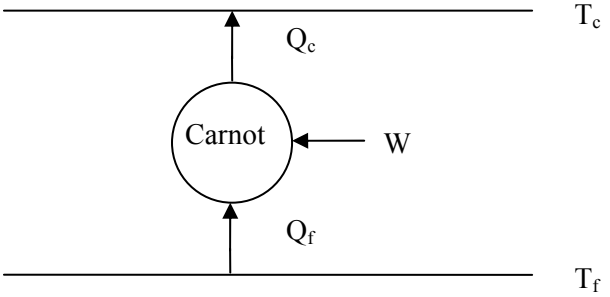
- le gaz utilisé (ou le médium) subit une détente irréversible sans produire du travail (« irréversible expansion »)



On peut étendre la notion de cycle de Carnot pour inventer ou évaluer différentes machines thermiques.

Les réfrigérateurs et pompes à chaleur

On a jusque là montré comment produire du travail grâce à deux réservoirs thermiques à des températures différentes. Du point de vue des bilans énergétiques et entropiques, on peut faire exactement le même raisonnement, mais cette fois en fournissant du travail : W>0. On peut alors utiliser ce travail pour transférer de la chaleur depuis la source froide vers la source chaude : $Q_c>0$ et $Q_f<0$ avec toujours $W = Q_c + Q_f$ et $S_c = |Q_c| / T_c$ et $S_f = |Q_f| / T_f$. Cela aura pour effet de refroidir la source froide et de réchauffer la source chaude. C'est le principe du réfrigérateur ou de la pompe thermique.



Dans le cas du réfrigérateur, on refroidit la source froide où on stocke des aliments. Dans le cas de la pompe à chaleur, on réchauffe la source chaude, d'où un chauffage.

On déduit du cycle de Carnot le tableau suivant :

	Moteur ditherme	Réfrigérateur	Pompe thermique
W	< 0	> 0	> 0
Q_C	> 0	< 0	< 0
Q_F	< 0	> 0	> 0
Grandeur valorisable	$\|W\| = -W$	Q_F	$\|Q_C\| = -Q_C$
Grandeur coûteuse	Q_C	W	W
Efficacité	$-\frac{W}{Q_C}$	$\frac{Q_F}{W}$	$-\frac{Q_C}{W}$
Efficacité réversible	$\frac{T_C - T_F}{T_C}$	$\frac{T_F}{T_C - T_F}$	$\frac{T_C}{T_C - T_F}$

3. Généralisation à un cycle quelconque

On généralise le cycle de Carnot au cas général d'un système en contact avec plusieurs sources thermiques numérotées par l'index i, de températures T_i, qui transfèrent une chaleur Q_i au système. La variation d'entropie totale est d'après le second principe :

$$\Delta S_{système} + \sum_i \Delta S_i \geq 0$$

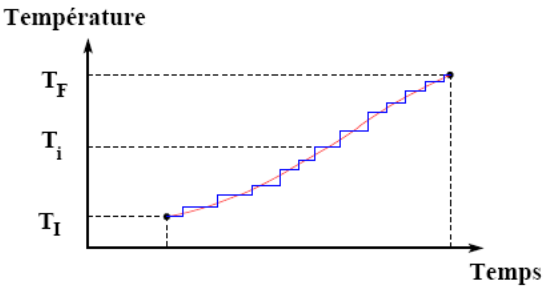
Et la variation d'entropie de chaque source est

$$\Delta S_i = -\frac{Q_i}{T_i}$$

Le signe – vient du fait qu'on se place du point de vue du système qui reçoit la chaleur émise par la source. Dans le cas réversible, on n'a pas production d'entropie, et

$$\Delta S_{système} + \sum_i \Delta S_i = 0$$

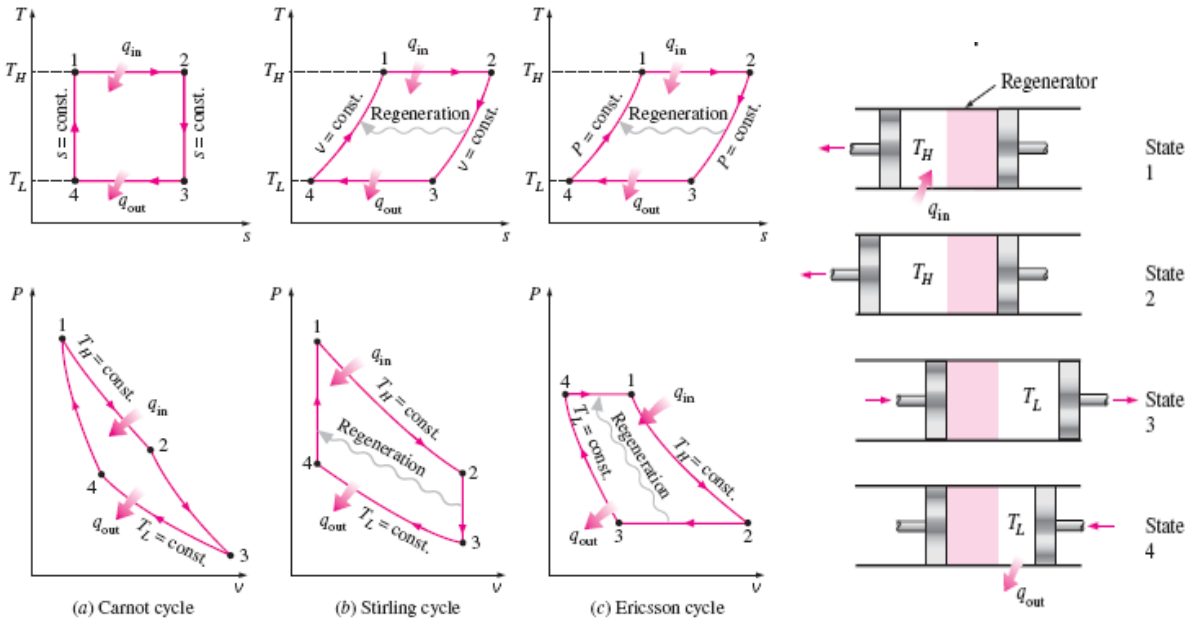
Dans ce cas, on peut modéliser une variation en température par une succession de paliers à des températures T_i c'est-à-dire une succession infinie de transformations isothermes en contact avec une infinité de réservoirs T_i :



4. D'autres cycles en phase gazeuse

Cycle de Stirling

Le cycle de Stirling est composé de deux isochores (V constant) et deux isothermes (T constante). Il présente l'intérêt pratique par rapport à Carnot d'éviter d'imposer de trop fortes pressions aux chaudières.



Pour un gaz parfait, lors des transformations isothermes 2-3 et 4-1,

$$Q_{AB} = \int TdS = T(S_B - S_A) = nRT_A \ln\frac{V_B}{V_A} \text{ et } U_B - U_A = 0$$

Donc $U_1 = U_4$ et $U_2 = U_3$. Pendant les transformations isochores, $V_1 = V_2$, $V_3 = V_4$ et il n'y a pas production de travail :

$$Q_{12} = U_2 - U_1 = U_3 - U_4 = -Q_{34}$$

Donc la conservation de l'énergie pour le cycle complet s'écrit :

$$W + Q_{12} + Q_{23} + Q_{34} + Q_{41} = 0 = W + Q_{23} + Q_{41}$$

$$W = -Q_{23} + Q_{41} = -nRT_c \ln\frac{V_2}{V_3} + nRT_f \ln\frac{V_4}{V_1}$$

$$= -nRT_c \ln\frac{V_2}{V_3} + nRT_f \ln\frac{V_3}{V_2} = nR(T_f - T_c)\ln\frac{V_2}{V_3}$$

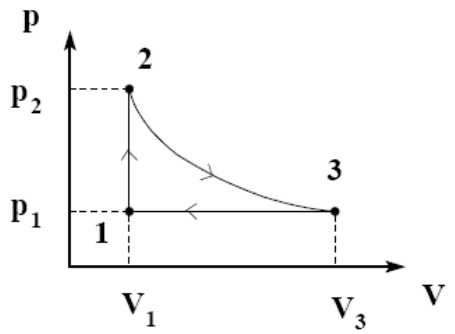
L'efficacité vaut

$$\eta = -\frac{W}{Q_c} = -\frac{nR(T_f - T_c)\ln\frac{V_2}{V_3}}{-nRT_c\ln\frac{V_2}{V_3}} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

On retrouve la définition de Carnot puisqu'on a suppose ici le cycle réversible

Cycle de Lenoir

C'est ce cycle qu'on utilisa en premier pour un moteur à explosion à deux temps. L'air et le carburant sont admis dans le cylindre puis on suit le cycle suivant :
1 → 2 Transformation isochore : la combustion produit une augmentation brutale de pression à volume constant
2 → 3 Transformation adiabatique : les gaz résiduels subissent une détente adiabatique
3 → 1 Transformation isobare : les gaz résiduels s'échappent du cylindre à la pression d'injection



– Cycle de Lenoir dans le diagramme de Clapeyron

Pour un gaz parfait :

$1 \to 2$ $V_1 = V_2$	$Q_{12} = U_2 - U_1 = \frac{3}{2}NR(T_2 - T_1)$	$W_{12} = 0$
$2 \to 3$	$Q_{23} = 0$	$W_{23} = U_3 - U_2 = \frac{3}{2}NR(T_3 - T_2)$
$3 \to 1$ $p_1 = p_3$	$nRT_1 / V_1 = nRT_3 / V_3$	$W_{31} = p_3V_3 - p_1V_1 = nR(T_3 - T_1)$

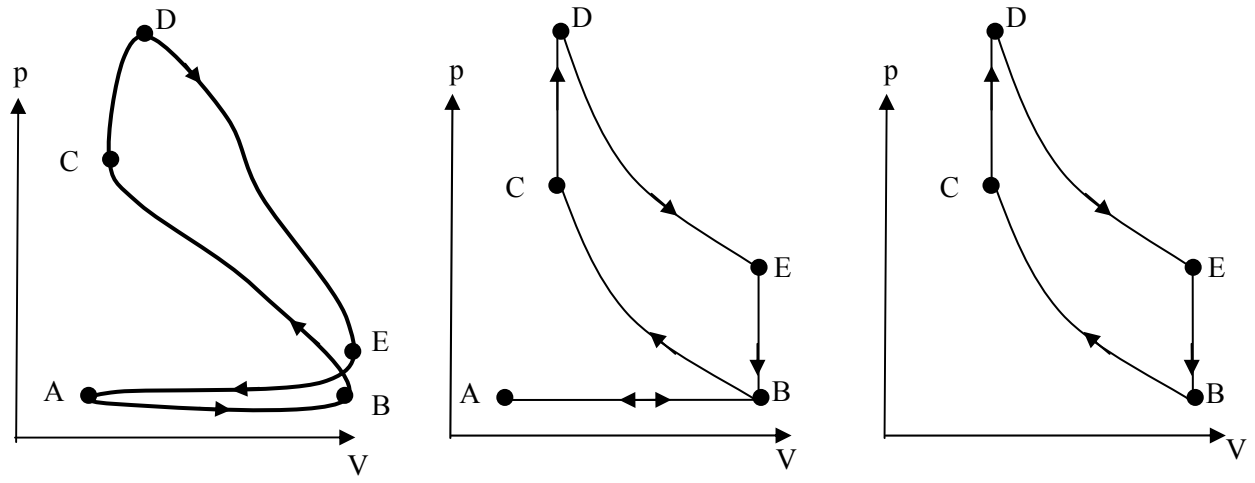
On cherche l'efficacité :

$$\eta = -\frac{W_{tot}}{Q_{12}} = -\frac{W_{12} + W_{23} + W_{31}}{Q_{12}}$$

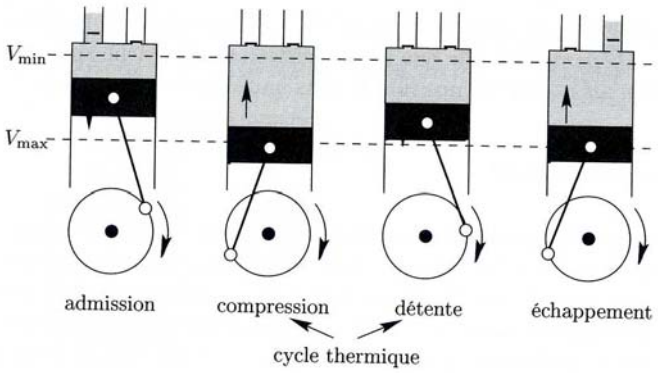
$$= -\frac{\frac{3}{2}NR(T_3 - T_2) + NR(T_3 - T_1)}{\frac{3}{2}NR(T_2 - T_1)}$$

Cycle de Beau de Rochas ou d'Otto

Ce cycle, à la base du moteur à essence de nos voitures, est à combustion interne : un mélange d'air et d'essence subissent un cycle dans un piston. On utilise 4 pistons dont les temps sont décalés pour que le moteur produise un travail identique à tout moment. Le cycle correspondant est représenté ci-contre :



Cycle du moteur à 4 temps : à gauche le cycle réel, à droite le cycle modélisé.



Premier temps AB **: admission** du mélange air-carburant, ce qui fait augmenter le volume du piston. On la modélise par une isotherme, isobare à pression atmostphérique.

Deuxième temps BC : **compression**. La soupape d'admission se ferme et le piston comprime le mélange. Modélisation : compression adiabatique (la compression est trop rapide pour qu'il y ait échange thermique avec l'extérieur et on néglige les frottements du piston).

Troisième temps :
CD : **explosion**. on fait exploser avec une étincelle le mélange d'où une combustion exothermique qui augmente fortement la pression (CD). Modélisation : la combustion est trop rapide pour que le piston se déplace, donc évolution isochore.
DE : **détente**. les gaz d'échappement produits par la combustion se détendent et le volume augmente en poussant le piston (DE). Modélisation : détente adiabatique (pour les mêmes raisons que BC).

Quatrième temps EA : **échappement**. La soupape s'ouvre et les gaz s'échappent dans l'air d'où baisse du niveau du piston.

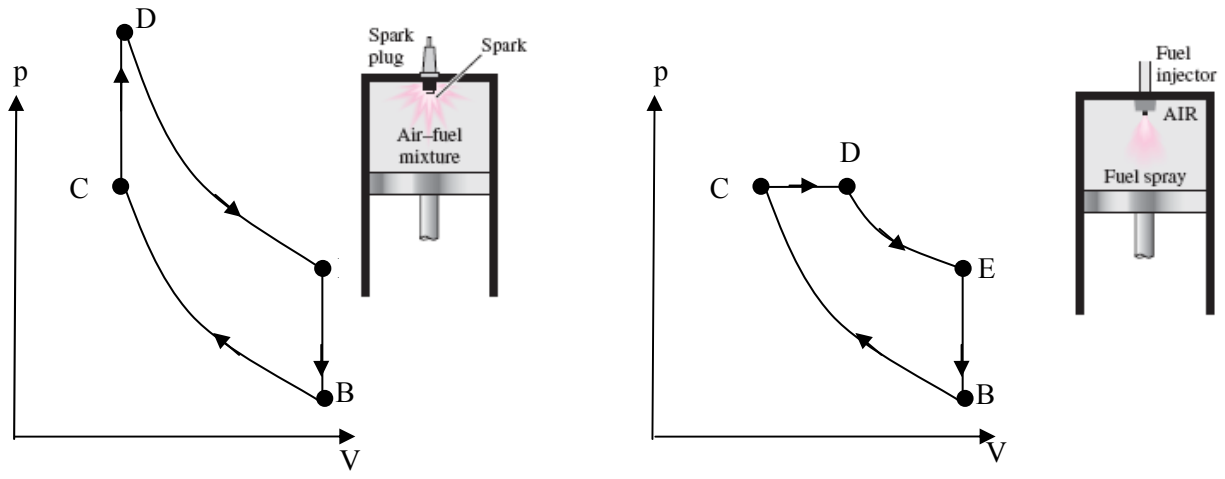
Lorsqu'on le modélise, on suppose d'abord que B et E sont confondus. Les évolutions AB et BA sont alors symétriques et se compensent. On peut les oublier dans le cycle final (partie à droite de la figure). C'est le cycle d'Otto ou Beau de Rochas. Dans ce modèle, on a supposé que l'explosion qui chauffe ici le gaz est considéré comme venant d'une source fictive et non pas lié à une réaction chimique interne.

Il est alors possible de calculer le travail fourni et le transfert thermique avec la source chaude, puis l'efficacité du moteur (*Voir Olivier et Gié p. 286*).

Cycle Air Diesel

Dans le moteur Diesel, il n'y a plus d'étincelle pour créer la combustion. C'est l'injection directe du carburant dans la chambre à combustion et la compression qui crèent la combustion. Le gazole s'autoallume. Puisqu'on injecte d'abord de l'air avant injection du carburant, on peut alors le comprimer

fortement sans risque d'inflammation, et donc utiliser des taux de compression plus grand que pour le moteur à essence, donc pour un carburant moins raffiné donc moins cher. Cette inflammation spontanée du mélange est isobare. Donc l'étape CD de combustion du cycle d'Otto doit être cette fois non plus isochore mais isobare. Sinon, le reste est identique.



Moteur à essence (Otto) à gauche et Moteur Diesel à droite.

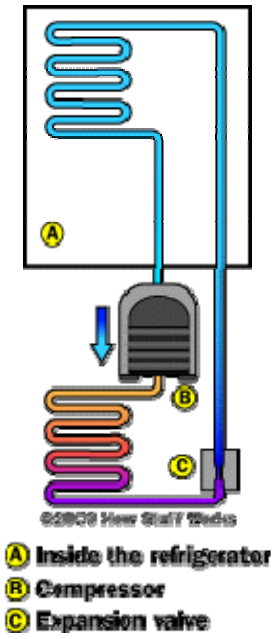
5. Cycles diphasiques

Jusque là, on a décrit des cycles utilisant un fluide dans une phase unique, souvent gazeuse. On peut cependant développer d'autres types de machines où deux phases, en général liquide et gazeuse, sont présentes. On va alors jouer sur les condensations et les équilibres entre le liquide et sa phase gazeuse.

Le réfrigérateur

Voir Gonczi p. 202 et site web howstuffworks :

1. B The **compressor** compresses the ammonia gas. This raises the refrigerant's pressure and temperature (orange), so the heat-exchanging coils outside the refrigerator allow the refrigerant to dissipate the heat of pressurization
2. B à C The **coils** on the back of the refrigerator let the hot ammonia gas dissipate its heat. As it cools, the ammonia gas condenses into ammonia liquid (dark blue) at high pressure.
3. C The high-pressure ammonia liquid flows through the**expansion valve**. You can think of the expansion valve as a small hole. On one side of the hole is high-pressure ammonia liquid. On the other side of the hole is a low-pressure area (because the compressor is sucking gas out of that side). When going through the valve, the liquid ammonia immediately boils and vaporizes (light blue). In evaporating, its temperature drops to -27 F.

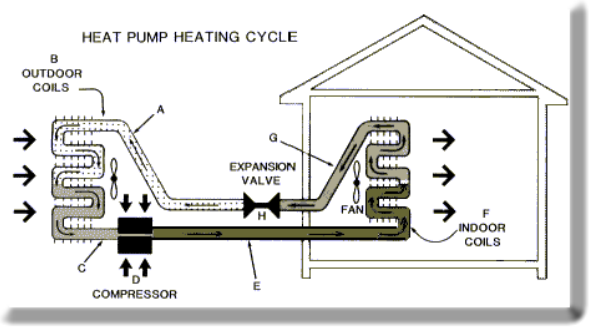


4. A This cold vapour of ammonia circuates in the coils inside the refrigerator and allow the gaz to absorb heat from the inside of the fridge, making the inside of the refrigerator cold.

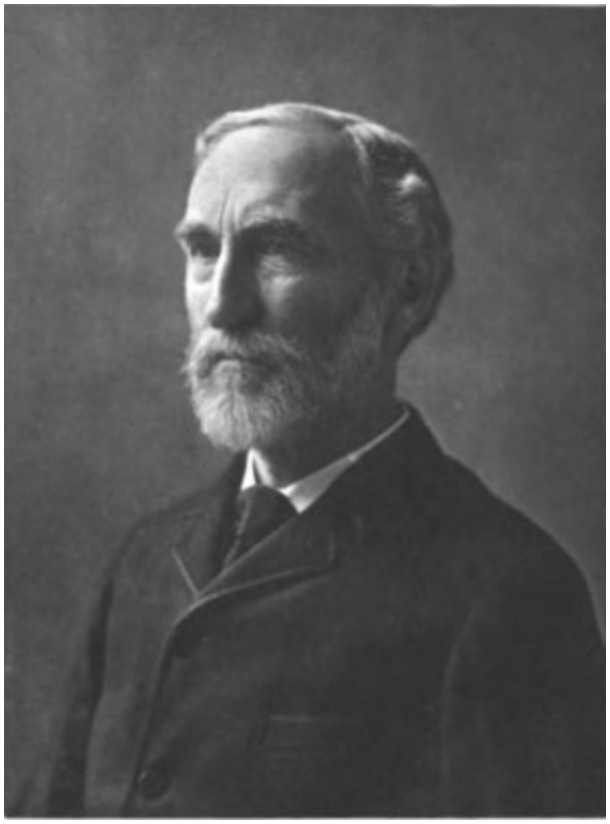
5. The cold ammonia gas is sucked up by the **compressor**, and the cycle repeats.

Pompes thermiques

Les pompes thermiques dans les maisons fonctionnent exactement comme le réciproque des réfrigérateurs: elles utilisent la chaleur récupérée dans le sol (via des tubes horizontaux ou verticaux à quelques mètres de profondeur) ou bien dans des nappes souterraines. Pour une pompe thermique, l'efficacité n'est pas la seule donnée pertinente. Une autre façon d'évaluer sa qualité est de comparer ce qu'elle produit comme chaleur par rapport à ce qu'on doit y injecter comme énergie EDF, par rapport à ce que produirait cette énergie si on la mettait directement dans un chauffage. Le rapport typique est de 3 à 5.



IV. Potentiels Thermodynamiques



J. W. Gibbs

Jusque là, nous avons travaillé soit avec l'énergie U soit l'entropie S. Nous avons formulé le second principe pour l'entropie indiquant qu'à l'équilibre, l'entropie doit être maximale ou l'énergie interne totale minimale. Mais dans bien des situations physiques, ces représentations ne sont pas pratiques. Car en pratique, souvent, on a un système à étudier, en contact avec un réservoir qui lui impose une contrainte simple : la température, ou la pression, ou le potentiel chimique par exemple. Dans chaque cas, la description du système total n'est pas simple, mais si on effectue certaines transformations mathématiques, on va pouvoir retrouver des descriptions simples en se cantonnant à décrire le sous-système étudié, et en laissant le réservoir de côté. Dit autrement, ce sont en général les paramètres intensifs T, p, ou μ que l'on sait facilement mesurer ou imposer plutôt que l'entropie par exemple. Il faut donc reformuler les équations de la thermodynamique pour que ce soient les paramètres intensifs qui jouent le rôle de variables indépendantes à la place des paramètres extensifs. C'est ce qui va nous amener à introduire de nouveaux potentiels pour remplacer l'entropie.

A. L'énergie libre de Helmoltz F

Dans quel cas faut-il introduire un potentiel thermodynamique autre que l'énergie interne U ou l'entropie S et quel en est intérêt ? Considérons le cas d'un système en contact thermique avec un réservoir, dont la température est donc fixée par celle du réservoir Ce sera le cas pour toute transformation monotherme. Si on veut appliquer les lois de la thermodynamique, on doit le faire pour l'ensemble système+réservoir Comment cet ensemble va maximiser son entropie totale ? Les équations vues jusque là pour U et S sont utiles pour traiter d'un système isolé, mais dans ce cas précis, les choses sont plus complexes : en particulier, il va être difficile ici de décider de la façon dont l'entropie totale se comporte car on contrôle mal ce qui se passe dans le réservoir. Vérifions ce que devient la seconde loi pour le système total s+R. Son entropie s'écrit:

$$S_{R+s}(U_R,U_s) = S_R(U_R - U_s) + S_s(U_s)$$

Où on a supposé qu'il existe une énergie totale U_R à partager entre le Réservoir et le système.

On veut maximiser l'entropie totale. On suppose de plus que $U_R >> U_s$ (le reservoir est bien plus "grand"). On peut alors faire un développement limité :

$$S_{R+s}(U_R,U_s) = S_R[U_R(1-U_s/U_r)] + S_s(U_s) = S_R(U_R) + \frac{\partial S_R}{\partial U_R}(-U_s) + S_s(U_s)$$

$$= S_R(U_R) - \frac{U_s}{T} + S_s$$

où on a utilisé le fait que c'est le réservoir qui détermine la température : $\frac{\partial S_R}{\partial U_R} = \frac{1}{T}$

On introduit une nouvelle fonction F définie par

$$F = F(T,V,N) = U_s - TS_s$$

d'où $S_{R+s} = S_R(U_R) - \frac{F}{T}$

Donc du point de vue du système s, maximiser l'entropie totale S_{R+s} implique juste de minimiser F, sans se soucier alors du réservoir. L'intérêt d'avoir introduit F, c'est, dans le cas d'un système en contact thermique avec un réservoir, de pouvoir appliquer la seconde loi de la thermodynamique bien plus simplement en ne se souciant plus du réservoir.

La transformation de U en F est une transformation de Legendre associée à la variable température. F possède elle aussi une équation fondamentale en fonction des variables du système, mais dont l'entropie S est absente, et satisfait aussi une équation du type :

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT$$
$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

Le principe d'énergie minimum se traduit donc maintenant par un nouveau principe pour F :

Principe de l'énergie libre F minimum : la valeur à l'équilibre d'un paramètre interne non contraint dans un système en contact diathermal avec un réservoir doit minimiser l'énergie libre F, la température étant celle du réservoir.

On appelle F un potentiel thermodynamique, car cette quantité extensive joue ici un rôle équivalent à l'énergie interne, mais pour un système en contact thermique avec un réservoir. F peut être interprété comme le travail disponible à température et N constants : $\delta W_{reversible} = dF$. D'où l'idée de l'appeler énergie libre : c'est ce qui est libre pour être transformé en travail à température constante.

On peut ensuite remonter aux autres quantités dans le système lui même, entropie, pression ou potentiel chimique, sans se soucier là encore du réservoir qui assure la température :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \qquad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \qquad \mu = +\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$$

On a déjà vu le lien avec la physique statistique, où on peut montrer que si l'on définit la fonction de partition Z pour le système présentant des énergies E_j:

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j} \text{ d'où } F = -k_B T \ln Z$$

B. Les transformations de Legendre

Plus généralement, on peut faire usage de ces transformations de Legendre dés qu'on voudra mettre en avant un paramètre intensif (p, T, μ...) dans l'expression d'une énergie. On voudra faire cela dés que ce paramètre est mesurable expérimentalement facilement (ce qui est souvent le cas : on mesure plus facilement une température qu'une énergie). Mathématiquement, nous partons d'une équation fondamentale du type
$Y = Y(X_0, X_1, ...)$ et des paramètres intensifs du type $P_k = \partial Y / \partial X_k$
Et on cherche à exprimer Y en fonction des p_k qui joueraient le rôle de variables indépendantes.

On va considérer le cas simple d'une fonction Y qui ne dépend que d'une variable X. La pente de la courbe P et l'ordonnée à l'origine Ψ de la tangente en M à la courbe s'écrivent (figure A.1) :

$$P = \frac{dY}{dX} \qquad \text{et} \qquad \Psi = Y - PX \tag{A.16}$$

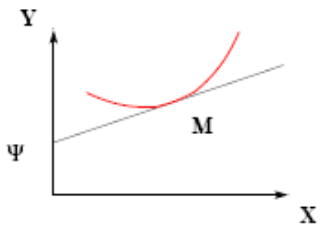


FIG. A.1 – Une transformation de Legendre remplace chaque point M par sa pente P et son ordonnée à l'origine Ψ

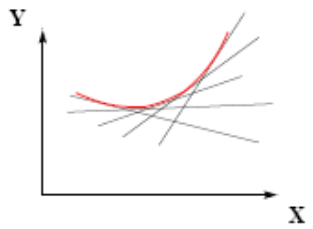


FIG. A.2 – Une transformation de Legendre revient à remplacer une courbe par la famille de ses tangentes

La *transformation de Legendre* consiste à remplacer le couple de variables (X, Y) par (P, Ψ), c'est à dire qu'elle revient à remplacer une courbe par la famille de ses tangentes (figure A.2). La différentielle de la fonction Ψ est simplement :

$$d\Psi = dY - P\,dX - X\,dP = -X\,dP \tag{A.17}$$

On dit que X et P sont des *variables conjuguées.*

On peut généraliser ceci à une fonction à plusieurs variables. Soit une fonction $Y(X_1, \ldots, X_n)$ de n variables. On pose $P_i = \partial Y/\partial X_i$. On appelle *transformée de Legendre de la fonction Y associée à la variable X_i* la fonction Ψ définie par :

$$\Psi(X_1, \ldots, X_{i-1}, P_i, X_{i+1}, \ldots, X_n) = Y(X_1, \ldots, X_n) - P_i X_i$$

A.4.2 Application à la thermodynamique

On considére par exemple un système dont on peut écrire le travail reçu au cours d'une transformation sous la forme $\delta W = Y\,dX$. L'énergie interne s'écrira donc :

$$dU = T\,dS + Y\,dX$$

Cette relation décrit le système à partir des variables extensives S et X. L'entropie n'étant pas facile à mesurer, on peut être intéressé à caractériser le système à l'aide de la température. A l'aide d'une transformation de Legendre, on écrira que :

$$d(U - TS) = dU - T\,dS - S\,dT = -S\,dT + Y\,dX$$

Cette relation caractérise bien le système à partir de T et X. Si enfin on souhaite caractériser le système à l'aide uniquement des variables intensives, on écrira :

$$d(U - TS - XY) = dU - T\,dS - S\,dT - X\,dY - Y\,dX = -S\,dT - X\,dY$$

Remarque : Les fonctions ainsi construites $(U - TS,\ U - TS - XY)$ sont les *potentiels thermodynamiques* du chapitre 5.

C. L'enthalpie H

Considérons maintenant un système en contact avec un réservoir via la pression. Autrement dit, le réservoir assure sur le système une pression extérieure fixée par celui-ci. Ce sera le cas pour toute

transformation monobare. On peut alors mener un raisonnement analogue à l'énergie libre, où la pression remplace la température. Le nouveau potentiel thermodynamique s'appelle alors l'enthalpie. Dans ce cas, on procède comme pour F mais en partant de $-p = \frac{\partial U}{\partial V}$ d'où

$$H = H(S, p, N) = U + pV$$
$$= TS + \mu N$$
$$dH = TdS + Vdp + \mu dN$$

La seconde loi pour l'entropie se traduit ici par un principe de minimum d'énergie pour H au lieu de F ou U :

Principe de l'enthalpie H minimum : la valeur à l'équilibre d'un paramètre interne non contraint dans un système en contact avec un réservoir de pression doit minimiser l'enthalpie H, la pression étant celle du réservoir.

L'enthalpie correspond à la quantité de chaleur potentiellement disponible pour le système en contact avec un réservoir de pression : $\delta Q = dH$ à p et N fixés. Quand on ajoute de la chaleur dans un système à pression constante, cela apparaît comme une augmentation de l'enthalpie. Donc l'enthalpie sera utile pour discuter de transferts de chaleur, car souvent un système est entouré de l'atmosphère, qui joue le rôle de réservoir de pression à 1 atm. L'enthalpie peut être comprise comme une sorte de potentiel de chaleur d'un système.

Application : on utilisera l'enthalpie dans le traitement de la détente de Joule-Thomson qui permet la liquéfaction des gaz (voir le chapitre sur les différentes détentes dans les fluides réels).

D. L'énergie libre de Gibbs G (ou enthalpie libre)

Considérons cette fois un système mis en contact avec un réservoir à la fois pour la température et la pression. Donc le volume est libre, mais le nombre de particule est fixé et le réservoir imposera sa température et sa pression. Ce sera le cas de toute transformation à la fois monobare et monotherme. On veut donc enlever V de l'énergie et le remplacer par p. On écrit une nouvelle transformation de Legendre mais cette fois à partir de F et non de U, pour garder l'aspect thermique du réservoir (on part du système en contact avec le réservoir thermique et qu'on ajoute la perméabilité aux particules) :

On part de $-p = \frac{\partial F}{\partial V}$ et on pose, pour l'énergie libre de Gibbs, encore appelée enthalpie libre (à ne pas confondre avec l'enthalpie H) :

$$G = G(T, P, N) = F + pV$$
$$= U - TS + pV$$

or par Gibbs-Duhem,

$$TS - pV + \mu N = U$$

d'où

$$G = \mu N$$
$$dG = dF + pdV + Vdp = -SdT - pdV + \mu dN + pdV + Vdp$$
$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

Là encore, la maximisation de l'entropie totale revient à minimiser l'énergie libre de Gibbs pour un système en contact thermique et de pression avec un réservoir Seul le volume est ici libre. Le principe d'énergie minimum se traduit donc maintenant par un nouveau principe pour G :

Principe de l'énergie libre G minimum : la valeur à l'équilibre d'un paramètre interne non contraint dans un système en contact diathermal avec un réservoir qui impose également la pression doit minimiser l'énergie libre G, la température et la pression étant celles du réservoir.

On peut ensuite remonter aux autres quantités dans le système lui même:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} \qquad V = -\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} \qquad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P}$$

E.L'énergie libre de Landau Ω ou grand Potentiel

De façon analogue à l'énergie libre pour un système en contact thermique avec un réservoir, on peut maintenant considérer le cas d'un système toujours en contact thermique avec un réservoir, dont le volume est fixé, mais qui peut échanger des particules avec ce réservoir, le potentiel chimique du réservoir imposant le flux de particules. Autrement dit, le réservoir ici fixe T et μ. On veut donc enlever également N de l'énergie. On écrit une nouvelle transformation de Legendre depuis F (puisqu'on part du système en contact avec le réservoir thermique et qu'on ajoute la perméabilité aux particules). On appelle le résultat l'énergie libre de Landau, ou encore potentiel grand canonique ou grand potentiel. Elle est parfois notée Ω

On part de $\mu = \frac{\partial F}{\partial N}$ et on pose

$$\Omega = \Omega(T,\mu) = F - \mu N$$
$$= U - TS - \mu N$$

or par Gibbs-Duhem, $TS - pV + \mu N = U$

d'où $\Omega = -pV$

$$d\Omega = dF - \mu dN - Nd\mu = -SdT - pdV + \mu dN - \mu dN - Nd\mu$$
$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$$

Là encore, on peut voir comment se transpose la maximisation de l'entropie. Ici, le réservoir peut échanger particules et énergie et l'entropie système+réservoir s'écrit :

$$S_{R+s} = S_R(U_R - U_s, N_R - N_s) + S_s(U_s, N_s)$$

On veut maximiser l'entropie totale. On suppose de plus que $N_R >> N_s$ et $U_R >> U_s$
$U_R >> U_s$. On peut alors faire un développement limité :

$$S_{R+s} = S_R(U_R, N_R) + \frac{\partial S_R}{\partial U_R}(-U_s) + \frac{\partial S_R}{\partial N_R}(-N_s) + S_s(U_s, N_S)$$
$$= S_R(U_R) - \frac{1}{T}U_s + \frac{\mu}{T}N_s + S_s(U_s, N_S) = S_R(U_R) - \frac{\Omega}{T}$$

Et là encore, maximiser l'entropie totale revient à minimiser l'énergie de Landau Ω du système seul. Le réservoir a ici fixé T et μ mais pas N. Le principe d'énergie minimum se traduit donc maintenant par un nouveau principe :

Principe de l'énergie de Landau Ω minimum : la valeur à l'équilibre d'un paramètre interne non contraint dans un système en contact diathermal avec un réservoir doit minimiser l'énergie de Landau Ω, la température étant celle du réservoir et le volume étant fixé par le réservoir.

On peut ensuite remonter aux autres quantités dans le système lui même:

$$S = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \qquad p = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial V}\right)_{T,\mu} \qquad N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

F. Résumé

Système isolé : Energie interne U, variables S,V,N

Réservoir de température : Energie libre de Helmoltz, variables T, V, N

$$F = F(T,V,N) = U - TS$$

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$

Réservoir de pression : Enthalpie, variables S, p, N

$$H = U + pV$$

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN$$

Réservoir de température et de pression : Energie libre de Gibbs, variables T,p,N

$$G = U - TS + pV = \mu N$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

Réservoir de température et de μ : Energie libre de Landau - grand potentiel, variables T,V,μ

$$\Omega = U - TS - \mu N = -pV$$

$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$$

G. Relations de Maxwell

Les relations de Maxwell sont des relations entre dérivées partielles. On les utilise en général quand on a une dérivée partielle de quantités difficiles à mesurer et qu'on veut la transformer en une dérivée partielle directement mesurable, par exemple :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}$$

On utilise par exemple ces relations dans la détente de Joule-Thomson. Plutôt que de s'en souvenir par cœur, il faut savoir les retrouver. L'idée est ici d'exploiter les dérivées croisées et de les exprimer de différentes façons. Faisons le sur un exemple :

$$dU = TdS - pdV + \mu dN = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,S} dN$$

donc on peut croiser de deux façons différentes les dérivées secondes de U :

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}$$ ou plus rigoureusement :

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}\right)_{V,N}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial(-p)}{\partial S}\right)_{V,N}$$

On peut refaire le même exercice pour F, G, etc... On déduit de la même manière de nombreuses autres équations, par exemple:

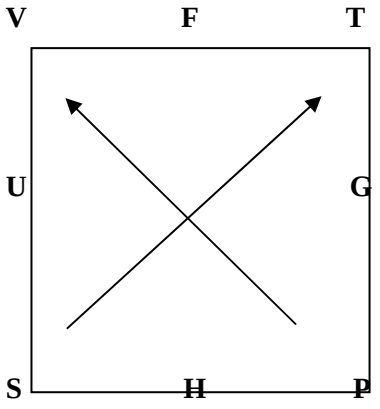
$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,\mu} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,\mu} \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\mu} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,\mu} \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\mu} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu} \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu}$$

Il existe plusieurs moyens mnémotechniques de s'en souvenir :
Par exemple, toutes les relations s'écrivent :

$$\left(\frac{\partial *}{\partial \oplus}\right)_{x} = \pm\left(\frac{\partial \otimes}{\partial x}\right)_{\oplus}$$

Où les couples $(\otimes,\oplus)$ et $(*,x)$ sont des couples de variables conjuguées (T,S), (P,V), (N,μ) et où on doit mettre – quand V et T sont du même côté de l'égalité.



Autre moyen : on dessine ce carré :
Il faut trouver un moyen mnemo pour VFT-UG-SHP qu'on écrit sur les bords du carré. Par exemple, à l'approche de l'agrégation, ***"Vraiment Faut Travailler Un Gros Soir Hors Paris "***

Chaque potentiel a à ses côtés ses variables indépendantes. Par exemple U a V et S comme voisins. Pour construire l'équation d'état, on suit les flèches. Quand une flèche part d'une variable, le signe est + mais si elle pointe vers la variable, le signe est -.
Pour U, ses voisins S et V deviennent dS et de dV, et vu le sens des flèches, on a donc

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

Dans cette représentation, on a « oublié » N et μ, et il suffira juste chaque fois d'ajouter μdN. On lit donc :

$$dG = Vdp - SdT + \mu dN \text{ et } dF = -pdV - SdT + \mu dN \text{ et } dH = TdS + Vdp + \mu dN$$

Pour les équations de Maxwell, on se concentre sur les coins et on essaye de lire des dérivées partielles : par exemple en regardant le bord gauche et droit du carré, on voit :

ce qui donne la relation entre dérivées partielles :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_S$$

Puis on bascule le côté d'un quart de tour et on recommence :

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

On met un signe moins si les flèches ne sont pas symétriques par rapport à la verticale.

V. Le gaz parfait

Nous allons étudier la théorie cinétique dans le cas d'un gaz dilué, qui va nous permettre d'établir l'équation d'état des gaz parfaits, et également l'équation fondamentale de la thermodynamique à partir de considérations microscopiques. C'est un des rares exemples où l'on parvient à écrire explicitement l'équation fondamentale du système. C'est aussi un bon exemple où la thermodynamique permet de traiter cet objet physique à partir de l'équation fondamentale, mais où il faudra d'autres ingrédients (la physique statistique) pour comprendre microscopiquement d'où vient l'équation d'état.

Cette théorie va aussi nous permettre de comprendre un certain nombre de processus impliquant la diffusion des particules : viscosité, conductivité thermique… que l'on retraitera plus loin.

A. Vitesse des molécules dans un gaz parfait

Un gaz est dit parfait lorsqu'on suppose que ses molécules n'interagissent pas entre elles. C'est l'état vers lequel tendent tous les gaz lorsque leur dilution tend vers l'infini. Dans ce cas, la seule énergie qui compose l'énergie interne est l'énergie cinétique. Il faut donc que la distance typique entre particules soit bien plus grande que la portée des interactions entre particules. On suppose donc que les seules actions qui s'exercent sur les constituants du gaz sont les collisions supposées élastiques entre molécules et surtout sur les parois du récipient. On suppose de plus une répartition statistique des vecteurs vitesse à l'échelle mésoscopique qui soit la même en tout point (homogène) et à chaque instant (stationnaire). Enfin, chaque direction de l'espace est équiprobable pour les vitesses (isotrope). L'énergie interne s'écrit donc à priori comme la somme des énergies cinétiques dues aux mouvements possibles des molécules, soit :

$$U = E_{translation} + E_{rotation} + E_{vibration}$$

Dans le cas d'un gaz constitué d'atomes individuels, seule l'énergie cinétique de translation des molécules intervient, d'où

$$U = \sum \frac{1}{2} m v^2$$

Pour déterminer la loi de distribution des vitesses, on a recours à la théorie de Maxwell-Boltzmann. On commence par chercher dans une direction donnée x la distribution des vitesse g(x) telle que $g(v_x)dv_x$ soit la fraction des molécules ayant une vitesse comprise entre v_x et $v_x + dv_x$. L'énergie de chaque particule étant $\frac{1}{2} m v_x^2$, la probabilité qu'une particule ait la vitesse v_x est liée au facteur de Boltzmann :

$$g(v_x) \propto e^{-\frac{m v_x^2}{2 k_B T}}$$

On la normalise telle que : $\int_{-\infty}^{+\infty} g(v_x) dv_x = 1 = g_0 \sqrt{\frac{2\pi k_B T}{m}}$ D'où :

$$g(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-\frac{m v_x^2}{2 k_B T}}$$

De même pour v_y et v_z d'où la fraction de molécules dont la vitesse est comprise entre (v_x, v_y, v_z) et $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$ s'écrit :

$$g(v)dv_x dv_y dv_z \propto e^{-\frac{mv_x^2}{2k_BT}} e^{-\frac{mv_y^2}{2k_BT}} e^{-\frac{mv_z^2}{2k_BT}} dv_x dv_y dv_z \propto e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} dv_x dv_y dv_z$$

On cherche de même la distribution f(v) de vitesse v en norme : entre v et v+dv, le volume est $4\pi v^2 dv$ d'où

$$f(v)dv \propto 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} dv$$

On normalise là encore d'où

$$\boxed{f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2k_BT}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_BT}} \quad \text{Distribution de Maxwell-Boltzmann}}$$

Cette fonction de distribution des vitesses est la distribution de Maxwell-Boltzmann. Elle est représentée sur la figure ci-après pour différentes températures et différents gaz.

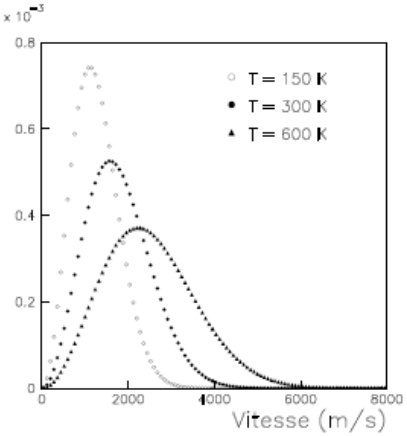


FIG. 2.1 – Distribution de probabilité du module de la vitesse de molécules d'hydrogène à plusieurs températures

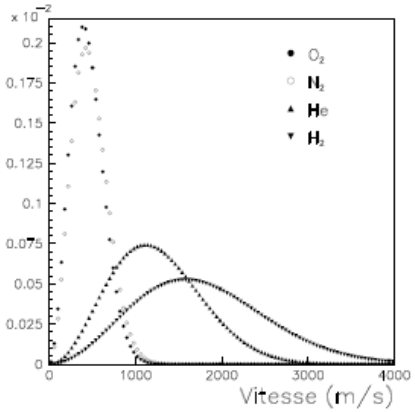


FIG. 2.2 – Distribution de probabilité du module de la vitesse de molécules de plusieurs gaz à T = 300 K

On peut en déduire la vitesse moyenne et la vitesse carré moyenne :

$$< v >= \int_{-\infty}^{+\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}$$

$$< v^2 >= \int_{-\infty}^{+\infty} v^2 f(v) dv = \frac{3k_BT}{m}$$

On retrouve là une application directe du théorème d'équipartition de l'énergie, puisqu'il y a trois degrés de libertés dans l'énergie cinétique, donc $\frac{1}{2} m < v^2 >= \frac{3}{2} k_BT$.

	Vitesse la plus probable v^*	Vitesse moyenne v_m	Vitesse quadratique moyenne u
Hydrogène H_2	1580	1780	1930
Helium He	1120	1260	1360
Azote N_2	420	470	520
Oxygène O_2	390	440	480

TAB. 2.1 – Vitesse la plus probable v^*, vitesse moyenne v_m et vitesse quadratique moyenne u pour quelques gaz à $T = 300$ K (en m/s)

Le théorème d'équipartition de l'énergie

Si l'énergie d'un système classique est la somme de n modes quadratiques (de la forme $E = \alpha x^2$) et que ce système est en contact thermique avec un réservoir à la température T, son énergie moyenne est

$$\langle E \rangle = n\frac{1}{2}k_B T$$

Démonstration : comme ci-dessus, la probabilité P(x) d'avoir une énergie $E = \alpha x^2$ est proportionnelle au facteur de Boltzmann $\exp(-\alpha x^2 / k_B T)$ d'où en la normalisant :

$$P(x) = \frac{e^{-\frac{\alpha x^2}{k_B T}}}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{k_B T}} dx}$$

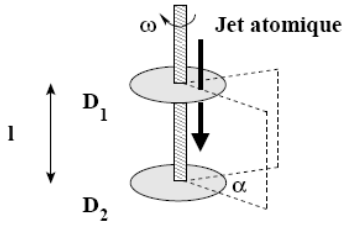
et l'énergie moyenne vaut alors :

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} EP(x)dx = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \alpha x^2 e^{-\frac{\alpha x^2}{k_B T}} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{k_B T}} dx} = \frac{1}{2}k_B T$$

Si on considère une somme de termes quadratiques, l'intégrale multiple correspondante se décompose en intégrales individuelles d'où l'énergie moyenne totale est $nk_B T / 2$ pour n termes quadratiques.

Vérification expérimentale de la distribution de vitesses dans un gaz

La mesure expérimentale de cette distribution de vitesse permet de vérifier le modèle de Maxwell-Boltzmann. Une première technique consiste à envoyer un jet de gaz émis par un four via deux disques avec des fentes qui tournent très vite avec un déphasage entre les deux disques pour sélectionner des vitesses.



La distribution des vitesses de Maxwell dans un jet atomique peut être étudiée par la *méthode d'Eldridge* : deux disques D_1 et D_2 coaxiaux et solidaires, distants de $l = 40$ cm, tournent à la même vitesse angulaire $\omega = 8000$ tr/min.
Les atomes du jet pénétrent par un orifice percé dans D_1 en position $\alpha = 0$ à l'instant $t = 0$. Ils viennent ensuite se déposer sur D_2 en position α à l'instant t.

Une autre technique est présentée ci après. Une hélice est gravée à la surface d'un cylindre qu'on fait ensuite tourner autour de son axe. Seules les particules à la vitesse v=ωL/ϕ passera. En changeant la

vitesse de rotation, on sélectionne les vitesses. D'où le data ci après. On mesure $v^4\exp(-..v^2)$ au lieu de $v^2\exp(-\ldots)$ pour deux raisons. Un premier facteur v vient de l'effusion (voir Blundell p.64): les atomes qui sortent du trou du four ne sont pas représentatifs car ils vont plus vite en moyenne, car une plus grande vitesse signifie une plus grande probabilité d'atteindre le trou de sortie. L'autre facteur v vient de la taille finie des fentes qui fait que moins de molécules passent quand il tourne plus vite: la plage de vitesses autorisées autour de v est de largeur proportionnelle à v (Blundell p.50)

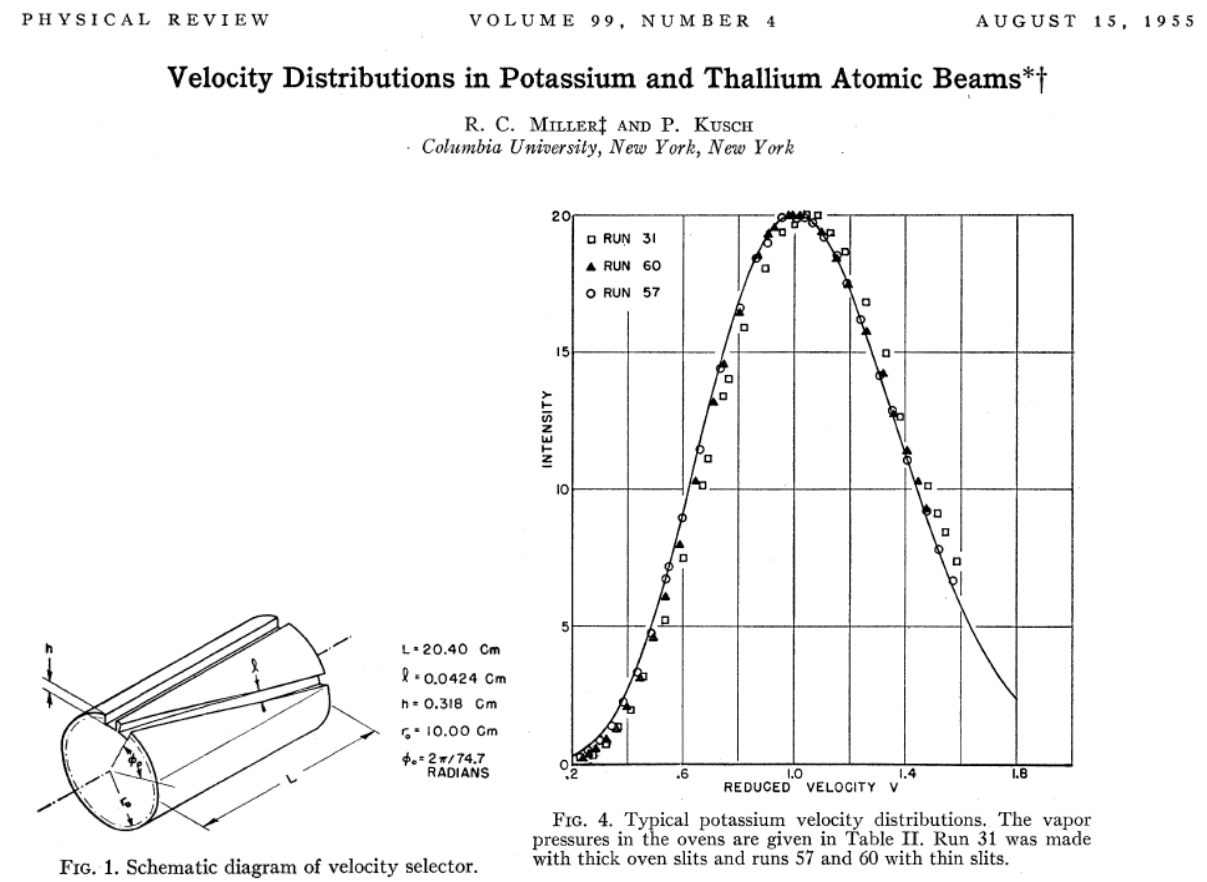


FIG. 1. Schematic diagram of velocity selector.

FIG. 4. Typical potassium velocity distributions. The vapor pressures in the ovens are given in Table II. Run 31 was made with thick oven slits and runs 57 and 60 with thin slits.

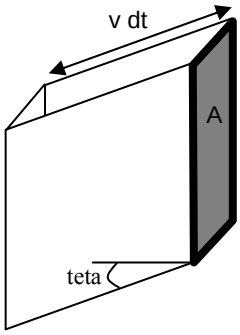
B. Loi des gaz parfaits

On cherche maintenant à déterminer la pression qu'exerce un gaz sur les parois du récipient qui le contient. Pour cela, on va évaluer la quantité de particules se déplaçant dans une direction, puis déterminer combien parmi celles-ci tapent sur la paroi par unité de temps et de surface. On calculera ensuite quel moment elles transmettent à cette paroi, ce qui permettra finalement de déduire quelle force moyenne est exercée par ces molécules sur la paroi, d'où la pression.

Démarche : on évalue le nombre de particules qui tapent une surface via Maxwell, puis on calcule l'effet de ces particules sur la paroi, et on en déduit la pression exercée sur la paroi. On doit d'abord évaluer la quantité de particules se déplaçant le long d'une trajectoire donnée. Si toutes les directions de trajectoires sont équiprobables, la fraction de molécules dont la trajectoire est comprise entre θ et $\theta+d\theta$ est égale à l'angle solide $d\Omega=2\pi\sin\theta d\theta$. D'où le nombre de molécules par unité de volume ayant une vitesse entre v et v+dv en norme et dont la direction de la trajectoire est comprise entre θ et $\theta+d\theta$ est alors

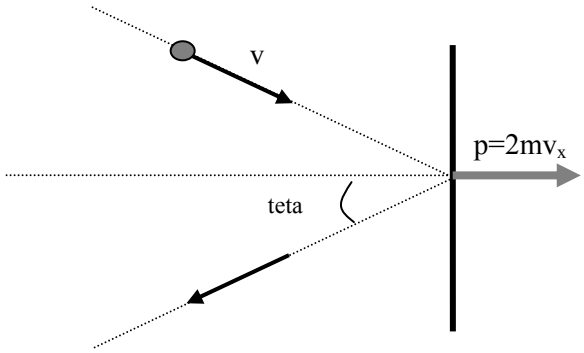
$$\frac{N}{V} f(v)dv \frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{N}{V} f(v)dv \frac{1}{2} \sin\theta d\theta$$

où le facteur 1/4π permet de bien normaliser dΩ (si tous les angles sont considérés, θ varie entre 0 et π et l'intégrale de dΩ=2πsinθdθ vaut 4π).
On cherche maintenant le nombre de particules qui vont taper une paroi d'aire A pendant un temps dt. Toutes les molécules comprise dans le volume $Avdt\cos\theta$ dessiné ci-dessous taperont A.



Il suffit de multiplier ce volume par la quantité ci-dessus pour trouver le nombre de particules de vitesse entre v et v+dv de trajectoire entre θ et θ+dθ tapant A en dt, soit $Avdt\cos\theta \frac{N}{V} f(v)dv \frac{1}{2}\sin\theta d\theta$. D'où finalement on déduit ce même nombre par unité d'aire et de temps :

$$v\cos\theta \frac{N}{V} f(v)dv \frac{1}{2}\sin\theta d\theta$$



Lorsqu'une de ces molécules tape la surface, elle lui transfère un moment de 2mvcosθ (voir schéma) par conservation du moment [1].

La force moyenne s'écrit comme un moment moyen par unité de temps donc la pression est un moment moyen par unité de temps et de surface. On en déduit la pression comme l'intégrale sur toutes les vitesses possibles et sur tous les angles θ de ce changement de moment multiplié par le nombre de particules concernées :

$$p = \int_0^\infty dv \int_0^{\pi/2} d\theta (2mv\cos\theta)(v\cos\theta \frac{N}{V} f(v) \frac{1}{2}\sin\theta d\theta)$$

$$p = m\frac{N}{V}\int_0^\infty v^2 f(v)dv \int_0^{\pi/2} d\theta \cos^2\theta \sin\theta$$

$$p = m\frac{N}{V} < v^2 > \frac{1}{3}$$

Or $< v^2 >= 3k_B T/m$ par le théorème de l'équipartition, d'où l'équation d'état :

$pV = Nk_B T = nRT$ Loi des gaz parfaits

(où n est le nombre de moles et $R=N_A k_B=8.31 J.K^{-1}mol^{-1}$).

Pour un volume donné, tous les gaz exercent une même pression, quelque soit la masse des molécules qui les composent. Il est remarquable que la pression ne dépende pas de la masse des molécules mais juste de la densité du gaz et de la température : c'est parce que des molécules plus massives

[1] On a en effet $m\vec{v_i} = m\vec{v_f} + \vec{p}$ où v_i et v_f sont les vitesses initiale et finale des molécules et p est la quantité de mouvement transférée à la paroi. La conservation de l'énergie cinétique s'écrit : $\frac{1}{2}mv_i^2 = \frac{1}{2}mv_f^2 + \frac{p^2}{2M}$ et M la masse de la paroi, est bien plus grande que m donc $v_i=v_f$ et par projection sur l'axe perpendiculaire à la paroi noté x, $\vec{p} = m\vec{v_i} - m\vec{v_f} = 2m\vec{v_x} = 2mv\cos\theta$.

transmettent certes un plus grand moment à la paroi, mais ont une vitesse moyenne plus petite, donc font moins de collisions avec la paroi. Les deux effets s'équilibrent exactement.

On nomme "conditions normales de température et de pression" la situation à pression atmosphérique à 0°C soit T=273K et p=1 atm~10^5 Pa. Dans ce cas, V= 22.4 l/mole (indépendant de la nature du gaz)

Pour un mélange de gaz en équilibre thermique, la pression totale est juste la somme des pressions de chaque composant du gaz :

$$p = \sum_i n_i k_B T = \sum_i p_i \qquad \text{Loi de Dalton des pressions partielles}$$

Chaque gaz du mélange se comporte comme si il était seul à occuper le volume total. Si un gaz est par exemple composé de 50% de N_2, 40% de O_2 et 10% de H_2, et que la pression totale est de 1 Bar (10^5 Pa), les pressions partielles des gaz dans le volume total seront de 0.5 Bar, 0.4 Bar et 0.1 Bar. Cette loi est mise en évidence par l'expérience de Berthollet qui consiste à mettre en communication des enceintes contenant des gaz pur à pression connue et mesurer ensuite la pression resultante totale.

L'équation d'état des gaz parfaits constitue une bonne définition pratique de la température. Connaissant le volume et la pression, on en déduit la température de façon absolue. C'est d'ailleurs cette loi qui a suggéré l'existence du zéro absolue. En effet, en mesurant des gaz dilués, on a constaté que la quantité $PV/(T(°C)+273.15)$ était constante, ce qui suggérait que la vraie température physique était en fait à mesurer sur une échelle débutant à -273.15°C.
Attention, cette équation n'est plus valable à très basse température et il ne sera pas surprenant de la voir violer le troisième principe de la thermodynamique lorsque nous l'énoncerons.

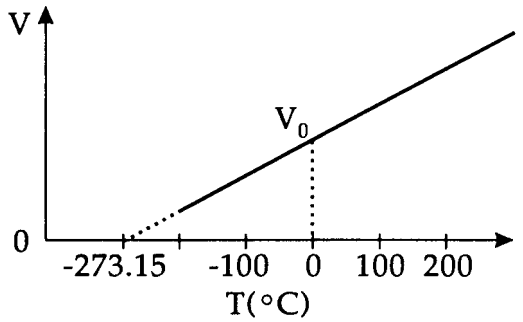


Figure 1.2. VT diagram of a dilute gas.

C. Energie interne

Pour un gaz ***monoatomique***, on peut approximer l'énergie interne totale par sa valeur moyenne d'après Maxwell :

$$U = N\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = N\frac{1}{2}mu^2 = N\frac{1}{2}m\left(\sqrt{\frac{3k_BT}{m}}\right)^2 = \frac{3}{2}Nk_BT$$

Donc l'énergie interne s'écrit

$$U = \frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2}Nk_BT \qquad \text{Energie interne d'un gaz parfait monoatomique}$$

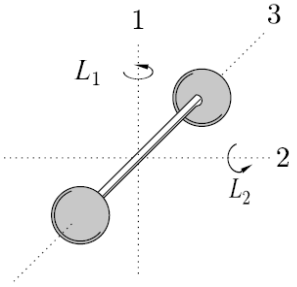
où on a posé n le nombre de moles et R tels que $nR = Nk_B$. On en déduit:

$$pV = \frac{2}{3}U \qquad \text{Relation de Bernouilli}$$

A.N : à 300K, une mole a une énergie U=3/2 * 8.31 * 300 = 3740 J. C'est l'énergie qu'aurait la chute d'un corps de 1kg de 370 m. Mais les mouvements étant désordonnés, on ne peut pas l'utiliser en tant que telle.

Réciproquement, connaissant $U = \frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2}Nk_BT$ et la relation de Bernouilli $pV = \frac{2}{3}U$, on en déduit $U = \frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2}pV$ d'où la loi des gaz parfaits en posant $R = k_B \mathrm{N}_A$.

Pour un gaz ***diatomique***, c'est à dire formé de molécules de deux atomes, on ne peut plus considérer seulement l'énergie cinétique de translation des particules. Il peut maintenant y avoir des mouvements de rotation et de vibration de la molécule composée de deux atomes. Si on considère la molécule comme un ressort rigide, elle peut tourner autour de deux axes. Cela correspond à deux termes :



Energie de rotation : $\frac{L_1^2}{2I_1} + \frac{L_2^2}{2I_2}$

où L_1 et L_2 sont les moments cinétiques et I_1 et I_2 les moments d'inertie. Nous négligeons la rotation autour de l'axe noté 3 de la particule elle même car dans ce cas, le moment d'inertie est très faible donc l'énergie de rotation est très grande et ne peut être excitée par k_BT qui est trop faible.

La molécule peut aussi vibrer le long de son axe comme un ressort d'où l'énergie associée aux mouvements relatifs des deux atomes l'un par rapport à l'autre et l'énergie potentielle du ressort. On écrit ces deux énergies

Energie de vibration : $\frac{1}{2}\mu\left(\frac{dr_1}{dt} - \frac{dr_2}{dt}\right)^2 + \frac{1}{2}k(r_1 - r_2)^2$

où μ est la masse réduite et k la constante de raideur du ressort. Cependant, les énergie de vibration sont typiquement de l'ordre du 3000K. Donc ces énergies ne doivent être prises en compte qu'à haute température.

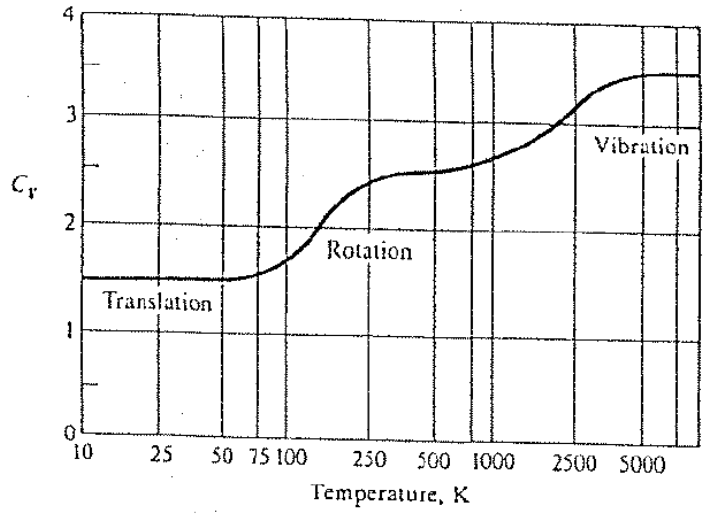
Ainsi, à température ambiante, on peut considérer la molécule comme rigide et il y a donc seulement trois degrés de liberté de translation selon les 3 axes et deux degrés de liberté de rotation donc au lieu de $\frac{3}{2}k_BT$ pour un gaz monoatomique, on aura ici $\frac{5}{2}k_BT$ d'où l'énergie interne vaudra cette fois

$$U = \frac{5}{2}nRT = \frac{5}{2}pV$$

De façon plus générale, l'énergie interne s'écrira :

$U = cnRT$	Energie interne d'un gaz parfait (c=3/2, 5/2, ...)

où c est un demi entier : c=3/2 pour un gaz monoatomique, c=5/2 pour un gaz diatomique à basse température, c=7/2 pour un gaz diatomique à haute température, etc, comme par exemple sur de l'hydrogène :



Capacité thermique pour un gaz de H_2

D. Coefficients thermiques pour un gaz parfait, un liquide ou un solide

Pour le gaz parfait, on peut déduire les coefficients thermiques de l'énergie interne:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial (cnRT)}{\partial T}\right)_V = cnR$$

$H = U + pV = U + nRT$ donc

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial (U + nRT)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + nR = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + nR = cnR + nR = (c+1)nR$$

car U ne dépend pas de V ou p mais que de T pour le gaz parfait. D'où

$C_P - C_V = nR$ *relation de Mayer pour les gaz parfaits*

Cette relation présente l'interêt de ne pas dépendre de la température ni de la nature du gaz parfait (mono ou polyatomique par exemple).

Le coefficient $\gamma = C_P / C_V$ vaut ici $\gamma = (c+1)/c$. Pour un gaz monoatomique, c=3/2 et γ est donc constant. Par contre, pour un gaz polyatomique, c est le nombre de degrés de liberté divisé par 2. Ce nombre augmente quand on chauffe le gaz. On observe donc en général des paliers pour γ et des marches quand on gagne des degrés de liberté (par exemple quand la molécule peut vibrer). C'est pourquoi on préfèrera dans la suite exprimer les capacités thermiques en fonction de γ.

Un liquide ou un solide sont très différents d'un gaz car ils sont peu compressibles. Si nous voulons mesurer C_V dans un solide ou un liquide, il faudrait augmenter sa température en maintenant son volume constant, mais du fait de sa faible compressibilité, il faudrait pour cela appliquer des pressions gigantesques. Au contraire, la mesure de C_P est aisée car le solide est en général à pression atmosphérique constante. On peut cependant déduire C_V de C_P en adaptant la relation de Mayer grâce aux équations de Maxwell et à la définition de α et κ_T :

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 = -T\left(\frac{1}{-V\kappa_T}\right)(V\alpha)^2$$

$$C_P - C_V = \frac{\alpha^2}{\kappa_T}VT \quad \textit{relation de Mayer généralisée}$$

Dans un solide ou un liquide, le second membre $\alpha^2 VT/\kappa_T$ est négligeable devant C donc

$C_P \approx C_V$ (liquides et solides)

On ne les distingue plus, leur mesure se faisant à pression constante.

E. Entropie et équation fondamentale

On a vu que le gaz parfait est décrit par les équations suivantes :

$$pV = nRT = Nk_BT$$

$$U = cnRT = cNk_BT$$

Il est possible ici de remonter à l'équation fondamentale si l'on parvient à exprimer S fonction de U,V,N (car on connaît déjà U). On va utiliser l'équation d'Euler : $TS - pV + \mu N = U$ en l'écrivant pour S :

$$S = \frac{U}{T} + \frac{pV}{T} - \frac{\mu N}{T} = cNk_B + Nk_B - \frac{\mu N}{T}$$

On utilise Gibbs Duhem pour obtenir μ/T:

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{p}{T}\right) - Nd\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0$$

$$Nd\left(\frac{\mu}{T}\right) = Ud\left(\frac{cNk_B}{U}\right) + Vd\left(\frac{Nk_B}{V}\right) = \frac{ck_BUdN - cNk_BdU}{U} + \frac{k_BVdN - Nk_BdV}{V}$$

$$= ck_BdN - cNk_B\frac{dU}{U} + k_BdN - Nk_B\frac{dV}{V}$$

d'où en redivisant par N,

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = ck_B\frac{dN}{N} - ck_B\frac{dU}{U} + k_B\frac{dN}{N} - k_B\frac{dV}{V}$$

On intègre finalement : $\frac{\mu}{T} = (c+1)k_B\ln\frac{N}{N_0} - ck_B\ln\frac{U}{U_0} - k_B\ln\frac{V}{V_0} + cste$

On en tire l'entropie via Euler :

$$S = cNk_B + Nk_B - N(c+1)k_B\ln\frac{N}{N_0} + Nck_B\ln\frac{U}{U_0} + Nk_B\ln\frac{V}{V_0} + N*cste$$

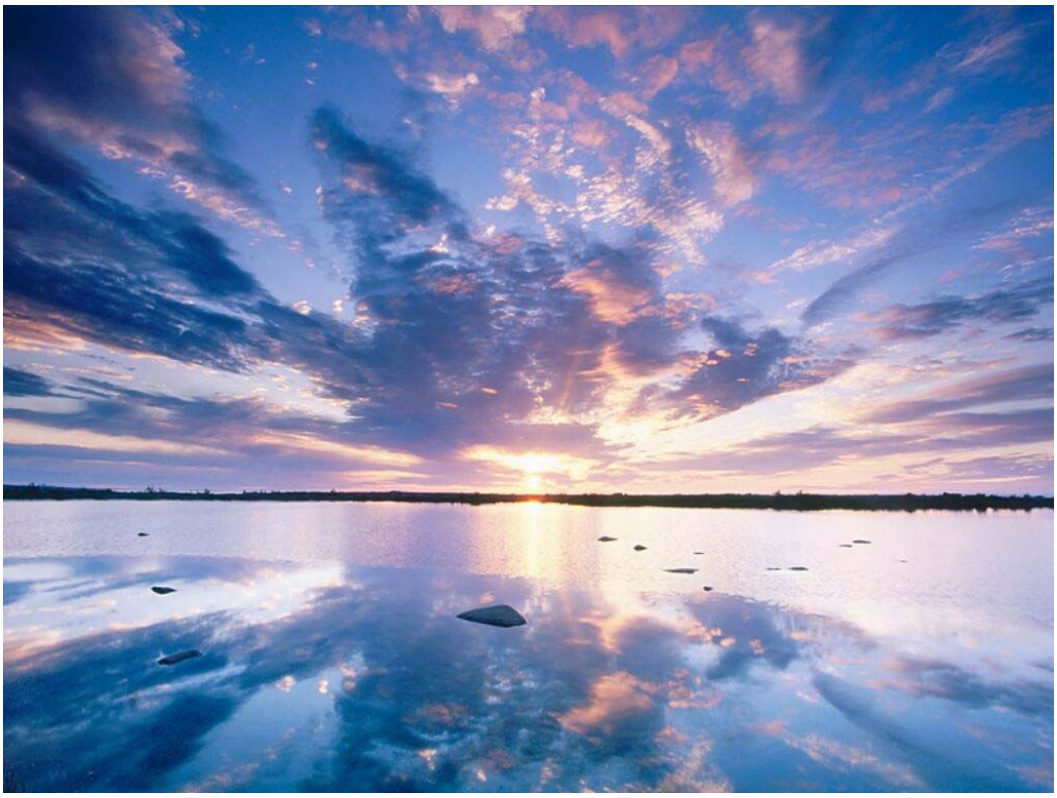
$$\boxed{S = N*cste + k_BN\ln\left[\left(\frac{N}{N_0}\right)^{-c-1}\left(\frac{U}{U_0}\right)^c\left(\frac{V}{V_0}\right)\right] \qquad \text{Entropie d'un gaz parfait}}$$

Par exemple, à nombre de particules fixé N, pour un gaz monoatomique où c=3/2, on observe que

$$\Delta S_{i\to f} = Nk_B \ln \frac{U_f^{\ 3/2}}{U_i^{\ 3/2}} + Nk_B \ln \frac{V_f}{V_i} = Nk_B \ln\left(\frac{T_f^{3/2} V_f}{T_i^{3/2} V_i}\right)$$

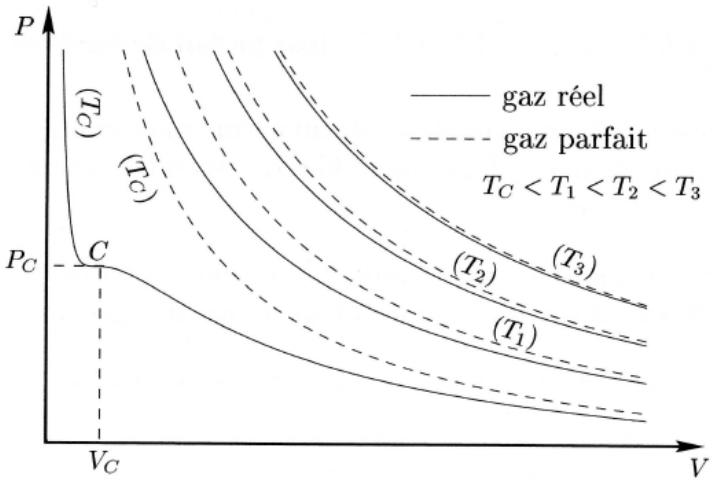
On observe bien que quand le volume du gaz augmente, son entropie augmente. Attention, cette équation n'est plus valable à très basse température. Cette équation fondamentale S=S(U,V,N) définit entièrement le système. Notez bien ici que la connaissance d'une équation d'état seulement, par exemple $pV = nRT$, n'aurait pas suffi pour trouver l'entropie S. Alors qu'à l'inverse, la connaissance de S permet de trouver $pV = nRT$.

VI. Les fluides réels



On appelle de façon générale "fluide" un gaz ou un liquide. Le gaz parfait est un exemple de fluide que nous avons traité ci-dessus. Il présuppose l'absence d'interaction entre les particules qui le compose. Plus généralement, on intéressera ici aux fluides purs homogènes où il peut y avoir des interactions.

Les gaz non parfaits diffèrent peu des gaz parfaits, comme le montre la figure et le tableau suivants sauf près de leur température de transition vers le liquide, comme on le verra plus loin :



	T = 92 K	T = 292 K
Azote N_2	1,419 (+ 1,4%)	1,398 (– 0,14 %)
Oxygène O_2	1,404 (+ 0,3 %)	1,398 (– 0,14 %)

TAB. 6.1 – Valeur du coefficient γ des gaz et écart par rapport à sa valeur théorique calculée dans le modèle du gaz parfait (1,4 dans cette gamme de température) pour quelques gaz

D'un point de vue thermodynamique, ces fluides suivent toujours les principes de base et sont en général caractérisés par une équation d'état, par exemple du type

$$V = Nf(T,P)$$

ou encore, ramené à un volume molaire :

$$V_m = f(T,P)$$

Rappelons à nouveau que cette équation ne suffit pas pour caractériser toute l'information thermodynamique, c'est à dire que ce n'est pas une équation fondamentale. Mais sa connaissance (souvent expérimentale) permet quand même de développer une partie du formalisme thermodynamique.

On va considérer ici un fluide caractérisé par le développement du Viriel (c'est un gaz non parfait) et un autre caractérisé par l'équation d'état de van der Waals (là encore pour un gaz non parfait). On parle souvent de "fluides réels" dans ce cas, en opposition avec le modèle du gaz parfait. Puis on traitera du cas d'un liquide.

A. Gaz non parfait : le développement du Viriel

"Viriel" signifie potentiel ou force en latin, c'est une appellation proposée par K. Onnes pour décrire les effets dus aux forces entre molécules qui vont affecter la loi des gaz parfaits. Pour mesurer l'écart à la loi des gaz parfaits, on introduit le facteur de compressibilité Z :

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT}$$

Pour comparer entre elles les lois suivies par les gaz, on introduit de plus des coordonnées réduites en fonction du point critique où il y a liquéfaction : $T_r=T/T_C$, $p_r=p/p_c$. On trace alors Z en fonction de ces coordonnées (ci contre).

On observe que de nombreux gaz suivent un comportement relativement universel. C'est le principe des états correspondants. On observe également qu'aux basses pressions, Z<1, donc le gaz réel est plus compressible qu'un gaz parfait.

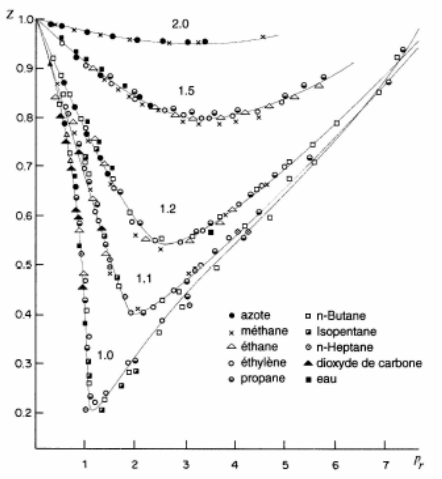


FIG. 6.3 – Facteur de compressibilité réduite Z_r de divers fluides en fonction de la pression réduite p_r pour plusieures valeurs de la température réduite T_r (figure extraire de [32])

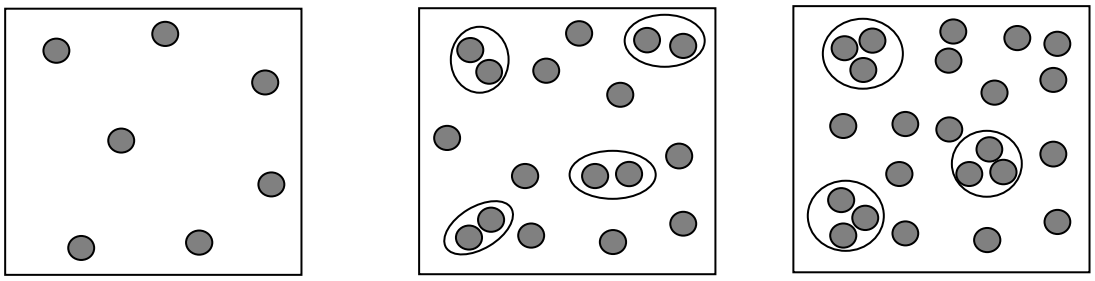
Pour décrire un gaz réel, on voit que Z tend vers 1 quand p tend vers 0 (limite du gaz parfait) donc on peut faire un développement limité près de cette valeur. Si on se place près de p=0, cela revient à se placer près de V infini. Donc on peut écrire ce développement en puissance de p ou de 1/V. Si on considère une mole de gaz là encore pour une écriture plus simple, on effectue ce *développement du viriel* :

$$\boxed{\begin{aligned} Z = \frac{pV_m}{RT} &= 1 + \frac{B(T)}{V_M} + \frac{C(T)}{V_M^2} + \frac{D(T)}{V_M^3} + \ldots \\ &= 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + D'(T)P^3 + \ldots \end{aligned} \quad \text{Développement du Viriel}}$$

Toutes les quantités peuvent alors également être développés ainsi, par exemple

$$C_V = C_V^{gaz\ parfait} + RT\left[\frac{1}{V}\frac{d^2(BT)}{dT^2} + \frac{1}{2V^2}\frac{d^2(CT)}{dT^2} + \frac{1}{2V^3}\frac{d^2(DT)}{dT^2} + \ldots\right]$$

Le terme en 1/V décrit les interactions entre deux molécules, le terme en $1/V^2$ celles à trois molécules, etc. Plus la concentration est grande, plus l'importance des termes successifs est élevée (voir figure):



Quand la concentration augmente dans le gaz, les interactions à deux corps, puis à trois corps deviennent non négligeables. (extrait de Les Etats de la Matière, De Meglio)

Les coefficients B, C, … peuvent être modélisés avec des modèles d'interactions entre molécules, et leur mesure permet de contraindre ces modèles. En effet, écrivons l'énergie interne d'un gaz avec un potentiel d'interaction V entre particules i et j selon :

$$U = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} V\left(\left|\vec{r_i} - \vec{r_j}\right|\right)$$

Pour calculer la pression, on écrit d'abord la fonction de partition z puis l'énergie libre $F = -k_B T \ln(z)$ puis la pression comme dérivée partielle de F. La fonction de partition z (ne pas confondre avec Z du Viriel) s'écrit :

$$z = z_{e.cin} * z_{e.pot}$$

où $z_{e.cin}$ correspond au premier terme cinétique, qui doit, si on le considère seul, redonner la loi des gaz parfaits. Le second terme s'écrit, via $z \propto \exp(-\beta U)$:

$$z_{e.pot} = \frac{1}{V^N} \int d^3 r_1 \ldots \int d^3 r_N e^{-\beta \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} V\left(\left|\vec{r_i} - \vec{r_j}\right|\right)} = 1 + \frac{1}{V^N} \int d^3 r_1 \ldots \int d^3 r_N \left[e^{-\beta \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} V\left(\left|\vec{r_i} - \vec{r_j}\right|\right)} - 1 \right]$$

On peut montrer que cette intégrale s'approxime pour un gaz suffisamment dilué où il n'existe que des chocs à deux molécules indépendants à :

$$z_{e.pot} = 1 + \frac{1}{V} \frac{N^2}{2} \int d^3 r \left[e^{-\beta V(r)} - 1 \right] = 1 - \frac{NB(T)}{V}$$

$$B(T) = -\frac{N}{2} \int d^3 r \left[e^{-\beta V(r)} - 1 \right]$$

D'où l'énergie libre s'écrit :

$$F = -k_B T \ln(z_{e.cin} z_{e.pot}) = F_0 - k_B T \ln\left(1 - \frac{NB(T)}{V}\right)$$

Où F_0 est l'énergie libre pour un gaz parfait sans interaction. On fait un dl au premier ordre du deuxième terme en supposant les interactions faibles, d'où

$$F = F_0 + k_B T \frac{NB(T)}{V}$$

La pression vaut alors

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial F_0}{\partial V}\right)_T + k_B T \frac{NB(T)}{V^2}$$

Le premier terme redonne nécessairement la loi des gaz parfaits. On peut donc écrire cette expression sous la forme :

$$p = \frac{nRT}{V} + k_B T \frac{NB(T)}{V^2}$$

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m}$$

où $V_m = V/n$. On reconnaît le développement du Viriel au premier ordre, où $B(T) = -N/2\int d^3r\left[e^{-\beta V(r)} - 1\right]$: on voit donc dans ce modèle simple comment les interactions entre particules peuvent être reliées aux coefficients du Viriel. Réciproquement, la mesure expérimentale de l'écart à la loi des gaz parfaits permet de mesurer B(T) et de le comparer à des modèles particuliers.

Nature des forces d'interaction dans un gaz neutre

A grande distance, dans un gaz neutre, les forces intermoléculaires ne sont pas coulombiennes mais de type van der Waals. Elles viennent des corrélations entre polarisations électriques de ces molécules. Elles sont attractives à longue distance et correspondent à des interactions électrostatiques entre dipôles électriques portés par les molécules. Chaque dipôle induit un champ électrique sur un dipôle voisin qui varie en $1/r^3$ donc l'interaction entre deux dipôles varie en $1/r^6$. La force correspondante varie en $1/r^7$. Ces forces sont anisotropes. Elles peuvent avoir plusieurs origines selon la nature des dipôles dans le gaz considéré :

- Si les dipôles sont permanents (par exemple dans HCl, NH_3, H_2O…), ils s'influencent via leurs orientations qui ne sont pas toutes équivalentes, d'où la force de Keesom :

$$F_K = C_K \frac{\mathrm{p}^4}{T}\frac{1}{r^7} \qquad \text{Force de Keesom}$$

où p est le moment dipolaire, r la distance entre molécules, C_K une constante. Son signe peut changer avec le sens des dipôles.

- Si il y a des dipôles permanents et d'autres non permanents : un dipôle permanent porté par une molécule A crée un champ électrique qui induit un dipôle sur une molécule B, d'où l'interaction entre les dipôles A et B appelée force de Debye :

$$F_D = C_D \chi_B \frac{\mathrm{p}_A^2}{T}\frac{1}{r^7} \qquad \text{Force de Debye}$$

où χ_B est la polarisabilité de la molécule B. Elle est toujours positive.

- Si il n'y a pas de dipôles permanents, il peut quand même y avoir interaction dipolaire : en effet, si une molécule A a une répartition dissymétrique de son nuage électronique, elle présente alors un moment dipolaire instantané qui provoque par influence la polarisation d'une molécule voisine. Cet effet est proportionnel à la polarisabilité des deux molécules impliquées d'où la force de London, toujours positive également.

$$F_L = C_L \chi_A \chi_B \frac{1}{r^7} \qquad \text{Force de London}$$

Dans la table ci-contre, on voit quelques valeurs typiques de ces forces et de leurs énergies associées pour différents gaz : quand le gaz est polaire (HCl, NH_3, H_2O), la force de Keesom domine clairement. Par contre, pour des gaz non polaires, seule la force de London compte. La force de Debye est globalement négligeable.

	E_K	E_D	E_L	E_{vdw}
Ar	0	0	0,486	0,486
CO	≈ 0	≈ 0	0,5	0,5
HCl	0,189	0,057	0,962	1,208
NH_3	0,761	0,089	0,842	1,691
H_2O	2,079	0,110	0,514	2,703

TAB. 2.2 – Energies de Keesom, Debye, London et van der Waals pour quelques molécules en J/mol (valeurs extraites de G. Dévoré, *Cours de Chimie*, Vuibert, Paris, 1984)

A courte distance

Les forces à courte distance deviennent répulsives, à cause du principe d'exclusion de Pauli qui empêche deux électrons de coexister. Le potentiel caractéristique de ces forces est bien représenté phénoménologiquement par la formule de Lennard-Jonnes :

$$V(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right] \qquad \text{Potentiel de Lennard-Jonnes}$$

B. Gaz non parfait : modèle de van der Waals

Une autre façon de décrire l'effet des interactions est proposée par van der Waals. Non seulement elle améliore la description des gaz, mais surtout, elle s'applique aussi aux liquides ce qui montre que gaz et liquides décrivent en fait des états de même nature desordonnée, très différente de l'état solide cristallin. Van der Waals propose deux corrections au modèle du gaz parfait où $pV = nRT$:

Pour tenir compte des interactions entre molécules : on remplace p ***par*** $p + n^2 a / V^2$

En effet, si il y a n moles de gaz dans le volume V, le nombre de premiers voisins d'une molécule donnée est proportionnel à n/V (la densité). Les interactions moléculaires attractives à courte distance que subit chaque molécule doivent donc abaisser l'énergie potentielle d'une quantité proportionnelle à n/V. Puisqu'il y a un nombre de particules total dans le gaz proportionnel à n, l'effet total sur l'énergie est en $an * n / V = an^2 / V$ où a est une constante caractéristique de la force des interactions.

Pour évaluer l'effet de ce terme sur la pression, imaginons qu'on change le volume du gaz V de dV, alors l'énergie qui est en an^2 / V changera de $-an^2 dV / V^2$. On peut imaginer ce changement comme équivalent à l'effet d'une pression effective « moléculaire » p_m qui mènerait au même changement d'énergie, soit $-p_m dV = -an^2 dV / V^2$ d'où $p_m = an^2 / V^2$. On doit donc remplacer la pression p dans la loi des gaz parfaits par $p + an^2 / V^2$. Il y a un signe + car les interactions attractives réduisent la pression réelle p par rapport à la pression $p_{gaz\ parfait}$ qu'aurait ce gaz sans interaction. Dans la loi des gaz parfaits, en mettant $p + an^2 / V^2$ au lieu de $p_{gaz\ parfait}$, on a bien réduit $p_{gaz\ parfait}$ de an^2 / V^2.

Pour tenir compte du volume occupé par les molécules dans le gaz, on remplace V ***par*** $V - nb$ où b dépend de la nature du gaz considéré.

L'équation des gaz parfaits devient donc pour n moles l'équation d'état de van der Waals :

$$\left(p + n^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \qquad \text{Equation de van der Waals}$$

Qu'on peut aussi écrire

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - n^2 \frac{a}{V^2} \quad et\ pour\ une\ mole : \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

où V_m=V/n est le volume molaire. Les constantes a et b seront caractéristiques du gaz étudié, comme le montre le tableau ci-après. Pour b, il suffit de calculer le volume qu'occuperaient les molécules. Si on les assimile à des sphères de rayon σ, b vaut N_A*4/3πσ^3.

	a	b	σ
Hydrogène H_2	2,48 10^{-2}	2,66 10^{-5}	2,76
Hélium He	3,44 10^{-3}	2,37 10^{-5}	2,66
Azote N_2	1,30 10^{-1}	3,91 10^{-5}	3,14
Oxygène O_2	1,38 10^{-1}	3,18 10^{-5}	2,93

TAB. 6.2 – Constantes de van der Waals a (en J m^3 mol^{-2}) et b (en m^3 mol^{-1}) et diamètres σ des molécules (en 10^{-10} m) pour quelques gaz

C. Les détentes

La différence entre les modèles de gaz parfait et de van der Waals n'apparaît pas si on se contente d'observer les formules qui les caractérisent. Cependant, elle est essentielle et mène à des comportements qualitativement différents dans certaines circonstances. Par exemple, on montrera dans la partie sur les transitions de phases qu'un modèle de gaz parfait ne permet pas d'expliquer pourquoi sous une température donnée, apparaît une transition de phase vers un liquide. Au contraire, un modèle de type van der Waals qui tient compte des interactions permet de faire apparaître la transition de phase. Cela démontre à fortiori qu'une transition de phase apparaît car sous une certaine température, les interactions jouent un rôle suffisamment fort pour obliger les molécules à s'assembler différemment. Un autre exemple d'une différence qualitative entre les deux modèles apparaît lors d'une détente de Joule.

1. Détente de Joule (ou Joule-Gay Lussac)

La détente de Joule (parfois appelée détente de Joule-Gay Lussac) est un processus irréversible où on fait se détendre un gaz en mettant l'enceinte dans laquelle il est contenu en communication avec une enceinte vide. La détente est le processus où le gaz remplit l'autre enceinte. On va chercher ici à évaluer le changement de température que subit le gaz au cours de cette détente.

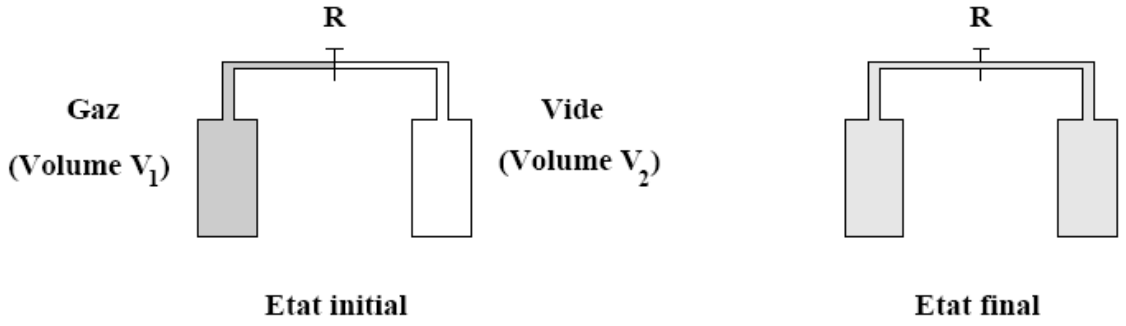


FIG. 6.14 – Principe de l'expérience de Joule - Gay-Lussac

Au cours d'une telle détente, aucun travail n'est effectué (δW=0). L'enceinte étant isolée thermiquement de l'extérieur, aucun échange de chaleur avec extérieur n'a lieu (δQ=0). Le premier principe impose dU=0. Donc l'énergie totale U du gaz dans l'enceinte est conservée au cours de la détente. Par contre, l'entropie va augmenter au cours de cette détente. Pour déterminer la variation de température du gaz quand on le détend, nous introduisons le coefficient de Joule qui mesure ce changement à U constant:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \qquad \text{Coefficient de Joule}$$

De sorte que le changement de température au cours de la détente s'exprime :

$$\Delta T = \int_{V_1}^{V_2} \mu_J dV$$

Ce coefficient ne se calcule pas directement pour un gaz de van der Waals, car la condition « U constant » n'est pas simple à traduire. Il serait plus commode de faire apparaître des coefficients mesurables par ailleurs. On va ici faire apparaître le coefficient de dilatation isochore (à volume fixé) $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ et la capacité thermique du gaz à volume fixé C_V :

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{C_V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

Où on a utilisé $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$

$$dU = TdS - pdV \;\Rightarrow\; \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

$$\mu_J = -\frac{1}{C_V}\left(T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right)$$

On utilise enfin la relation de Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ d'où :

$$\mu_J = -\frac{1}{C_V}\left(T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right)$$

- Pour un *gaz parfait*, $pV = nRT$ donc

$$\mu_J = -\frac{1}{C_V}\left(T\frac{nR}{V} - p\right) = -\frac{1}{C_V}(p - p) = 0$$

Il n'y a pas de changement de température lors de la détente de Joule.

- Pour un *gaz de van der Waals*, en l'exprimant avec le volume molaire V_m

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \text{ donc } \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_m - b}$$

$$\mu_J = -\frac{1}{C_V}\left(T\frac{R}{V_m - b} - p\right) = -\frac{1}{C_V}\left(T\frac{R}{V_m - b} - \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{V_m^2}\right) = -\frac{1}{C_V}\frac{a}{V_m^2}$$

Donc si on augmente le volume de V_1 à V_2, il apparaît un changement de température

$$\Delta T = \int_{V_1}^{V_2} \mu_J dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{C_V}\frac{a}{V_m^2} dV = \frac{a}{C_V}\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right) < 0$$

Le gaz se refroidit lors de la détente. Physiquement, cela vient de ce que le gaz réel par rapport au gaz parfait présente des interactions attractives de type van der Waals entre ses molécules ou atomes. Quand on détend le gaz, la distance entre molécules augmente. Cela force le gaz à effectuer un travail contre les interactions attractives. L'énergie totale étant constante, ce travail s'effectue au détriment de son énergie cinétique : les molécules vont ralentir car elles doivent travailler contre les interactions. Qui dit ralentissement des molécules dit finalement réduction de la température.

On voit ici une différence qualitative entre un modèle de gaz parfait et un modèle tenant compte des interactions.

2. Détente isotherme

Ici, on suppose que l'enceinte n'est plus isolée mais thermalisée à une température T. On n'a donc plus U constant à cause des possibles échanges de chaleur mais T est constant. On cherche alors le changement pour U fonction du changement de volume V à T fixé, soit $(\partial U / \partial V)_T$. On réutilise les relations ci-dessus :

$$dU = TdS - pdV \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

On en déduit le changement d'énergie interne U quand on détend le gaz de V_1 à V_2 :

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \int_{V_1}^{V_2}\left(T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right)dV$$

- Pour un gaz parfait, $pV = nRT$ donc

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2}\left(T\frac{nR}{V} - p\right)dV = 0$$

Il n'y a pas de changement d'énergie interne.

- Pour un gaz de van der Waals, en l'exprimant avec le volume molaire V_m

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \text{ donc } \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_m - b}$$

$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \left(T\frac{R}{V_m - b} - p \right) dV = \int_{V_1}^{V_2} \left(T\frac{R}{V_m - b} - \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{V_m^2} \right) dV$$

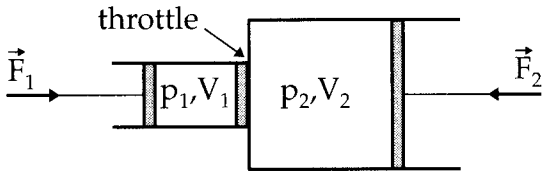
$$\Delta U = \int_{V_1}^{V_2} \frac{a}{V_m^2} dV = a\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right)$$

Les interactions entre particules via le terme "a" sont responsables du changement d'énergie interne.

3. Détente de Joule-Thomson ou Joule-Kelvin :

On va décrire ici un autre type de détente plus subtile mais d'un grand intérêt pratique pour la liquéfaction des gaz. L'idée est de pouvoir créer une machine qui non seulement utilise une détente pour refroidir le gaz, mais peut ensuite utiliser ce gaz froid pour réalimenter la machine et le refroidir encore plus, jusqu'à finalement le liquéfier. Une détente simple de type Joule ne sert donc à rien. D'où la proposition d'un nouveau dispositif par Joule et Thomson (plus tard anobli Lord Kelvin, d'où les deux noms possibles Joule-Thomson ou Joule-Kelvin).

On place un gaz dans une enceinte de volume de gaz V_1 petit et on maintient d'un côté de l'enceinte une forte pression p_1. De l'autre côté, au lieu d'ouvrir simplement la paroi vers une autre enceinte plus grande comme dans la détente de Joule, on laisse cette fois le gaz passer dans un volume plus grand V_2 via un milieu poreux (céramique poreuse, fibres de verre...) ou un étranglement (*throttle* en anglais) tout en maintenant dans le volume 2 une pression p_2 plus faible. L'étranglement va ralentir le débit du gaz et permettre de maintenir la différence de pressions entre les deux enceintes et assurer un flux permanent de gaz. Dans les réalisations pratiques utilisant ce dispositif, la pression p_2 faible est créée en pompant l'espace V_2, le gaz pompé étant ensuite réinjecté dans le volume 1. D'où l'intérêt de l'étranglement : sans lui, la détente ne pourrait être maintenue, le gaz passant trop vite vers 2.



Si on considère le gaz de volume V_1 passant par l'étranglement, il va subir un changement d'énergie interne en passant dans V_2 à cause du travail fourni par les pistons. Puisqu'il n'y a pas ici de variation de chaleur δQ, l'enceinte étant isolée thermiquement, la variation d'énergie U se résume à la variation de travail. Le travail exercé par le piston sur le volume V_1 pour le faire passer par l'étranglement vaut $+p_1V_1$ (travail reçu par le gaz). Ce gaz une fois passé va exercer sur le gaz qui est devant lui dans l'enceinte 2 un travail $-p_2V_2$ (travail fourni par le gaz donc compté négativement). Ici la détente s'effectue à $\delta Q = 0$, donc le changement d'énergie interne est égal au travail total (travail reçu – travail fourni), soit :

$$U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2$$

On peut réécrire cette relation en terme d'enthalpie :

$$p_2V_2 + U_2 = p_1V_1 + U_1 \text{ d'où } H_2 = H_1$$

La détente de Joule-Thomson se fait à enthalpie constante.

On veut déterminer le changement de température au passage vers l'enceinte 2 sous l'effet des différences de pression, soit le coefficient de Joule Thomson $\mu_{JT} = (\partial T / \partial p)_H$ en fonction de quantités mesurables expérimentalement, soit ici la capacité thermique et le coefficient de dilatation isobare $\alpha = (\partial V / \partial T)_P / V$. La démonstration est analogue, mais H joue le rôle de U. On utilise, à N constant :

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{C_P}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

où on a utilisé $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$

$$dH = TdS + Vdp \;\Rightarrow\; \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$$

$$\mu_{JT} = -\frac{1}{C_P}\left(T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V\right)$$

On utilise enfin la relation de Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ d'où :

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_P}\left(T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right)$$

On en déduit le changement de température au cours du processus :

$$\Delta T = \int_{p_1}^{p_2} \mu_{JT} dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{C_P}\left(T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right) dp$$

Pour un gaz parfait,

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_P}\left(T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right) = \frac{1}{C_P}\left(T\frac{nR}{p} - V\right) = 0$$

De même que pour la détente de Joule, il n'y a pas de changement de température. Par contre, pour un gaz réel, un changement de pression Δp introduira un changement de température ΔT. Le signe de ΔT peut être positif ou négatif. Donc à la différence de la détente de Joule, ici, il peut y avoir refroidissement ou réchauffement, selon le signe de μ_{JT}.

Si $\mu_{JT}>0$, la chute de pression entraîne une chute de température.

Si $\mu_{JT}<0$, la chute de pression entraîne un réchauffement.

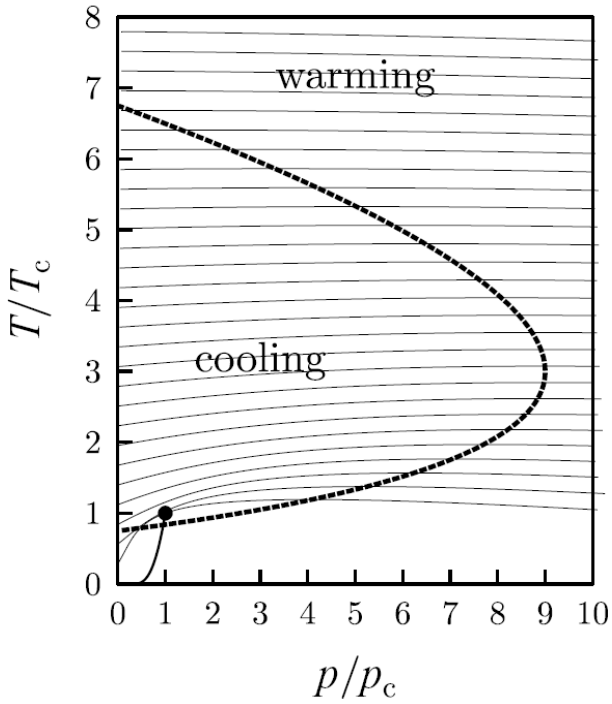
En général, μ_{JT} dépend de la température et ne devient positif qu'en dessous d'une température dite d'inversion définie par

$$\mu_{JT} = 0 \;\Rightarrow\; T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = 0 \;\Rightarrow\; \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T}$$

La raison physique est la même que pour la détente de Joule : au cours du passage dans l'enceinte 2 de pression et volume différents, la distance entre molécules augmente (ou diminue), et cela oblige le gaz à travailler contre (ou avec) les forces d'interactions attractives dont on tient cette fois compte. Sa température va alors diminuer (ou augmenter). Par exemple, pour le modèle de van der Waals,

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

Donc le coefficient $(\partial V / \partial T)_p$ est différent de V/T et μ_{JT} n'est pas nul. On trace pour ce gaz de van der Waals les lignes d'enthalpie constante (isenthalpes) dans un diagramme p-T. On se place sur l'une de ces courbes en fonction de la température et de la pression initiales. Si on est à gauche du maximum, la détente va refroidir le gaz car la pente $\mu_{JT} = (\partial T / \partial p)_H$ est positive. Mais si on est à droite, elle le réchauffera car $\mu_{JT} = (\partial T / \partial p)_H$ est négative. Le tracé en pointillé fort représente les températures d'inversion.



Sur chaque ligne, H constant. La ligne pointillée passe par les maximums de chaque courbe. Dans la partie "cooling", μ_J>0.

	He	H_2
α_{JT} (K atm^{-1})	- 0,062	- 0,019
T_i (K)	23,6	195

TAB. 6.4 – Coefficients de Joule - Thomson α_{JT} mesurés à 0 pour certains gaz usuels

On peut montrer, pour un gaz de van der Waals, que :

$$\alpha_{JT} = \frac{1}{C_P}\left(\frac{2a}{nRT} - 3\frac{pab}{(nRT)^2} - b\right)$$

On voit bien que ce coefficient varie avec a, qui mesure la force des interactions dans ce modèle. Si on n'avait pas de terme en b, le coefficient serait positif, et on aurait toujours refroidissement, car le gaz devrait fournir du travail pour séparer ses molécules dans le grand volume. Mais si on introduit b, lié cette fois au volume exclu, la variation est moins évidente car un grand volume est cette fois plus favorable. D'où les deux signes possibles. La température d'inversion est donnée par α_{JT}=0

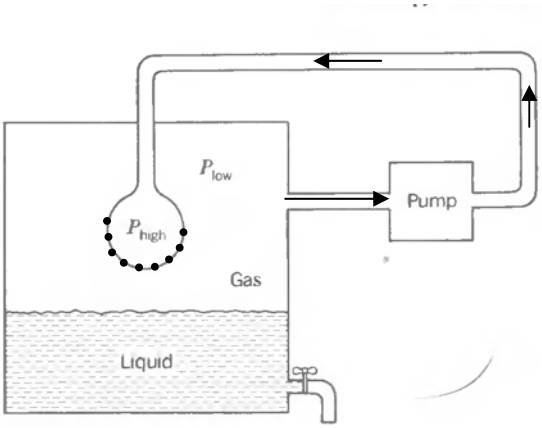
Valeurs théoriques résultant de ce modèle pas aberrantes :

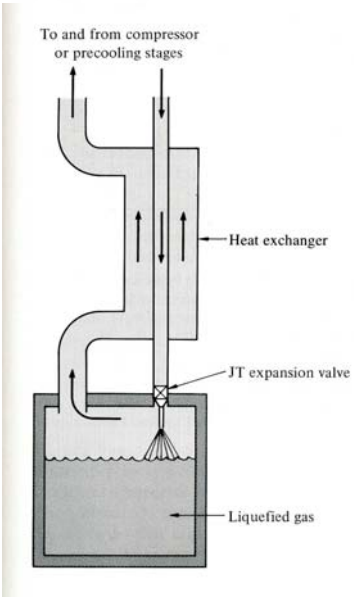
For nitrogen, for instance, we have $a = 0.141$ m^6 Pa mol^{-2} and $b = 0.03913 \cdot 10^{-3}$ m^3 mol^{-1}. At room temperature and a pressure $p = 10^7$ Pa Equation (4.145) yields $\delta_{\text{theo}} = 0.188°\text{C}/10^5$ Pa, while the measured value is $\delta_{\text{exp}} = 0.141°\text{C}/10^5$ Pa.

On voit dans cet exo que la température d'inversion varie comme a qui mesure la force des interactions entre molécules.

4. Liquéfaction des gaz

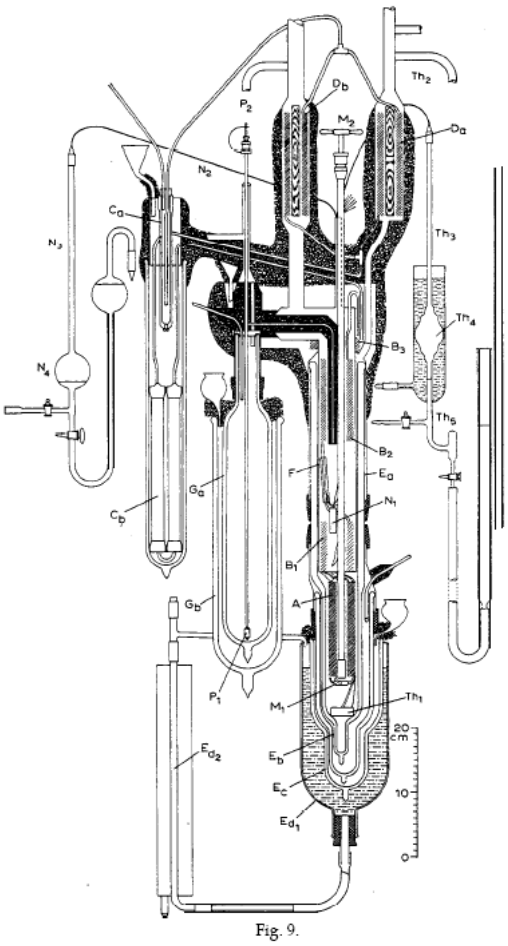
On utilise les détentes de Joule et Joule-Thomson pour la liquéfaction de gaz. Un gaz sous haute pression (dans l'enceinte 1 de la figure précédente ou ci-après dans la zone "P_{high}") est poussé via la zone poreuse dans la zone 2 sur laquelle on pompe (d'où une pression bien plus faible que dans 1). On se place sous la température d'inversion, de sorte que la détente Joule-Thomson abaisse la température du gaz. Le gaz froid pompé dans l'enceinte 2 est ensuite emmené vers un échangeur qui permet de transmettre sa chaleur au gaz qui pénètre dans l'enceinte 1 pour le prérefroidir et assurer qu'il soit sous la température d'inversion. Le gaz 2 est ensuite comprimé à nouveau et préssurisé puis envoyé dans l'enceinte 1. Et ainsi de suite. Dans les bonnes conditions, ce processus mène au refroidissement du gaz puis à sa liquéfaction dans l'enceinte 2.





à gauche: schéma d'un liquéfacteur (en pointillé, la zone poreuse). A droite, le cycle de Linde où on combine une détente de Joule-Thomson et un échange de chaleur au retour.

Si la température du gaz entrant dans 1 n'est pas sous la température d'inversion du gaz, il faudra d'abord le prérefroidir par d'autres processus, comme par exemple une simple détente de Joule ou en le mettant en contact avec un liquide froid. Par contre, une fois la température d'inversion franchie, ce processus est très efficace. On peut ainsi produire en grandes quantités de l'oxygène liquide, de l'air liquide, de l'azote liquide, de l'hydrogène liquide (Dewar, 1899), et de l'hélium liquide (Ohnes, 1904). Dans ce dernier cas par exemple, l'hélium est prérefroidi par de l'hydrogène liquide.
(voir la Guerre du Froid)



Liquéfacteur d'hélium : le dessin de K. Onnes pour le premier liquéfacteur (discours Nobel) à gauche, et une version moderne (à droite).

D. Les liquides

Même si il présente le même désordre qu'un gaz, le liquide est bien plus dense donc bien moins compressible. Il est également en général moins dilatable (c'est à dire que son volume varie moins avec la température ou la pression). On peut donc raisonnablement faire un développement limité de V en T et p :

$$V(T,p) = V(T_0,p_0)\left[1+\alpha_0(T-T_0)-\kappa_T(p-p_0)\right]$$

où $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ est le coefficient de dilatation isobare et $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ son coefficient de compressibilité isotherme. On a donc construit une équation d'état du liquide valable tant que α et κ_T sont à peu près constants. Au voisinage du point critique, c'est à dire de la zone où le liquide est proche de s'évaporer, cette approximation n'est plus valable, mais on peut alors utiliser l'équation de van der Waals au même titre que pour un gaz. Si on veut raffiner ce modèle, il faut faire intervenir d'autres paramètres, par exemple dans l'équation de Soave-Redlich-Kwong :

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - n^2\frac{\left(a-c\sqrt{T}\right)^2}{V(V+nb)} \qquad \text{Equation d'état de Soave-Redlich-Kwong}$$

ou bien dans un modèle de billes impénétrables indéformables qui n'interagissent qu'au contact et mènent à l'équation (Carnaham et Sterling) :

$$pV = nRT\frac{1+\eta+\eta^2-\eta^3}{(1-\eta)^3}$$ Equation d'état de Carnaham-Sterling

où η est le rapport entre le volume des billes et le volume total du liquide.

Expérimentalement, les liquides ont une compressibilité de l'ordre de 10^{-9} Pa^{-1} alors que les gaz ont 10^{-5} Pa^{-1}. Ils ont une dilatation deux à dix fois plus faible que les gaz (où $\alpha \sim 3\ 10^{-3}\ K^{-1}$). Leur capacité thermique molaire est de l'ordre de qq 10 J/mole/K, plus grande que celle des gaz (il est plus difficile de chauffer un liquide qu'un gaz).

VII. Transitions de phase, équilibres entre phases

Dans ce chapitre, nous introduisons les raisons pour lesquelles un système peut subir une transition de phase. Puis nous traitons des transitions entre phases vapeur-liquide-solide d'un corps pur et des équilibres entre ces phases aux points de transition. Enfin, nous introduisons plusieurs concepts et quantités importants pour décrire de façon plus générale toute transition de phase : chaleur latente, paramètres d'ordres, phénomènes critiques...

A. Instabilités

Le second principe de la thermodynamique implique que S soit maximale à l'équilibre thermodynamique. La condition S maximale ($d^2S<0$) est reliée aux considérations de stabilité. A quelles conditions un système est-il en équilibre stable ou instable ? Imaginons deux systèmes identiques séparés par une paroi, dont chacun ait une entropie S(U) qui suive la courbe ci-contre. Si on transfère un peu d'énergie ΔU d'un système vers l'autre, l'entropie passe de $2S(U)$ à $S(U+\Delta U)+S(U-\Delta U)$. Si la courbe est convexe, l'entropie finale est plus grande, donc le système est instable : en enlevant la paroi, l'un des systèmes verrait son énergie croître et l'autre décroître, et de même au sein de chaque sous-système. Il y aura alors de fortes inhomogénéités et apparition d'une transition de phase. Pour qu'un système soit stable, il faut donc que S(U) soit concave, ou encore $\left(\partial^2 S/\partial U^2\right)_{V,N} \leq 0$. Si on raisonne sur un transfert de volume ΔV ou de matière ΔN, on trouve là aussi une condition de stabilité analogue. Si un modèle statistique donne un S(U) avec des parties convexes, alors l'équation fondamentale de la thermodynamique est l'enveloppe de la courbe et des tangentes aux parties convexes .

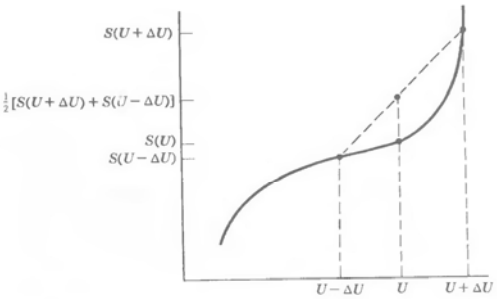
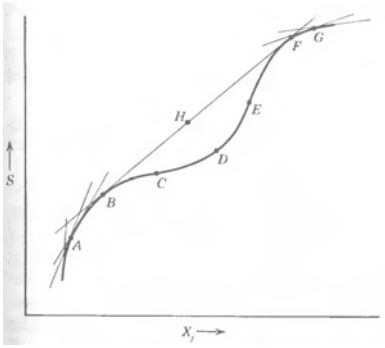


FIGURE 8.1
For a convex fundamental relation, as shown, the average entropy is increased by transfer of energy between two subsystems; such a system is unstable.

Dans la figure ci-contre, par exemple, la partie BCDEF est instable et sera remplacée par BHF. Sur cette partie, il y a séparation de phase : une partie du système est en B et l'autre en F, en proportions variables. Si on considère S(U,V), il s'agira de plans tangents plutôt que de droites.



Pour avoir une situation stable à la fois vis à vis de U et de V, il faut cette fois :

$$S(U+\Delta U, V+\Delta V, N)+S(U-\Delta U, V-\Delta V, N) \leq 2S(U,V,N)$$

ce qui implique les trois conditions :

$$\left(\partial^2 S/\partial U^2\right)_{V,N} \leq 0$$

$$\left(\partial^2 S/\partial V^2\right)_{U,N} \leq 0$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}-\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2 \geq 0$$

Autrement dit, on doit interdire des instabilités en volume ou en énergie, mais également de façon couplées (dernière condition). On peut retraduire ces conditions de stabilité pour les autres potentiels

thermodynamiques : F doit être une fonction concave de T et V; H doit être une fonction concave de S et p, et G doit être une fonction concave de T et p.

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} \leq 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} \geq 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_{S,N} \leq 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{P,N} \geq 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,N} \leq 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{T,N} \leq 0$$

Le principe de LeChatelier-Braun donne un critère de stabilité :
Toute inhomogénéité qui se développe dans un système doit induire un processus qui tende à l'éliminer
ou encore
Les conditions générales d'équilibre des systèmes thermodynamiques conduisent à ce qu'une action extérieure mettant le système hors équilibre fasse naître en son sein des transformations qui affaiblissent cette action extérieure.

La deuxième formulation est plus forte que la première : non seulement la perturbation doit induire elle même un processus pour atténuer son effet, mais tout processus secondaire induit par celle-ci doit aussi atténuer la perturbation initiale.

Exemple : une capacité mobile plongée dans un liquide compressible. Si on augmente la charge électrique de la capa, la ddp augmente. Par le ppe de LeChatelier, le mouvement des parois doit aller dans le sens de réduire la ddp, donc d'augmenter la capacité, donc de réduire la distance entre parois.
Exemple : de l'eau saturée en sucre, en équilibre avec du sucre solide. Si on chauffe, le sucre veut par ppe de LeChatelier s'opposer à l'augmentation de température. Donc le sucre solide se dissoud car cela absorbe de la chaleur. Au contraire, si on refroidit, la solution précipite en solide.
Exemple : photon est absorbé par un fluide dans un récipient. Cela chauffe localement le fluide. La chaleur se répand et par ce principe, ce flux de chaleur doit être tel que la température près du point d'impact revienne progressivement à la température ambiante. On tend à nouveau vers une situation homogène. Ces inhomogénéités sont les « fluctuations ».

On peut le traduire mathématiquement : si une fluctuation affecte un paramètre X_1 de dX_1^f, et qu'elle est accompagnée d'un changement d'un paramètre intensif P_1 de dP_1^f, cela entraîne une réponse de X_1 notée dX_1^r qui suit :

$$\frac{dP_1}{dX_1} dX_1^f dX_1^r \leq 0 \qquad \textit{principe de LeChatelier}$$

En effet, si on modifie X_1 par une fluctuation et qu'il modifie P_1, la réponse du système sera telle que X_1 change pour rétablir la situation initiale, donc de signe opposé au changement initial. Si de plus ce changement affecte aussi une autre quantité X_2, alors X_2 changera de sorte que P_1 change de façon opposée à la façon dont la fluctuation a modifié P_1 au départ :

$$dP_1^f \, dP_1^{r\ dû\ à\ X2} \leq 0 \qquad \textit{principe de LeChatelier Braun}$$

B. Transitions solide-liquide-vapeur

Considérons maintenant le cas de transitions entre les phases d'un corps pur (solide, liquide ou vapeur). Le bon potentiel thermodynamique à prendre en compte est celui de Gibbs, G, car il permet de traiter un système en contact avec un réservoir à la fois pour la température et la pression. Une transition de phase entre différents états d'un corps peut être obtenue soit en modifiant la température, soit la pression. Par exemple, quand on fait bouillir de l'eau, elle est à la fois en contact avec un réservoir thermique (la casserole chauffée par la plaque) et un réservoir de pression (l'atmosphère).

1. Origine de la transition : le potentiel de Gibbs

Nous allons montrer comment un gaz peut transiter de l'état vapeur vers l'état liquide dans le cas du modele de van der Waals. Le gaz est stable si son potentiel de Gibbs G a un seul minimum, et au contraire, il est instable et transite lorsque le potentiel de Gibbs présente plusieurs minimas équivalents.

Représentons G calculé dans ce modèle pour différentes pressions en fonction de V à température fixe. On exprime d'abord F en utilisant

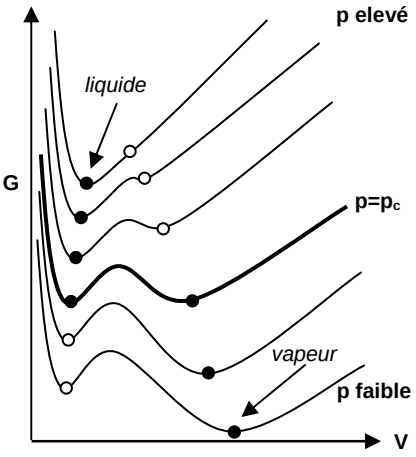
$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

d'où par intégration par rapport à V :

$$F = f(T) - RT\ln(V-b) - \frac{a}{V}$$

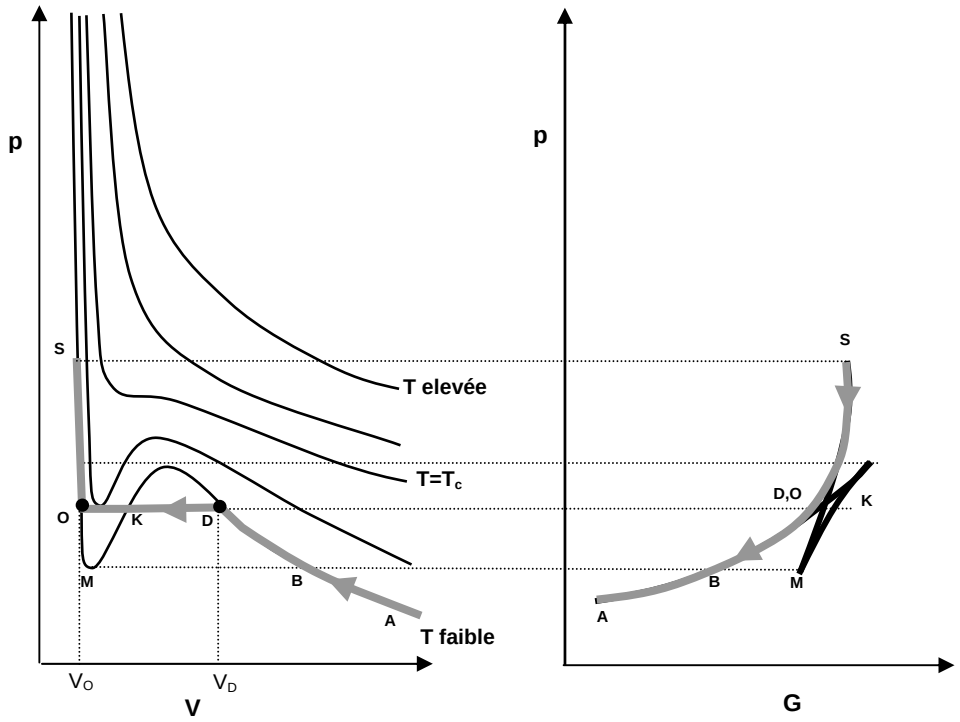
où f est une fonction de la température. On en déduit

$$G = F + pV = f(T) - RT\ln(V-b) - \frac{a}{V} + pV$$



Sur la figure ci-contre, on observe que G(V) présente deux minimas locaux. A basse pression, le système choisi le minimum correspondant au volume plus élevé (points noirs), mais à haute pression, il préfère le minimum à plus bas volume. Le système transite de la phase basse pression, grand volume (la vapeur) vers la phase haute pression petit volume (liquide). La transition entre ces deux phases a lieu à une pression p_c dîte pression critique. En ce point, les deux minimas sont équivalents, et le système peut aussi bien exister dans les deux états: il y a coexistence entre liquide et vapeur.

Si on s'interesse maintenant à l'effet de la température : on trace les isothermes dans ce même modèle de van der Waals dans un diagramme (p,V) de Clapeyron. La pente est liée à la compressibilité isotherme du gaz $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$. On observe qu'à basse température, la pente est parfois positive, ce qui signifierait qu'en comprimant le gaz, son volume augmenterait.



isothermes de van der Waals et potentiel de Gibbs G correspondant

Cette situation n'est pas physique, et le système va alors être instable et transiter vers un nouvel état. On appelle température critique la température T_C qui délimite les deux types d'isothermes, avec ou sans pente positive. Considérons une de ces isothermes pour T<Tc dans la figure ci-après. Augmentons de façon quasistatique la pression à partir de A. Au delà de B, trois volumes sont possibles (par exemple O, K et D). Celui où la pente est positive n'est pas stable (K). Mais les deux autres volumes, V_O et V_D, sont possibles: lors de la transition de phase, il y a coexistence et équilibre entre ces deux phases, l'une en D correspondant à la vapeur (volume élevé), l'autre en O correspondant au liquide (volume faible). Là encore, si on représente le potentiel de Gibbs, le système veut minimiser G, et va passer par D et non pas par K.

Construction de Maxwell

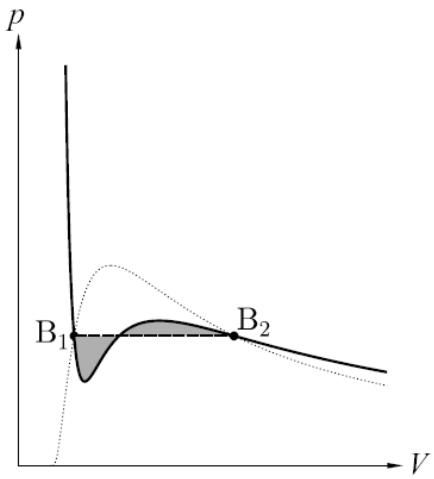
On peut proposer une construction géométrique qui permet de trouver où se trouvent les points O et D sur un diagramme de Clapeyron p,V. Appelons ces points B_1 et B_2 comme sur la figure ci-après. On peut exprimer $G(p(B_2))$ fonction de $G(p(B_1))$:

$$G(p_{B_2},T) = G(p_{B_1},T) + \int_{B_1}^{B_2} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$$

or $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ d'où, sachant de plus que $G(p_{B_2},T) = G(p_{B_1},T)$, il vient nécessairement :

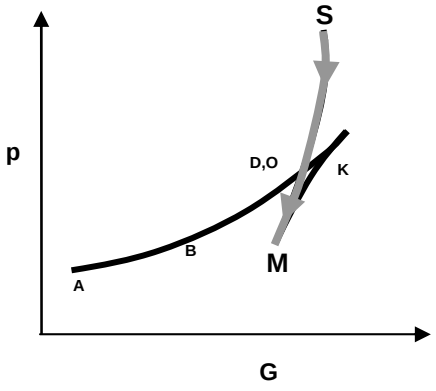
$$\int_{B_1}^{B_2} V dp = 0$$

Les deux points sont donc déterminés tels que les aires des deux zones grisées sur la figure soient égales.



Surfusion, surchauffe, sursaturation

Si on parvient à éviter toute fluctuation dans le liquide, on peut parcourir la ligne métastable SM, qui correspond à une "surchauffe" du liquide : le liquide n'est pas évaporé mais la moindre instabilité le fera s'évaporer instantanément et le système aller vers D,O (exemple de surchauffe : de l'eau au four à microonde chauffée peut ne pas bouillir et être au dessus de 100°C. Si on la sort alors, dés qu'on la perturbe, on observe une transition brutale. De même pour la surfusion si on refroidit sans perturbation de l'eau vers 0°C, qui devient de la glace seulement quand on la verse).



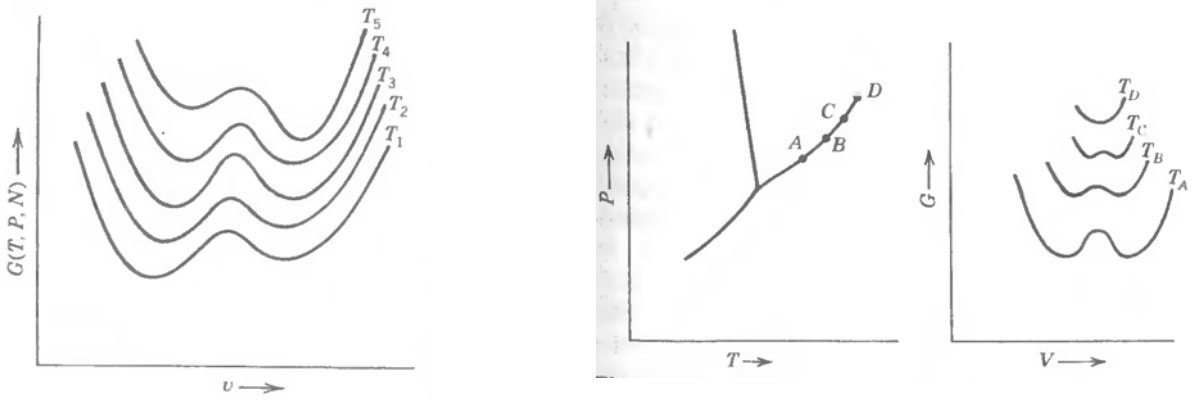
C'est ce qui est utilisé par exemple dans les chambres à bulle en physique nucléaire : de l'hydrogène liquide transparent y est placé en surchauffe (liquide au delà de son point de vaporisation). Le mouvement d'une particule chargée suffit comme fluctuation pour nucléer une corde de bulles de vapeur qui font apparaître une trace. En appliquant un champ magnétique, on observe alors la déviation de la particule sous son effet, d'où on en déduit le rapport charge sur masse (Prix Nobel Donald Glaser 1960).

Les phénomènes analogues pour les autres transitions sont appelés :

vapeur sursaturante pour la liquéfaction
surchauffe pour la vaporisation
surfusion pour la solidification

Généralisation

On peut généraliser les arguments précédents à toute transition de phase. Comme on l'a indiqué, le potentiel pertinent est celui du Gibbs car la transition s'effectue en général à pression et température constantes fixées par un réservoir, c'est-à-dire monoterme et monobare. Pour une phase pure, on doit donc chercher le minimum de G. Lors de la transition, G présente en général deux minimas A et B dont les positions s'inversent quand la température varie. Le système passe de l'un à l'autre lors de la transition. Nous voyons ici le rôle essentiel des fluctuations qui permettent à G de ne pas rester dans le premier minimum.



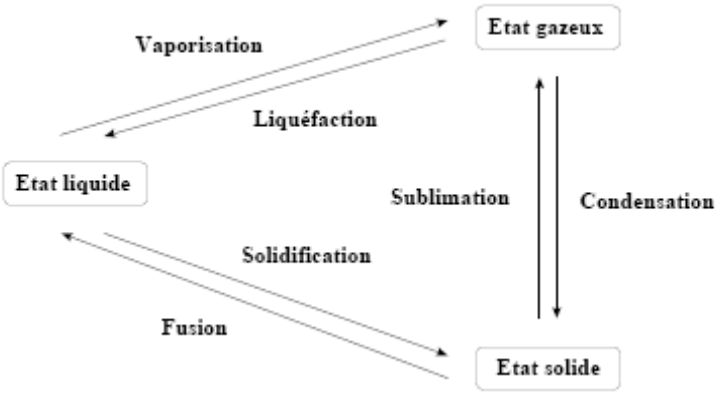
à gauche : T_c est vers T_4 quand un mini local gagne sur l'autre. Au milieu, ligne de transition T_c pour différents couples p,T. A droite, ce qui se produit quand on se déplace sur la ligne de transition pour différentes T_C.

Lorsqu'on se déplace sur la ligne de transition entre deux phases, les deux phases sont équivalentes du point de vue thermodynamique, c'est-à-dire que les deux minimums ont la même valeur de G. Le système peut donc coexister dans les deux phases, jusqu'à un point critique T_D où il n'y a plus qu'un seul minimum.

2. Equilibres d'un corps pur sous plusieurs phases

Nous avons vu, dans notre étude de la transition de phase, qu'un corps peut coexister au moment de sa transition dans plusieurs état et que son potentiel de Gibbs est alors le même dans toutes ces phases. Un corps pur existe sous trois phases : solide, liquide et gaz (ou vapeur). Le gaz occupe tout le volume offert. Le liquide a un volume propre mais prend la forme du récipient qui le contient. Le solide a un volume et une forme propre. Parfois, ces définitions sont problématiques, par exemple pour des métaux qui deviennent pateux à haute pression ou pour le sable.

On appelle :
- fusion la transition du solide au liquide et solidification l'inverse
- vaporisation la transition du liquide au gaz, et liquéfaction l'inverse
- sublimation la transition du solide au gaz et condensation l'inverse



Il peut aussi exister sous forme de plasma, qu'on qualifie parfois de quatrième état de la matière. Ce qui les différentie les états de la matière est lié aux degrés de liberté auxquels on autorise les molécules qui les composent. La thermodynamique ne permet pas de comprendre la nature de ces états, mais de décrire phénoménologiquement le passage de l'un à l'autre et les conditions d'obtentions de ces différentes phases.

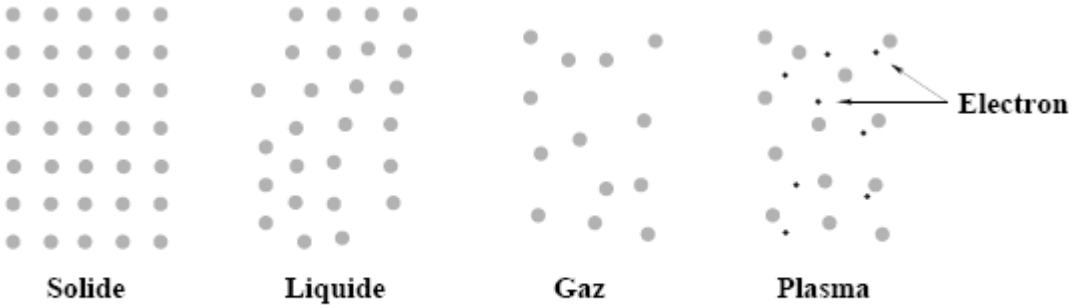


FIG. 7.5 – Les quatre principaux états physiques de la matière

On peut facilement mettre en évidence les transitions de phase avec un dispositif tel que celui de la figure 7.1, utilisé en 1869 par Andrews sur le CO_2. La pression exercée par un piston est transmise au gaz par une colonne de mercure ce qui permet de contrôler indépendamment la pression p du gaz et sa température T. On mesure alors le volume.

On obtient les résultats présentés sur la figure 7.2 sous forme d'isothermes. Dans chacune des trois phases (solide, liquide et gaz), la pression diminue lorsque le volume molaire augmente.

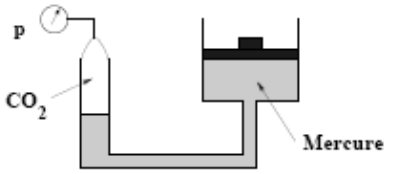


FIG. 7.1 – Principe expérimental de l'expérience d'Andrews. L'ensemble baigne dans un thermostat qui permet de fixer la température T du gaz

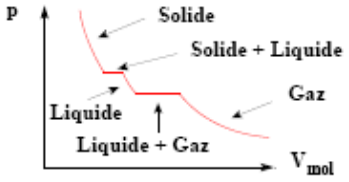


FIG. 7.2 – Courbe schématique représentant l'évolution de la pression et du volume molaire du CO_2

Solidification : un critère simple

Comment passe-t-on d'un solide à un liquide ? On peut supposer que la liquéfaction a lieu quand l'agitation thermique d'un atome est trop grande. On compare donc l'amplitude de l'agitation thermique (dans un modèle d'oscillateur harmonique simple) et la distance entre atomes. La fusion a typiquement lieu quand l'amplitude excède 10% de la distance avec les atomes voisins. Cela permet de déterminer une température de fusion typique. C'est le critère de Lindemann. On peut écrire la vibration des atomes via le théorème d'équipartition sous la forme :

$$m(2\pi\nu_E)^2\langle u^2\rangle = k_B T$$

où ν_E est la fréquence d'Einstein, m la masse des atomes. Il y a liquéfaction au dessus de T_{fusion} quand $\langle u^2\rangle > C_L a^2$ où a est la distance entre atomes, et $C_{Lindemann}$ la constante qui dépend du solide considéré. Typiquement, C_L de l'ordre de 0.5, c'est à dire qu'il y a fusion quand $\sqrt{\langle u^2\rangle} > a/7$.

Concentrons nous maintenant sur un corps pur précisément à la transition, lors de la coexistence entre différents états. Lors d'une transition, il y a un transfert d'énergie car les liaisons entre particules n'ont pas la même énergie dans les différents états (avec une hiérarchie, en général :solide>liquide>gaz). Par exemple, quand un solide fusionne en liquide, il faut lui fournir de l'énergie pour rompre ses liaisons. Si on ne fournit pas assez d'énergie, la fusion est partielle et il y a alors coexistence à l'équilibre entre la phase solide et liquide. Attention, *ces deux phases ne se mélangent pas à l'échelle microscopique*. Leurs potentiels chimiques μ sont indépendants et ne dépendent chacun que de p et T, et le nombre total de particules est constant :

$$\mu_1 = \mu_1(T,p) \;\; et \;\; \mu_2 = \mu_2(T,p) \; ; \; N_1 + N_2 = cste \;\; \text{d'où } dN_1 = -dN_2$$

Le système est isolé et à l'équilibre, donc à température et pression fixées, $dU = 0$ et $dS = 0$ et $dV = 0$ d'où :

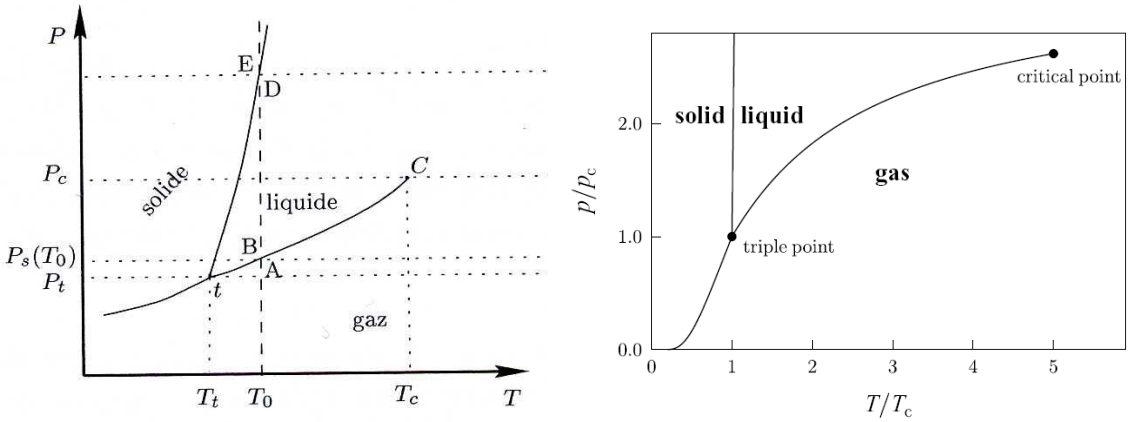
$$dU = 0 = TdS - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = 0 + 0 + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = (\mu_1 - \mu_2)dN_1$$

$$\mu_1(T,p) = \mu_2(T,p)$$

On peut généraliser ce résultat au cas où trois phases coexistent :

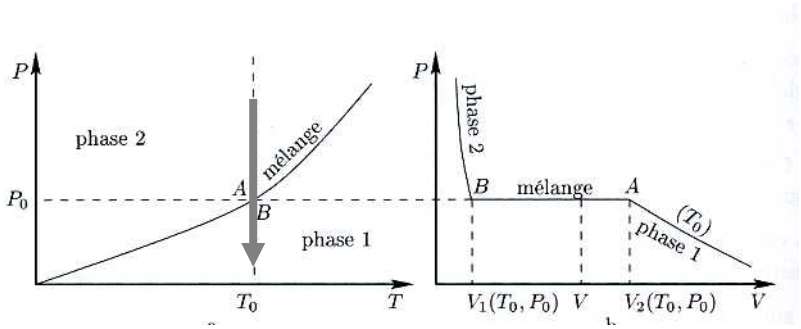
$$\mu_1(T,p) = \mu_2(T,p) = \mu_3(T,p)$$

A l'équilibre d'un même corps pur, les potentiels chimiques et les potentiels de Gibbs sont égaux. Cette égalité $\mu_1(T,p) = \mu_2(T,p)$ se traduit graphiquement dans un plan (T,p) par une courbe, et pour trois équilibres par trois courbes :



Equilibre entre les phases liquide, solide et gaz, schématiquement (gauche) et réaliste (droite) : la courbe de solidification est en réalité très abrupte.

Si on passe à travers l'une de ces courbes, les deux phases coexistent jusqu'à ce qu'on ait transféré l'énergie suffisante. Pendant la traversée, il y a variation du volume car la densité volumique des deux phases n'est pas identique : c'est le palier de transition, qu'on peut observer dans un diagramme de Clapeyron :



Sur ce palier, $(\partial V / \partial P)_T$ est infini car on fait varier V sans modifier p. Si on veut maintenant representer tous les paliers correspondants aux différentes lignes de transition, la figure finale est plus complexe :

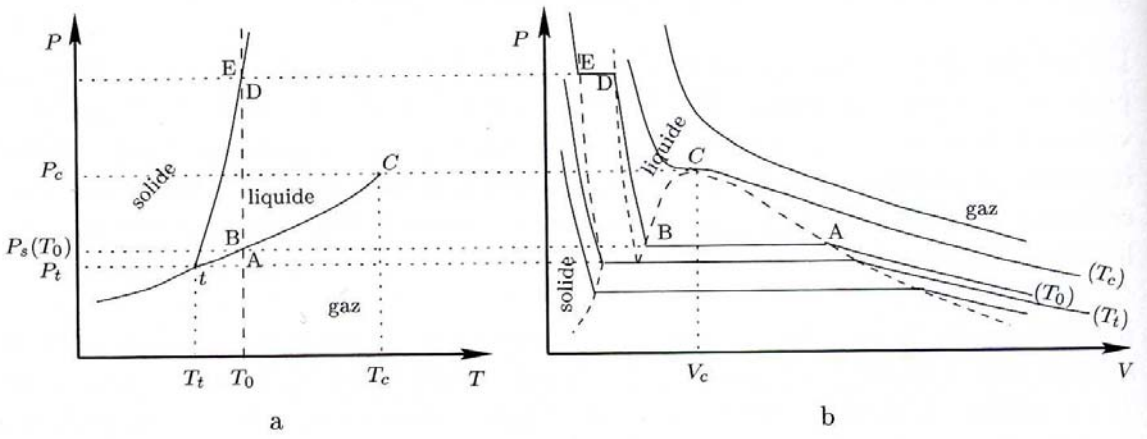


FIGURE 7.3: Correspondance entre le plan de Clapeyron et le plan (T, P)

Les trois phases coexistent à un point unique, appelé point triple dont quelques valeurs sont :

	He	H_2	N_2	O_2	CO_2	NH_3	H_2O
T_C (K)	5,2	33,2	126,2	155	304,2	405	647
p_C (bar)	2,3	13	34	51	74	113	221
T_T (K)	-	13,8	63,2	54,4	216,6	195	273,16
p_T (mbar)	-	69	122	1,5	5200	59	5,9

On appelle **pression de vapeur saturante** à une température donnée la pression à laquelle est le gaz qui coexiste avec sa phase liquide. Autrement dit, si on comprime un corps en phase gazeuse à une température donnée (compression isotherme), c'est lorsqu'on atteint la pression de vapeur saturante qu'apparaîtra la première goutte de liquide. Puis on parcourt le palier de liquéfaction AB où la proportion de liquide augmente jusqu'à devenir entièrement liquide en B. Puis en D apparaît un premier cristal de solide et en E la phase est entièrement solide.

La courbe de vaporisation est différente des deux autres car elle s'arrête en un point C appelé point critique (dont quelques valeurs sont reportées ci dessus). Si on se place au-delà de ce point à $T>T_C$, le corps pur peut transiter alors de façon continue du gaz au liquide sans qu'on sache distinguer deux phases séparées. Le système est homogène à tout instant et on l'appelle "fluide" car on ne sait pas si il s'agit de gaz ou de liquide.

En général, le diagramme final ne retient que les lieux des points d'inflexion, pas les courbes intermédiaires :

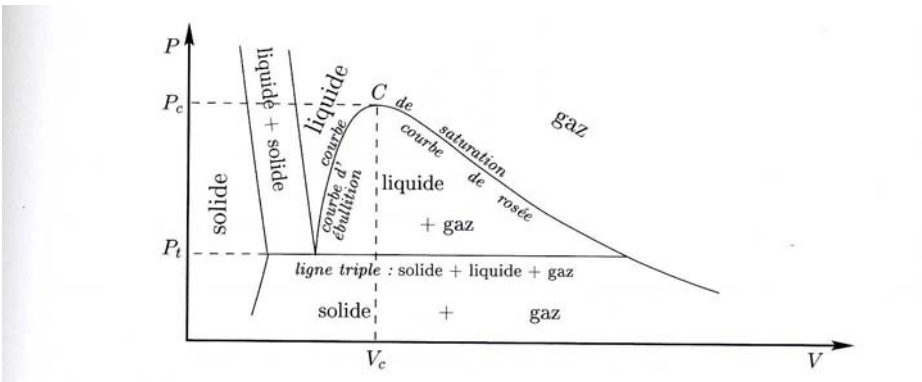


FIGURE 7.4: Equilibres mono, bi et triphasés dans le plan de Clapeyron

On peut aussi les représenter en trois dimensions pour avoir à la fois le diagramme p,V et p,T :

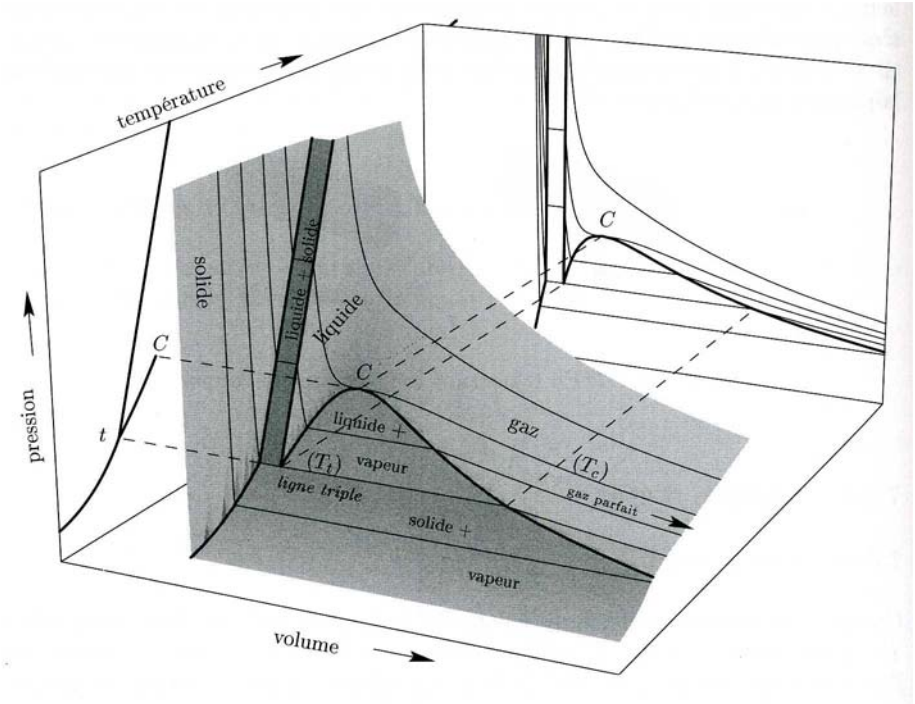
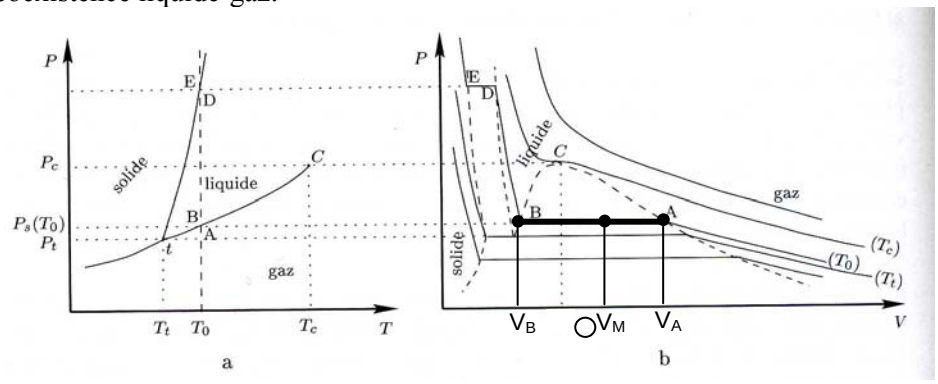


FIGURE 7.8: Surface d'état, cas général

Evaluons le volume massique du mélange diphasé de façon graphique à partir du diagramme de Clapeyron. Pour cela, supposons que nous nous plaçons sur le point M ci-dessous sur un palier AB de coexistence liquide-gaz:



Nous définissons le titre massique x d'une phase par le rapport entre sa masse et la masse totale du système. Le volume massique v est le rapport V/m. Le liquide a donc ici une masse m_{liq}, un volume $V_{liq} = m_{liq} v_{liq}$ et de même pour le gaz. Les deux phases sont disjointes donc le volume total et la masse totale valent

$$V = V_{gaz} + V_{liq}$$

et le volume massique total vaut

$$v = \frac{V}{m} = \frac{V_{liq} + V_{gaz}}{m} = \frac{m_{liq}}{m} v_{liq} + \frac{m_{gaz}}{m} v_{gaz} = x_{liq} v_{liq} + x_{gaz} v_{gaz}$$

On utilise alors

$$x_{liq} = \frac{m_{liq}}{m} = 1 - \frac{m_{gaz}}{m} = 1 - x_{gaz}$$

$$v = (1 - x_{gaz}) v_{liq} + x_{gaz} v_{gaz}$$

Le volume massique v est le barycentre des volumes massiques des phases pures. On peut donc déduire x_{gaz} du diagramme p,V graphiquement :

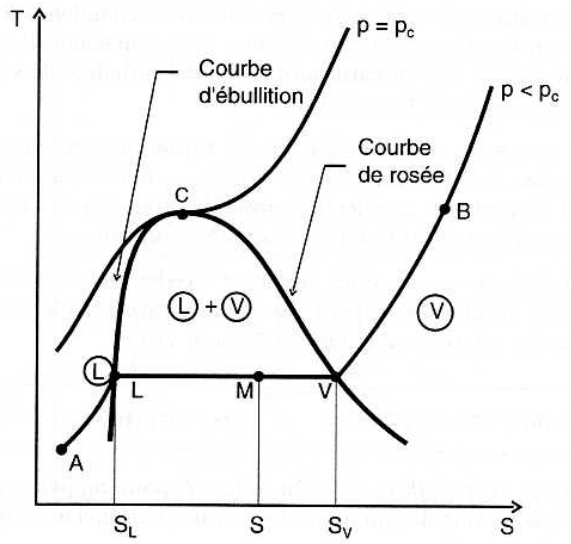
$$x_{gaz} = \frac{v - v_{liq}}{v_{gaz} - v_{liq}} = \frac{MB}{AB}$$

Le rapport des distances MB/MA donne donc le rapport entre la masse du gaz et la masse totale du mélange diphasé. De même, on peut calculer l'énergie, l'enthalpie et l'entropie d'un mélange diphasé entre deux phases notées 1 et 2 en se rapportant à chaque fois aux masses :

$$\frac{U}{m} = x_1 \frac{U_1}{m} + (1 - x_1) \frac{U_2}{m} \quad \text{et} \quad \frac{H}{m} = x_1 \frac{H_1}{m} + (1 - x_1) \frac{H_2}{m} \quad \text{et} \quad \frac{S}{m} = x_1 \frac{S_1}{m} + (1 - x_1) \frac{S_2}{m}$$

De façon analogue à la détermination graphique de x_{gaz} dans un diagramme p,V, la dernière expression peut être utilisée pour une détermination graphique de x_1 cette fois dans un diagramme T,S : dans la figure suivante, on a

$$x_{gaz} = \frac{s - s_{liq}}{s_{gaz} - s_{liq}} = \frac{LM}{LV}$$



***Quand a lieu l'ébullition** ?*

Considérons un liquide en équilibre avec l'atmosphère. Le liquide s'évapore à sa surface quelque soit la température. Lorsqu'on le chauffe, l'apport de chaleur a pour effet essentiel d'élever la température du liquide., qui continue de s'évaporer à sa surface.
Par contre, quand la température du liquide atteint la température d'ébullition, c'est à dire quand la pression exercée par l'atmosphère sur le liquide vaut la pression de vapeur saturante, alors les apports supplémentaires de chaleur ne permettent plus de chauffer le liquide, car celui-ci ne peut que transiter maintenant vers la vapeur. La chaleur apporté sert alors à cette évaporation (sous forme de chaleur latente), et la température n'évolue plus. Ainsi, l'eau chauffée dans l'atmosphère subit p=1 atm. Sa pression de vapeur saturante vaut 1 atm à 100°C, donc à cette température, elle se met alors à bouillir, c'est à dire à subir une vaporisation mouvementée et précipitée. Sa température reste constante jusqu'à vaporisation complète. Le mécanisme d'ébullition (présence des bulles) vient de la présence combinée et subtile de gradiants de température, de la présence d'anfractuosités ou fissures contenant de l'air qui se gonflent de vapeur et s'élèvent ensuite dans le récipient (voir le livre de Diu).

- Si on diminue la pression au dessus du liquide, cela diminue la température d'ébullition.
- Si il n'y a pas de volume disponible (piston posé à la surface), sa pression augmente et aussi son p_{sat}. Quand p_{sat} dépasse la pression exercée par le piston (pression exterieure), la vaporisation commence, et il y a ébullition.
- si on chauffe un liquide dans un volume fini, si un autre gaz que la vapeur d'eau est present, la pression exercée sur le liquide est toujours plus élevée que la pression de vapeur saturante du liquide lui même car la pression de l'autre gaz s'ajoute à celle-ci. Le liquide s'évapore mais ne bout pas.

Le cas particulier de l'eau

En général, la ligne séparant le liquide et le solide dans le diagramme T,p est de pente positive, sauf pour l'eau (et quelques rares autres exceptions comme le bismuth) :

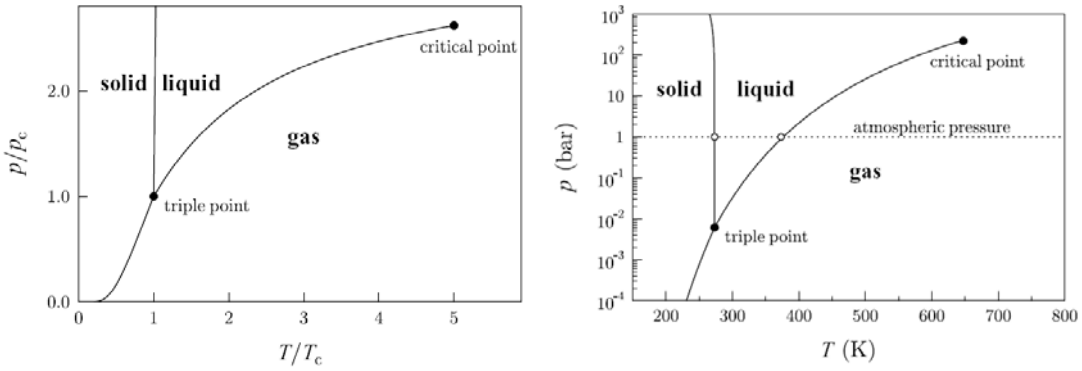
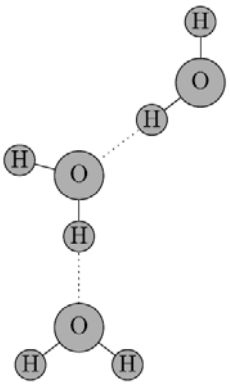
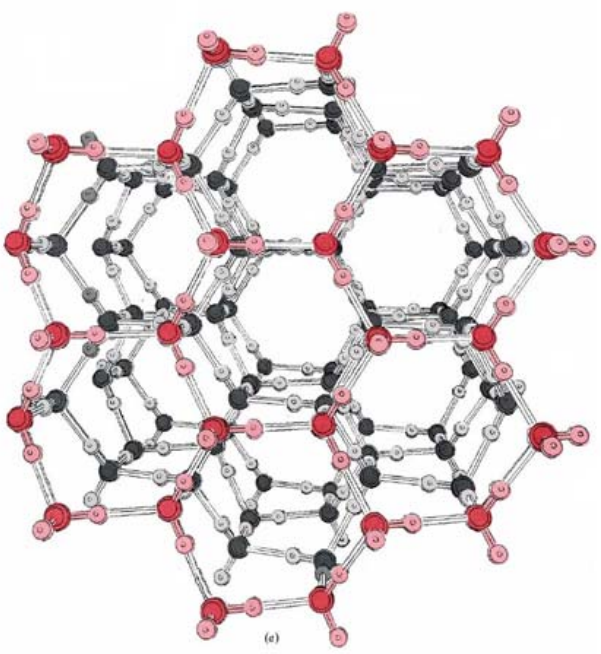


Diagramme usuel à gauche et diagramme de l'eau à droite :
la ligne solide-liquide est de pente différente.

Alors que la pluspart des corps se dilatent quand ils fondent, ce n'est pas le cas de l'eau qui fait l'inverse. Si on pressurise de la glace pas loin de son point de fusion, on peut la faire fondre. C'est ce qui est responsable du mouvement des glaciers (parfois, on prétend que c'est aussi ce qui permet aux patins à glace de fonctionner, mais c'est là un processus plus complexe qui fait intervenir la friction et des élévations locales de température). Cette particularité est due aux liens hydrogènes dans l'eau. Ces liaisons hydrogène lient l'électron autour de l'hydrogène et un oxygène voisin, essentiellement via des interactions dipolaires. Ce lien est fort dans l'eau liquide, ce qui explique la valeur élevée de la température d'ébullition de l'eau par rapport à d'autres corps. A cause de ces liens, l'eau se solidifie dans une structure cristallographique très ouverte, et moins dense que le liquide.





structure cristallographique de la glace : On observe des tunnels hexagonaux qui rendent cette structure très ouverte

3. Equilibres entre plusieurs corps, équilibres chimiques

Coexistence de corps purs sans réaction chimique

Nous considérons maintenant non plus un seul corps pur mais un mélange de corps purs sans réaction chimique, appelé mélange inerte. Supposons que le système est composé de C espèces chimiques différentes, pouvant chacune présenter P phases différentes (solide, liquide, gaz, ...). Si nous supposons que les différentes espèces chimiques ne réagissent pas entre elles, alors du point de vue thermodynamique, chaque phase constitue un sous-système à l'équilibre. A l'équilibre, toutes les températures et pressions de ces sous-systèmes sont égales, ainsi que leurs potentiels chimiques.

Combien faut-il de variables extensives pour caractériser le mélange ? Le mélange est entièrement caractérisé si on connaît sa pression p, sa température T, et les fractions molaires de chaque espèce C. Mais on connaît pour chaque espèce le nombre total de moles donc on n'a besoin que de C-1 fractions molaires pour chaque phase, soit (C-1)P fractions. Il y a de plus égalité entre tous les potentiels chimiques de chaque espèce c, soit :

$$\mu_c^1 = \mu_c^2 = ... = \mu_c^P \qquad \text{d'où} \qquad \text{(P-1)C équations}$$

Donc au total, 1+1+(C-1)P-(P-1)C=2+C-P:

règle de Gibbs (ou règle de phases) : il faut 2+C-P variables intensives pour déterminer l'équilibre thermodynamique

Exemples :

- de l'eau pure liquide : C=1, P=1 : C+2-P= 2 variables nécessaires. En effet, p et T suffisent par exemple pour définir l'état de ce corps.
- de l'eau à la transition liquide-gaz : C=1, P=2 : C+2-P= 1 variable nécessaire. En effet, si on décide de p, cela impose T et réciproquement sur la ligne de transition.
- de l'eau au point triple : C=1, P=3 : C+2-P= 0 variable nécessaire. Il n'y a plus de degré de liberté, p et T sont fixés et ne peuvent être des variables au point triple à 273C.
- un mélange binaire de deux corps loin de leurs transitions respectives : C=2, P=1 : C+2-P= 3 variables nécessaires. En effet, il faut non seulement par exemple p et T, mais aussi la concentration de l'une des phases par rapport à l'autre pour définir le système.

Coexistence de corps purs avec réaction chimique

Supposons que, dans un mélange de plusieurs espèces, il y a des réactions chimiques de la forme :

$$a_1 A_1 + a_2 A_2 + ... \Leftrightarrow b_1 B_1 + b_2 B_2 + ...$$

où a_1 moles (ou particules) de l'espèce A_1 réagissent avec a_2 moles (ou particules) de l'espèce A_2 etc, les a_i et b_i étant les coefficients stoechiométriques.

Le nombre de particules de chaque espèce n'est plus constant, mais lié aux autres espèces. Si la réaction chimique a lieu dR fois, on a alors :

$$dN_{A_1} = -a_1 dR \quad \text{et} \quad dN_{B_1} = +b_1 dR$$

$$dN_{A_{21}} = -a_2 dR \quad \text{et} \quad dN_{B_2} = +b_2 dR$$

etc...

A l'équilibre, on utilise le potentiel de Gibbs, car p et T sont imposés, d'où $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i$ implique :

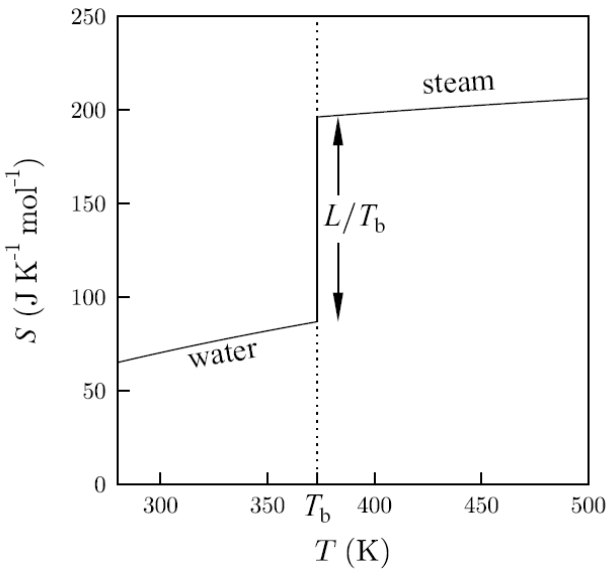
$$\sum_i \mu_i \, dN_i = 0 \text{ d'où } \sum_i \mu_i \, a_i dR = \sum_j \mu_j b_j dR$$

$$\sum_i \mu_i \, a_i = \sum_j \mu_j b_j$$

Cette loi modifie la règle de Gibbs car chaque réaction enlève un degré de liberté. Si il y a R réactions, le nombre de variables intensives nécessaires est alors K+2-P-R.

C. La chaleur latente

On appelle *chaleur latente* (de fusion, sublimation ou vaporisation) notée L le supplément d'énergie nécessaire pour faire transiter le système entre deux phases. On observe par exemple que le temps mis pour chauffer une casserolle jusqu'à ébullition est bien plus court que le temps qu'il faudrait pour que tout son contenu s'évapore. Cela signifie que l'énergie à lui fournir pour élever sa température quand l'eau est liquide est bien plus faible avant la transition mais qu'une fois la température de transition atteinte, on doit alors dépenser une énergie considérable pour arriver à faire transiter tout le liquide en gaz. L'énergie à fournir pour élever la température du liquide de 1° est à peu près $C_{liquide}$ (car $\delta Q = CdT$) donc L est bien plus grand que $C_{liquide}$. En effet, pour l'eau, C est de l'ordre du J/g alors que L est de l'ordre de 2000 J/g.



Entropie de l'eau lors de sa vaporisation à 373K à pression atmosphérique, dont on déduit L = 40.7kJ/mole = 2261 J/g

On l'appelle aussi enthalpie de fusion, de sublimation ou de vaporisation. En effet, à la température T de la transition, cette chaleur s'écrit :

$$L = \delta Q = T\Delta S$$

or G=μN est identique entre les phases, donc on exprime la variation d'enthalpie :

$$\Delta H = \Delta(TS + N\mu) = T\Delta S + 0 + 0$$

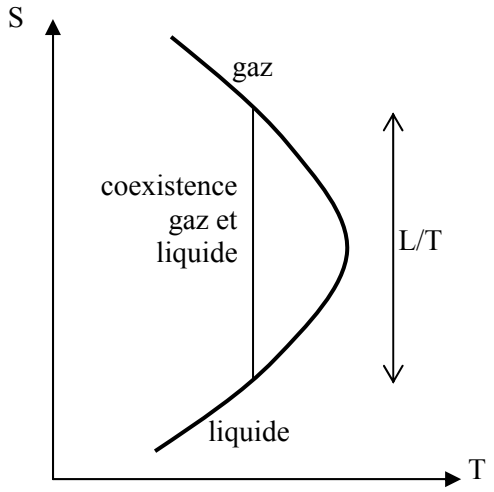
donc la chaleur latente s'identifie bien à la variation d'enthalpie lors de la transition :

$$L = \Delta H$$

Le changement d'entropie vaut donc au passage de la transition

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{L}{T}$$

On le voit bien dans un diagramme (S,T) :



La chaleur latente correspond à un changement d'entropie à la transition. Elle peut donc s'exprimer en fonction des capacités thermiques des deux phases, puisque celles ci mesurent aussi l'entropie (par exemple pour une vaporisation, la capacité thermique du gaz seul et celle du liquide seul à la température de transition) :

$$\boxed{\Delta S = \frac{L}{T} = S_2 - S_1}$$

$$C_{phase\,2} - C_{phase\,1} = T\frac{dS_2}{dT} - T\frac{dS_1}{dT} = T\frac{d(S_2 - S_1)}{dT} = T\frac{d}{dT}\left(\frac{L}{T}\right) = T\left(\frac{1}{T}\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T^2}\right)$$

d'où on déduit l'équation de Clapeyron :

$$\boxed{C_{phase\,2} - C_{phase\,1} = \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} \quad \text{Relation de Clapeyron}}$$

Il y a un saut de capacité thermique lors de la transition de phase entre ses valeurs dans les deux phases prises séparément. En mesurant la hauteur de ce saut, on peut en déduire L.

On peut déduire une autre relation utile de $G_1(p,T) = G_2(p,T)$. Si on modifie peu p et T, cette relation devrait rester vraie tant qu'on reste dans un état d'équilibre :

$$G_1(p + dp, T + dT) = G_2(p + dp, T + dT)$$
$$G_1 + dG_1 = G_2 + dG_2$$

ou encore $dG_1 = dG_2$, d'où $dG = -SdT + Vdp$ implique

$$-S_1 dT + V_1 dp = -S_2 dT + V_2 dp$$
$$S_2 - S_1 = (V_2 - V_1)\frac{dp}{dT}$$

d'où une autre relation de Clapeyron pour la chaleur latente :

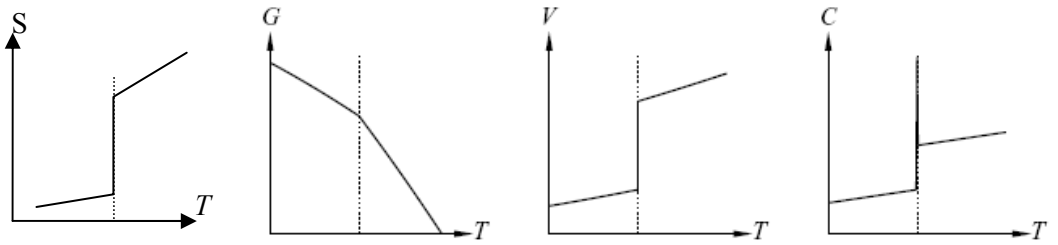
$$L = T(S_2 - S_1) = T(V_2 - V_1)\frac{dp}{dT}$$ Relation de Clapeyron

Cette relation montre comment le volume et la pression varient lors de la transition en fonction de la chaleur latente. Plus la différence de volume est élevée entre les phases, plus la chaleur à fournir est importante. On peut comprendre graphiquement cette relation sur un diagramme p,T. Si on considère par exemple une transition solide-liquide, on doit fournir de l'énergie pour faire fondre le solide, donc L>0. Le liquide occupe plus de place donc ΔV>0 donc la pente dp/dT est positive. Autrement dit, quand on augmente p, on va vers le solide, plus dense, et si on augmente T, on va vers le liquide. Par contre, dans le cas particulier de l'eau, la pente dp/dT est négative donc ΔV<0 car L>0. Cela implique que l'eau liquide est plus dense que l'eau solide car elle occupe un moins grand volume. C'est pour cela que les glaçons flottent dans un verre (et les icebergs dans l'océan).

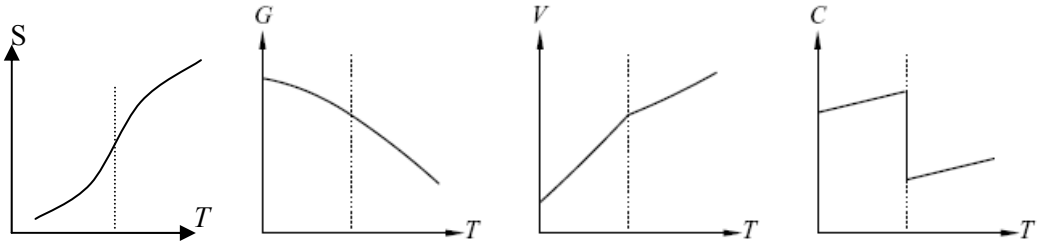
D. Classification des transitions de phase

Pour les transitions que nous avons étudiées, le fait qu'il existe une chaleur latente finie $L = T\Delta S$ à la transition implique une capacité thermique à la transition infinie car

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



On appelle ce type de transition du **premier ordre** car le système va transiter entre deux régions séparées dans l'espace des configurations thermodynamiques. Si les états entre lesquels le système transite sont au contraire contigus, on appelle cela une transition du second ordre. Il s'agit de transitions, plus « douces », où l'entropie n'est pas discontinue mais présente juste un point d'inflexion:



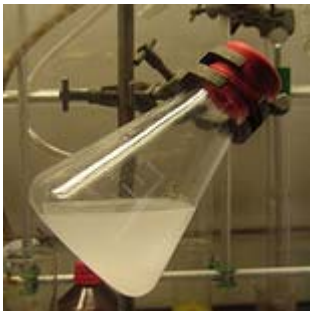
De façon générale, on peut classer les transitions à partir du potentiel de Gibbs G. Ehrenfest propose la classification suivante :

Classification d'Ehrenfest : une transition est d'ordre n si G et ses dérivées jusqu'à l'ordre n-1 sont continues mais qu'une de ses dérivées d'ordre n est discontinue.

Si un des dérivées de G par rapport aux variables intensives T,p,… est discontinue, la transition est du premier ordre car cela fera diverger la dérivée seconde, donc les capacités thermiques, compressibilités, coefficients de dilatations etc. C'est le cas des transitions gaz-liquide-solide. Si toutes les dérivées premières de G par rapport à T,p,… sont continues, mais que ce sont les dérivées secondes qui sont discontinues, la transition est dîte du second ordre. C'est le cas de la

supraconductivité, de certaines transitions magnétiques, de la superfluidité (d'où le nom de point lambda).

E. Phénomènes critiques



apparition de l'opalescence (partie blanche) ici dans un mélange methanol-hexane à 42.4°C

Près du point critique à l'approche d'une transition de phase, les fluctuations deviennent prépondérantes et induisent souvent des divergences dans les différentes réponses du système. On appelle ces phénomènes critiques. Ils ont été observé pour la première fois dans les fluides où l'on observe une forte diffusion lumineuse près de la transition liquide-gaz (opalescence critique). Cela vient du fait que les gouttes de taille micrométrique diffusent fortement la lumière.

Une façon phénoménologique de traiter de ces zones de transition a été proposée par Landau pour des transitions de deuxième ordre. Pour une transition de phase donnée, on identifie un paramètre d'ordre, dont les fluctuations divergent à la transition. Ces transitions s'accompagnent en général d'une brisure de symétrie, et le paramètre d'ordre mesure le degré d'ordre qui apparaît dans la phase la moins symétrique. Voici quelques exemples :

transition	*parametre d'ordre*	*exemple*
ferromagnétique	moment magnétique	Fer à 1044 K
superfluidité dans l'hélium 4	amplitude quantique de la fonction d'onde	^{4}He vers 2K
supraconductivité	Amplitude de la paire d'électrons	Plomb à 7K
alliage binaire	proportion d'une espèce atomique sur un sous-réseau	Cuivre-Zinc à 739K
ferroélectricité	polarisation	$BaTiO_3$ à 408 K

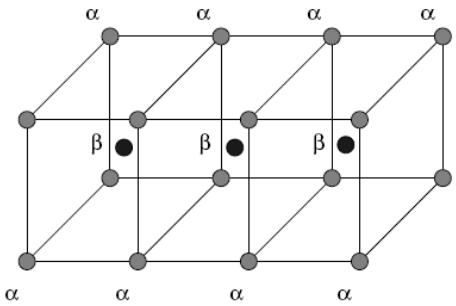


FIG. 7.26 – L'alliage Cu-Zn tend à former un système ordonné à basse température : tous les atomes de cuivre occupent les sites α, tandis que les atomes de zinc occupent les sites β. A haute température, les deux types d'atomes se répartisent indifféremment sur les sites α et β. En augmentant la température, on passe d'une symétrie cubique centrée à une symétrie cubique simple

Landau propose alors de développer le potentiel thermodynamique approprié en puissance du paramètre d'ordre près de T_C ce qui permet alors de déduire les différentes réponses quand on s'approche de T_c. C'est légitime car ce paramètre d'ordre s'annule à T_C. Ce développement permet alors de calculer les comportements analytiques des fonctions de réponse près de T_C. Prenons l'exemple de la transition vers un état ferromagnétique. On note M l'aimantation du corps qui apparaît sous T_c, paramètre d'ordre de la transition. On développe alors le potentiel de Gibbs G selon les puissances de M. De plus, à l'équilibre, toutes les directions de l'aimantation sont possibles donc G est le même pour M et -M, donc une fonction paire de M, d'où on écrit :

$$G(T,M) = A_0(T) + \alpha(T)M^2 + \frac{1}{2}\beta(T)M^4 + \ldots$$ Développement de Landau

On cherche M qui donne G minimum et qui prédise une situation stable, donc que la dérivée de G par rapport à M soit positive :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial M}\right)_T \approx 2\alpha M + 2\beta M^3 = 0 \Rightarrow 2\alpha + 2\beta M^2 = 0 \quad \Rightarrow M = 0 \quad ou \quad M = \sqrt{-\alpha/\beta}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial M^2}\right)_T \approx 2\alpha + 6\beta M^2 > 0 \quad \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 G}{\partial M^2}\right)_T (M=0) = 2\alpha \quad ou \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial M^2}\right)_T (M = \sqrt{-\alpha/\beta}) = -4\alpha$$

Quand T<T_C on veut M>0, ce qui impose α et β de signe opposé. On veut aussi une solution stable, soit

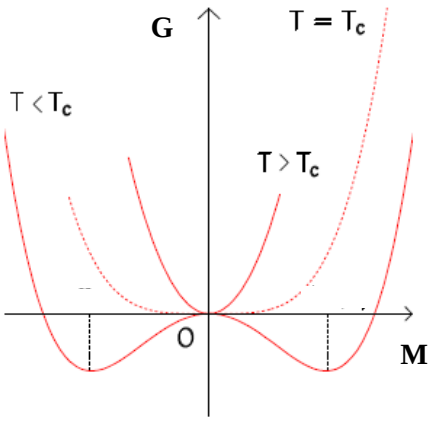
$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial M^2}\right)_T (M = \sqrt{-\alpha/\beta}) = 2\alpha + 6\beta M^2 = -4\alpha > 0$$

α doit donc être négatif.

Quand T=T_C, M_2 tend vers zéro donc α tend vers zéro. En ce point, on veut une stabilité donc $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial M^2}\right)_T \approx 2\alpha + 6\beta M^2 > 0$ donc β>0.

Quand T>T_C, on veut M=0 et une solution stable. Cette fois, cela impose $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial M^2}\right)_T (M=0) = 2\alpha > 0$. Par continuité avec T_C, β est positif aussi.

On a donc les comportements pour G représentés ci-contre. Au dessus de T_C, un seul minimum stable correspond à M=0. En dessous de T_C, deux solutions stables correspondent à M ou -M.



Près de T_C, le changement de signe de α peut donc s'approximer par un développement $\alpha = a(T - T_c)$. Et le fait que β reste positif peut s'approximer par sa valeur en T_C $\beta = \beta(T_c) = \beta_c$ d'où finalement près de T_C :

$$G(T,M) \approx A_0(T) + a(T - T_C)M^2 + \frac{1}{2}\beta_c M^4$$

On en déduit l'aimantation près de T_C :

$$M(T < T_C) = \sqrt{-\alpha/\beta} = \sqrt{a(T_c - T/\beta} = \sqrt{\frac{a}{\beta}}\sqrt{T_c - T}$$

On peut aussi en déduire l'enthalpie libre, l'entropie, et les coefficients thermiques :

$$si \quad T < T_C \quad G = A_0(T) - \frac{a^2}{2\beta_c}(T - T_C)^2$$

$$si \quad T > T_C \quad G = A_0(T)$$

$$si \quad T < T_C \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -\frac{dA_0(T)}{dT} + \frac{a^2}{\beta_c}(T - T_C)$$

$$si \quad T > T_C \quad S = -\frac{dA_0(T)}{dT}$$

$$si \quad T < T_C \quad C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T\frac{d^2 A_0(T)}{dT^2} + T\frac{a^2}{\beta_c}$$

$$si \quad T > T_C \quad C_p = -T\frac{d^2 A_0(T)}{dT^2}$$

En réalité, les prédictions de cette théorie ne correspondent ni aux résultats expérimentaux, ni à des résultats exacts obtenus pour des modèles solubles (comme le modèle d'Ising à deux dimensions). Par exemple, le paramètre d'ordre évolue plutôt en $M \propto (T - T_C)^{0.33}$ au lieu de $M \propto (T - T_C)^{0.5}$ de ce modèle. Le problème vient de ce qu'on postule en fait que l'énergie la plus probable est celle maximisant l'entropie, et qu'elle correspond à l'énergie moyenne calculée en thermodynamique. Mais cette hypothèse n'est plus valable dans des régions de très fortes fluctuations où la valeur la plus probable n'est plus nécessairement la valeur moyenne. En effet, près de la transition, les fluctuations se développent à toute échelle. Pour corriger cette théorie de Landau, il faut faire appel à des techniques de groupe de renormalisation. Dans ces méthodes, on effectue des transformations mathématiques via des changements d'échelles, qui permettent d'éliminer des degrés de liberté pour l'hamiltonien près de la transition. L'itération successive de ces renormalisation permet de converger vers des points fixes, qu iindique finalement ce que devient le système. La théorie de Landau a cependant le mérite de montrer simplement et qualitativement les comportements typiques près de T_C.

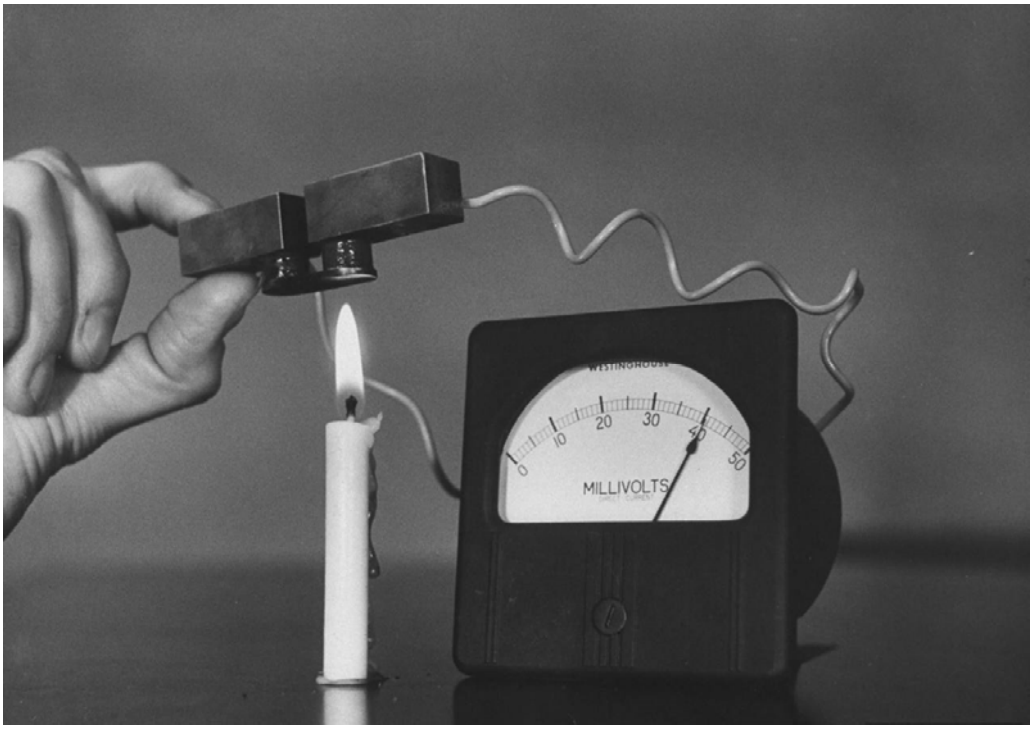
De façon très générale, qu'il s'agisse de la théorie de Landau ou des groupes de renormalisation, les phénomènes critiques sont caractérisés par des exposants qui définissent leurs comportements près de T_c, par exemple α dans $M \propto (T - T_C)^{\alpha}$. Ces exposants sont les mêmes pour un type de transition, quelque soit le matériau, et on parle alors de classes d'universalité. Tous ces coefficients sont reliés à la façon dont la longueur de corrélation - la longueur sur laquelle se correlent les fluctuations- diverge près de T_c. Ainsi, la compréhension profonde d'un type de transition permet d'en traiter d'autres dans des domaines de la physique très variés, du magnétisme à la supraconductivité, des polymères aux cristaux liquides (c'est pour avoir développé ce type d'analogies que Pierre-Gilles Degennes obtient un prix Nobel en 1991).

Extension de la notion de paramètre d'ordre

Si il n'y a pas brisure de symétrie lors de la transition de phase, on définit quand même un paramètre d'ordre comme la variable dont la valeur n'est pas déterminée de façon unique sur la ligne de transition. Par exemple pour la transition liquide-vapeur, on choisit la masse volumique, car lors de la transition, on peut avoir deux volumes possibles à pression donnée. De même que pour l'aimantation évoquée précedemment, près de la transition, on aura là encore des lois du type :

$$\rho_{liq} - \rho_{vapeur} \propto (T_C - T)^{\beta}$$

VIII. Diffusion et phénomènes de transport



Jusque là, nous nous sommes intéressés à des situations d'équilibres thermodynamiques. Nous allons maintenant considérer les transformations qui relient entre eux ces états d'équilibre. Par exemple, si on chauffe un côté d'une barre métallique, quel flux de chaleur parcourt alors la barre ? Cette situation intermédiaire traite d'une situation à priori hors équilibre et donc non traitable avec les outils de la thermodynamique. Cependant, nous pouvons quand même faire de la thermodynamique à condition qu'on puisse définir un équilibre *local*: c'est le cas si tout sous-système macroscopique infinitésimal du système global peut être considéré comme à l'équilibre thermodynamique. Autrement dit, c'est lorsque U, N, T, S... peuvent être définis localement. Cela ne peut se faire que si cet équilibre local a le temps de s'établir par rapport à la contrainte qui a mis le système hors équilibre, donc si on peut distinguer deux échelles de temps :

- un temps court caractéristique du retour à l'équilibre d'un sous-système
- un temps plus lent caractéristique de l'évolution de la contrainte ou bien le temps de retour à l'équilibre global

Ces situations hors équilibre sont en particulier caractéristiques des phénomènes de transport : transport de particules, transport électrique, transport de chaleur, et phénomènes couplés thermoélectriques. Tous ces processus de transport sont provoqués par l'existence d'un gradient (de température, de potentiel, de potentiel chimique...). Nous les décrirons, puis nous introduirons le formalisme nécessaire pour traiter d'effets couplés où plusieurs diffusions ont lieu simultanément.

A. Diffusion de particules

1. Traitement des collisions

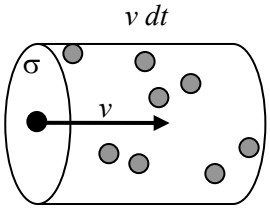
Nous supposons ici le cas d'un gaz parfait, avec un modèle simple de chocs élastiques entre molécules d'un gaz dilué. Nous supposons en particulier que :

- chaque molécule ne subit pas trop de collisions, donc que le temps entre collision est bien plus long que le temps pendant une collision
- seules les collisions à deux molécules sont prises en compte
- entre chocs, nous adoptons une description classique du mouvement des molécules

Nous notons τ le temps de parcours moyen entre deux collisions, λ le libre parcours moyen, c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par une particule entre deux collisions et σ la section efficace.

Temps de parcours moyen τ

Pendant un temps *dt*, la molécule balaye un volume de section σ, la section efficace et de longueur vdt, v étant sa vitesse. Si il y a n molécules par unité de volume, la probabilité que la molécule subisse un choc pendant dt est $n\sigma v dt$. Donc on écrit :



probabilité P(t) qu'elle survive jusqu'à *t+dt* sans choc = Probabilité qu'elle survive jusqu'à *t* * probabilité qu'elle ne subisse aucun choc entre *t* et *t+dt* :

$$P(t+dt) = P(t) * \left(1 - n\sigma v dt\right)$$

$$P(t) + \frac{dP}{dt}dt = P(t) - n\sigma v P(t) dt \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{P}\frac{dP}{dt} = -n\sigma v$$

$$P(t) = e^{-n\sigma v t} \quad car \quad P(0) = 1$$

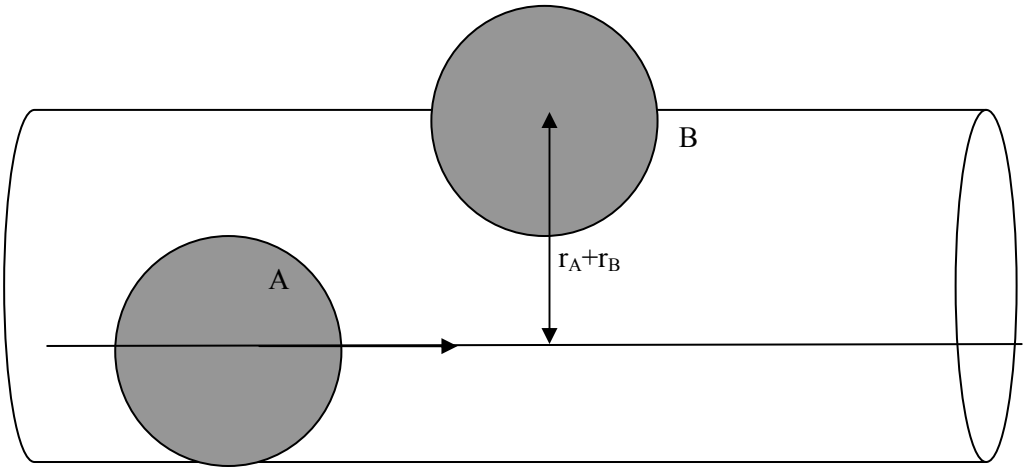
On peut en déduire le temps de parcours moyen τ entre deux collisions. La probabilité pour la molécule de survivre jusqu'à t est $P(t)$, puis de subir un choc entre t et t+dt est $n\sigma v dt$ d'où le temps de parcours moyen est

$$\tau = \int_0^\infty tP(t)n\sigma v dt = \int_0^\infty te^{-n\sigma vt} n\sigma v dt = \frac{1}{n\sigma v}\int_0^\infty xe^{-x}dx = \frac{1}{n\sigma v}$$

Section efficace σ

On peut calculer la section efficace σ dans un modèle de sphères rigides : si une molécule A sphérique se dirige vers une autre molécule B, elles se heurtent si A est dans le cylindre d'axe celui de sa trajectoire et de rayon r_A+r_B. La section du cylindre est la section efficace qui vaut, si $r_A=r_B$:

$$\sigma = \pi(r_A + r_B)^2 = 4\pi r^2 = \pi d^2$$



Libre parcours moyen λ

La distance λ entre deux chocs est simplement :

$$\lambda = \langle v \rangle \tau = \frac{1}{n\sigma}$$

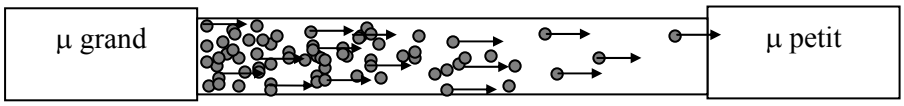
En réalité, <v> n'est pas ici juste la vitesse moyenne d'une molécule, car on ne doit pas supposer comme nous l'avons fait jusque là que les autres sont immobiles. On doit plutôt prendre $\left\langle \vec{v}_1 - \vec{v}_2 \right\rangle$ ce qui fait finalement apparaître un facteur $\sqrt{2}$ qui importe peu dans cette approche déjà naïve.

Ordres de grandeur

Dans un gaz typique à 300K, la loi des gaz parfaits donne $pV=Nk_BT$ et $n=N/V$ d'où $n=p/k_BT$.
$p=10^5$ Pa et $k_B=1.38\ 10^{-23}$ et T=300 K d'où n= 2. 10^{25} m^{-3}. La section vaut $\sigma=\pi d^2$ et d vaut en gros qq Angstrom, donc σ~4 $10^{-19}m^2$. Enfin, v~500m/s d'où $\tau=1/(500*4\ 10^{-19}*2\ 10^{25})=10^{-9}$ à 10^{-10} sec. Et $\lambda=\tau$ v ~$10^{-9}*500$~10^{-7}m. Une molécule subit une collision toutes les nanosecondes et parcourt entre deux collisions 0.1 μm.

2. Loi de Fick

Maintenant que le mouvement des particules est caractérisé, nous pouvons traiter de la diffusion de ces particules. Pour cela, nous supposons toujours les mêmes hypothèses, et nous considérons dans la suite des intervalles de temps toujours bien plus longs que τ pour assurer un comportement collectif macroscopique, possible seulement si de nombreux chocs ont lieu.



Si nous imposons un gradient de potentiel chimique, il apparaît un flux de particules du fort potentiel vers le faible potentiel, qui correspond à une diffusion des particules. En effet, le gradient de potentiel chimique entraîne un gradient de concentrations, que les particules vont chercher à éliminer en diffusant des zones concentrées vers les zones diluées. Dans un langage thermodynamique, la non uniformité d'une grandeur intensive (ici le potentiel chimique μ) va provoquer un transport de la grandeur extensive associée (ici le nombre de particules N) pour rétablir l'uniformité. Cela provoque l'apparition d'un courant de particules J_n tel qu'il passe en *x*, à travers une section *S*, pendant *dt*, un nombre de particules $J_n(x,t)\ S\ dt$.

La **loi de Fick** stipule dans une approximation linéaire que le courant de particules J est proportionnel au gradient du nombre de particules:

$$\overrightarrow{J_n} = -D\vec{\nabla}n \qquad \textit{Loi de Fick}$$

Un gradiant de concentration induit donc un courant de particules. En effet, microscopiquement, chaque particule peut aller dans toutes les directions, mais il en vient en moyenne plus d'un côté de l'échantillon que de l'autre à cause du gradiant de concentration d'où un courant total non nul.

La théorie cinétique des gaz permet de démontrer la loi de Fick et de déterminer D. Raisonnons selon l'axe x. En un point donné, il arrive un flux de particule caractérisé par le courant J_n de gauche et un flux de droite. En moyenne, nous supposons que les particules venant de gauche ont subi leur dernier choc en $x-\lambda_x$, et de même à droite. Il arrive donc des x négatifs la moitié des particules qui se trouvaient en $x-\lambda_x$ c'est-à-dire $\frac{1}{2}n(x-\lambda_x)$ (et de même en $x+\lambda$):

$$J_n = \frac{1}{2}n(x-\lambda_x)\langle v_x\rangle \text{ depuis les x négatifs}$$

$$J_n = \frac{1}{2}n(x+\lambda_x)\langle v_x\rangle \text{ depuis les x positifs}$$

$$J_n(x) = \frac{1}{2}n(x-\lambda_x)\langle v_x\rangle - \frac{1}{2}n(x+\lambda_x)\langle v_x\rangle = -\frac{dn}{dx}\lambda_x\langle v_x\rangle$$

Si θ est l'angle par rapport à Ox, $\langle v_x\rangle = \langle v\rangle\cos\theta$ $\overline{v_x} = \bar{v}\cos\theta$ et $\lambda_x = \lambda\cos\theta$ d'où on calcule la moyenne sur θ en intégrant sur une demi calotte sphérique :

$$\langle v_x\lambda_x\rangle = \frac{1}{2\pi}\int v_x\lambda_x 2\pi\sin\theta d\theta = \frac{1}{2\pi}\int v\lambda\cos^2\theta 2\pi\sin\theta d\theta = \frac{1}{3}\langle v\rangle\lambda$$

On revient à trois dimensions :

$$\boxed{J_n(x) = -D\vec{\nabla}n \quad où \quad D = \frac{1}{3}\lambda\langle v\rangle \qquad \text{Loi de Fick pour un gaz parfait}}$$

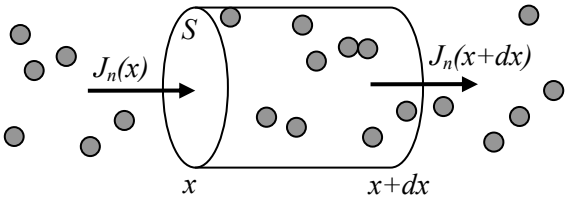
Quand le libre parcours moyen λ est petit, cela limite la diffusion car il y a alors beaucoup de collisions, donc le flux de particule répondant au gradient est alors faible. De même, si v est faible, les particules se déplacent lentement, et la diffusion est là aussi moins bonne. Puisque $\lambda\sim1/n\sigma\sim1/n\sim1/p$, D varie en inverse de la pression. De plus, $\lambda\sim1/p\sim1/T$ et $v^2\sim T$ donc D varie en $T^{3/2}$

Ordres de grandeur

Dans un gaz, $D\sim\lambda v\sim10^{-7}*500\sim10^{-5}\ m^2.s^{-1}$

Dans un liquide, $D\sim10^{-9}\ m^2.s^{-1}$ et dans un solide, $D\sim10^{-30}\ m^2.s^{-1}$. C'est logique : il est plus difficile pour une particule de diffuser dans un solide que dans un liquide, et dans un liquide que dans un gaz.

3. Equation de diffusion



Nous cherchons à établir cette fois une équation qui caractérise l'évolution *temporelle* de la diffusion des particules. Pour cela, il suffit d'établir l'équation de conservation du nombre de particules et d'y injecter la loi de Fick. Pour traduire la conservation du nombre de particule, nous effectuons un bilan sur un petit volume compris entre x et x+dx, de section S. Le nombre de particules varie dans ce volume entre *t* et *t+dt* de :

$$dN = N(x,t+dt) - N(x,t) = S\ dx\left[n(x,t+dt) - n(x,t)\right] = S\ dx\ dt\ \frac{\partial n}{\partial t}$$

et il entre des particules entrant en x pendant dt, dont le nombre est $J_n(x,t)Sdt$, et des particules sortant en x+dx pendant dt, dont le nombre est $J_n(x+dx,t)Sdt$, d'où le bilan qui traduit la conservation du nombre de particules :

$$dN = S\ dx\ dt\frac{\partial n}{\partial t} = J_n(x,t)Sdt - J_n(x+dx,t)Sdt = -S\ dt\ dx\frac{\partial J_n}{\partial x}$$

d'où la loi de conservation du nombre de particules et sa traduction à trois dimensions :

$$\frac{\partial J_n}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial t} = 0 \quad \text{ou, à 3D,} \quad div\overrightarrow{J_n} + \frac{\partial n}{\partial t} = 0$$

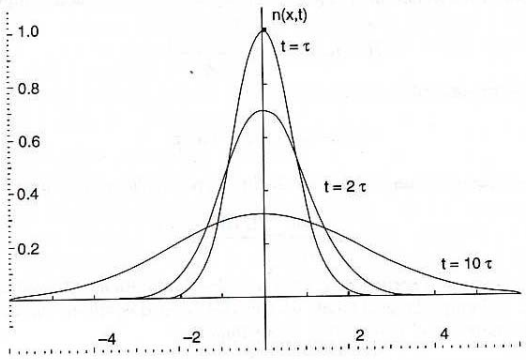
En y injectant la loi de Fick $J_n = -D\,\partial n/\partial x$, il vient:

$$\boxed{\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad \text{ou, à 3D,} \quad \frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n \qquad \textit{Equation de diffusion des particules}}$$

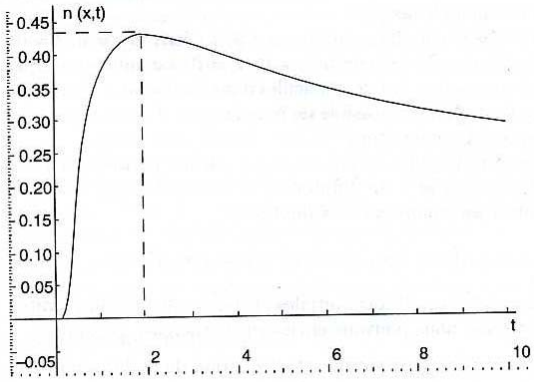
Ce type d'équation admet des solutions du type :

$$n(x,t) = \frac{N_0}{S\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

où N_0 est le nombre total de particules, S la section du tube dans lequel a lieu la diffusion. Ce type de solution caractérise donc le profil de densité des particules et la façon dont il s'étale au cours du temps et dans l'espace. Il est tracé à différents instants ci-contre, et en un point donné au cours du temps.



Diffusion : n(x) à trois instants successifs



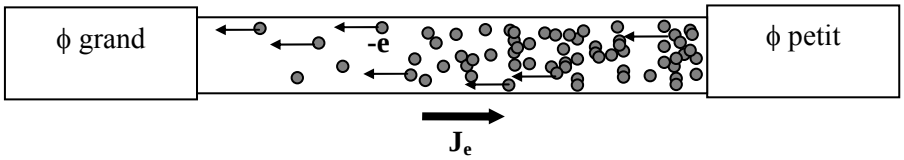
Diffusion : n(t) en un point donné

La largeur à mi-hauteur de ce profil vaut :

$$L = \sqrt{4Dt\ln 2}$$

Il apparaît là une caractéristique essentielle de la diffusion : l'extension spatiale du domaine occupé par les particules varie en $\sqrt{t}$ et non en t comme ce serait le cas pour un mouvement uniforme des particules. Ou réciproquement, le temps typique de diffusion varie en L^2 et non en L. Autrement dit, la diffusion est moins efficace qu'un transport uniforme.

B. Conductivité électrique



D'un point de vue thermodynamique, le problème de la diffusion des charges électriques est analogue à celui de particules : la non uniformité du potentiel électrique noté ϕ crée un gradient de potentiel chimique pour les particules chargées seulement. Concentrons nous sur le cas des électrons de charge -e. Le potentiel chimique se généralise alors à:

$$\mu = \mu_{chimique} - e\phi$$

Là encore, il apparaît alors un transport de ces particules chargées pour contrebalancer ce gradient d'où un courant électrique noté J_e (densité de courant volumique). La loi de diffusion est donc analogue à celle du transport de particules, mais s'applique cette fois aux particules chargées :

$$\overrightarrow{J_e} = -e\overrightarrow{J_n} = -\sigma\vec{\nabla}\phi \quad \text{et} \quad \vec{E} = -\vec{\nabla}\phi \text{ d'où}$$

$$\boxed{\overrightarrow{J_e} = \sigma\vec{E} \quad \textit{Loi d'Ohm}}$$

où σ est la conductivité électrique en S.

Une théorie cinétique permet là aussi de démontrer cette loi : en présence d'un champ $\vec{E}$, les électrons acquièrent une vitesse moyenne opposée à ce champ en plus de leur propre vitesse aléatoire. Par le principe fondamental de la dynamique, $m\,d\vec{v}/dt = -e\vec{E}$. Après un premier choc, chaque électron acquiert donc en moyenne avant de subir un autre choc une vitesse :

$$\left\langle \vec{v} \right\rangle = -\frac{eE\tau}{m}$$

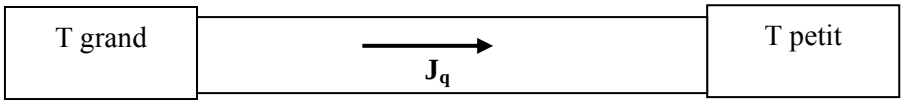
ce qui engendre une densité de courant électrique

$$\overrightarrow{J_e} = -ne\vec{v} = \frac{ne^2\tau}{m}\vec{E}$$

On reconnaît la loi d'Ohm où la conductivité s'exprime :

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}$$

C. Diffusion de chaleur



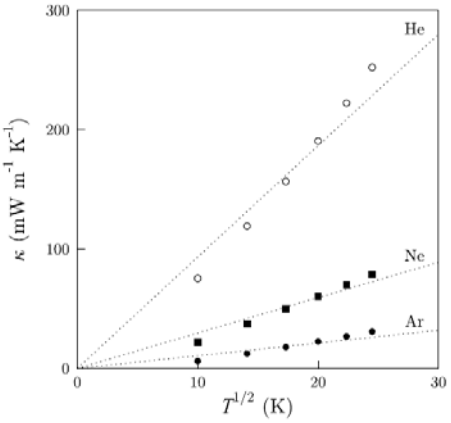
D'un point de vue thermodynamique, le problème de la diffusion de chaleur est analogue à celui de particules : la non uniformité de la température va provoquer un transport de l'énergie U cette fois et non plus des particules (U étant la grandeur associée à T). Là encore, on peut proposer une loi linéaire entre $\overrightarrow{J_U}$ et $\vec{\nabla}T$. Cependant, on préfère l'exprimer avec un transport de chaleur, plus simple à mesurer. Nous montrerons plus loin que le transport de chaleur est égal à celui d'énergie si il n'y a pas de flux de particules. D'où

$$\overrightarrow{J_Q} = -\kappa\vec{\nabla}T \qquad \textit{Loi de Fourier}$$

Là encore, la théorie cinétique des gaz permet de démontrer la loi de Fourier et de déterminer κ. Les molécules transportent cette fois de la chaleur sous l'effet du gradient de température dT, au lieu du gradient de densité des particules dn. On mesure cette chaleur transportée par leur capacité thermique C, c'est-à-dire le flux d'énergie nécessaire pour changer leur température de 1°K. On remplace dn/dx par $-C_v\, dT/dx$ d'où cette fois:

$$\vec{J}_q(x) = -\kappa\vec{\nabla}T \quad où \quad \kappa = \frac{1}{3}C_v\lambda\langle v\rangle \quad \text{Loi de Fourier pour un gaz parfait}$$

Dans un gaz, C est indépendant de la température, donc κ varie comme <v> donc en $\sqrt{T}$ comme le montre la figure.



conductivité thermique de différents gaz

Ordres de grandeur

Dans un gaz, κ~10^{-2} W/m/K ; dans un liquide, κ~1 W/m/K et dans un solide, κ~1 à 100 W/m/K. Il est cette fois plus facile de conduire la chaleur dans un solide que dans un liquide et dans un liquide que dans un gaz. Pour les solides, les métaux sont bien meilleurs conducteurs thermiques que les isolants car ce sont les électrons de conduction au niveau de Fermi qui assurent cette conductivité : pour le cuivre, , κ~400 W/m/K et pour du verre, , κ~1 W/m/K.

Comme pour la diffusion des particules, on peut utiliser l'équation de conservation de la chaleur :

$$div\overrightarrow{J_q} + C\frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

où C est la capacité thermique. On y injecte la loi de Fourier d'où:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{C_v}\Delta T \qquad \textit{Equation de la chaleur}$$

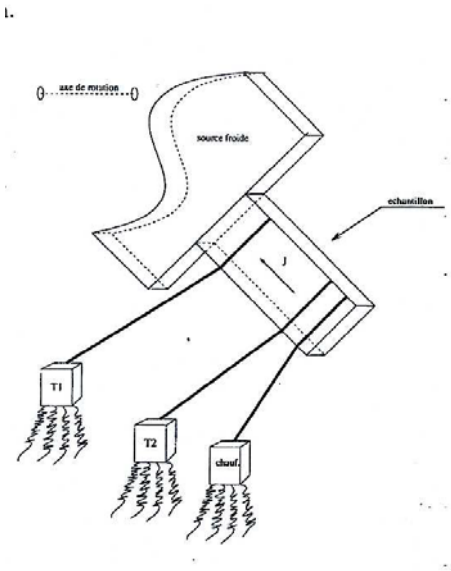
où ρ est la masse volumique. Un raisonnement aux dimensions fait apparaître un lien entre le temps caractéristique de la diffusion t_{diff}, la distance caractéristique L_{diff}, et κ :

$$\frac{1}{t_{diff}} = \frac{\kappa}{C_v L_{diff}^2}$$

Par exemple pour un métal de 10cm de long, $\kappa / C_v = 10^{-4} m^2 s^{-1}$ donc le temps typique pour que la chaleur diffuse est $T_{diff} = L_{diff}^2 C / \kappa = 0.1^2 / 10^{-4} = 100\,\text{sec}$ et pour un métal de 1m de long, $T_{diff} = L_{diff}^2 \rho C / \kappa = 1^2 / 10^{-4} = 3h$. La chaleur diffuse donc lentement, à l'échelle de la minute au moins.

Mesure de la conductivité thermique

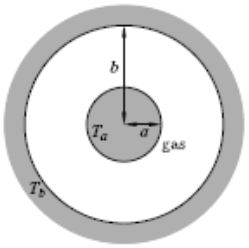
On choisit en général d'imposer un courant de chaleur J_q et de mesurer alors le gradiant de température correspondant, d'où on déduit κ.



Dans un solide, il faut procéder au montage suivant : fixer une extrémité de l'échantillon à une source froide dont on maintient la température (un gros bloc de cuivre), et injecter un courant de chaleur J_q grâce à une résistance chauffante connectée à l'échantillon par un fil. Cela crée un gradient de température d'après la loi de Fick qu'on mesure avec deux thermomètres, d'où on déduit κ. Les connections électriques aux thermomètres et à la résistance chauffante sont réalisées par des fils de résistance thermique très grande devant celle de l'échantillon, pour éviter les fuites thermiques (par exemple du manganin très fin).

Dans un gaz, on peut utiliser un principe analogue, avec une géométrie cylindrique: le gaz est coincé entre un cylindre intérieur et un cylindre extérieur. Le cylindre extérieur est maintenu à une température basse et on injecte le flux de chaleur via un chauffage dans le cylindre intérieur. L'élévation de la température du cylindre intérieur est alors relié à la conductivité thermique :

$$\kappa = \frac{Q}{2\pi} \frac{\ln(b/a)}{T_a - T_b}$$



où Q est la chaleur injectée par unité de temps et de longueur du cylindre, b et a sont les diamètres indiqués dans la figure :

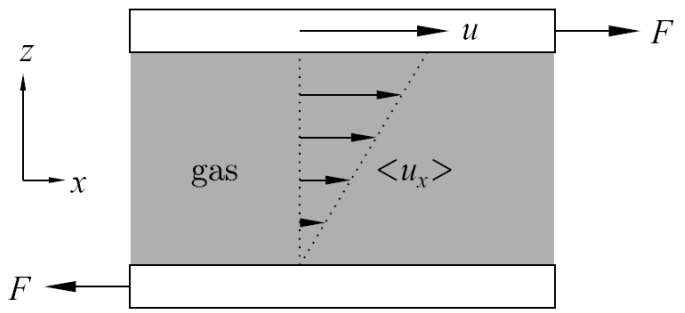
C'est notamment par cette technique dite de fil chaud qu'on peut mesurer de très basses pressions dans des dispositifs pompé. C'est le principe de la jauge de Pirani. Le courant à injecter dans la source de chaleur pour maintenir la température du cylindre intérieur est lié à la pression du gaz à mesurer puisque κ varie en $p^{1/2}$. La jauge doit être au préalable calibrée sur une pression connue du gaz à mesurer ensuite.

Autres sources de conductivité thermique

La diffusion thermique n'est pas la seule façon qu'a un corps de transmettre un flux de chaleur sous l'effet d'un gradient de température. Pour les liquides et les gaz, il y a les phénomènes de convection, qui impliquent cette fois des transports supportés par des mouvements macroscopiques de la matière (exemple : l'air près d'un radiateur dans un pièce). Il y a aussi le rayonnement thermique que nous traiterons dans la partie sur l'électromagnétisme.

D. Viscosité

Ici, nous traitons d'un fluide où existe un flux de vitesse de gradient transverse non nul. C'est le cas d'un fluide placé entre deux plaques en mouvement en sens opposé:



La force transverse de cisaillement induit un gradient de vitesse $d\langle v_x \rangle / dz$. La viscosité du fluide mesure sa résistance à une telle déformation. Elle est définie par

$$\frac{F}{A} = \eta \frac{d\langle v_x \rangle}{dz}$$

où F/A est la force appliquée par unité de surface, A est l'aire de chaque plaque. η est la viscosité, mesurée en $Nm^{-2}s$ ou en Poiseuille. La loi de diffusion relie alors le courant de quantité de mouvement p_x selon z et cette viscosité par :

$$J_{p_x \text{ selon } z} = -\eta \frac{d\langle v_x \rangle}{dz} \quad \text{où } \eta = \frac{1}{3} nm\lambda\langle v \rangle \qquad \textit{Loi de Newton}$$

L'expression de cette viscosité peut être retrouvée par un raisonnement analogue aux autres diffusions. Ce courant de quantité de mouvement vient du fait que les molécules qui se déplacent selon z passent de région à petit v_x vers des régions à plus grand v_x d'où le transfert de moment p_x selon z.

Résumé :

gradient	flux	effet	loi de diffusion	théorie cinétique des gaz dilués
$\vec{\nabla} n$	nombre de particules	diffusion de particules	Fick $J_n(x) = -D\vec{\nabla} n$	$D = \frac{1}{3}\lambda\langle v \rangle$
$\vec{\nabla} T$	chaleur = énergie	conductivité thermique	Fourier $\overrightarrow{J_Q} = -\kappa\vec{\nabla} T$	$\kappa = \frac{1}{3} C_v \lambda\langle v \rangle$
$\vec{\nabla}_z(p_x)$	moment transverse	viscosité	Newton $J_{p_z} = -\eta \frac{d\langle v_x \rangle}{dz}$	$\eta = \frac{1}{3} nm\lambda\langle v \rangle$
$\vec{\nabla}\phi$	charge	conductivité électrique	Ohm $\overrightarrow{J_e} = -\sigma\vec{\nabla}\phi = \sigma\vec{E}$	$\sigma = \frac{nq^2\tau}{m}$

E. Effets thermoélectriques

1. Production d'entropie et formalisme d'Onsager

Nous cherchons à évaluer la production d'entropie quand on impose un changement d'une variable extensive (u, N, ρ...). Considérons un système de volume constant dont la température, le nombre de

particules ou la charge électrique puissent varier. La variation d'entropie correspondante s'écrit l'aide de densités volumiques d'énergie, d'entropie, de charge

$$ds = \frac{1}{T}du - \frac{\mu}{T}dn + ... = \sum_i X_i dF_i$$

où on associe F_i (qui vaut u,n,...) à la grandeur intensive X_i (qui vaut 1/T,-μ/T...). Le gradient de X_i agit alors comme une force qui génère l'apparition d'un courant J_i de la quantité F_i, par exemple le gradient de -μ/T génère un flux de particules J_n. Le tableau ci-dessous donne quelques exemples :

variable F_i	variable intensive X_i	affinité $\vec{\nabla}(X_i)$	densité de courant induit
densité d'énergie u	$1/T$	$\vec{\nabla}(1/T)$	J_u
densité de particules n	$-\mu/T$	$\vec{\nabla}(-\mu/T)$	J_n
densité de particules chargées n de charge -e	$+e\phi/T$	$\vec{\nabla}(e\phi/T)$	J_e

Ce courant satisfait une relation de conservation du type :

$$\frac{\partial F_i}{\partial t} + div\,\vec{J_i} = 0$$

Ces différents courants provoquent un courant d'entropie. Par analogie avec $ds = \sum_i X_i dF_i$, on peut l'exprimer selon:

$$\vec{J_s} = \sum_i X_i \vec{J_i} = \frac{1}{T}\vec{J_u} - \frac{\mu}{T}\vec{J_N} + ...$$

Par contre, il n'y a pas conservation d'entropie. Au contraire, il y a création d'entropie, et le taux de production d'entropie par unité de temps Σ s'écrit :

$$\Sigma = \frac{\partial s}{\partial t} + div\,\vec{J_s} = \sum_i X_i \frac{\partial F_i}{\partial t} + div \sum_i X_i \vec{J_i} = \sum_i X_i \frac{\partial F_i}{\partial t} + \sum_i X_i div\,\vec{J_i} + \sum_i \vec{J_i}.\vec{\nabla}X_i$$

$$\Sigma = \sum_i \vec{J_i}.\vec{\nabla}X_i = \vec{J_u}.\vec{\nabla}(\frac{1}{T}) + \vec{J_N}.\vec{\nabla}(-\frac{\mu}{T}) + ..$$

Pour déterminer les différents courants J_i engendrés, nous supposons maintenant une *approximation de réponse linéaire*, c'est à dire que les courants J_i varient linéairement avec les affinités :

$$J_i = \sum_j L_{ij} F_j \text{ où } L_{ij} = \frac{\partial J_i}{\partial F_j} \text{ et } F_j = \frac{\partial s}{\partial X_j}$$

Le théorème d'Onsager stipule alors la relation de symétrie [2]:

$$L_{ij} = L_{ji} \qquad \textit{Théorème d'Onsager}$$

Ce théorème se base sur les symétries par renversement du temps des lois physiques locales et le fait que la décroissance typique d'une fluctuation au cours du temps est la même pour un flux d'énergie ou toute autre quantité.

Démonstration :

[2] en présence d'un champ magnétique, il apparaît un signe - : $L_{ij}(B)=L_{ji}(-B)$; de même pour une force de Coriolis.

- On écrit les fonctions de corrélations des paramètres extensifs X_i (comme N ou U) :

$$<\alpha_i(0)\alpha_j(t)>=<(X_i - X_i^{eq})(0)(X_j - X_j^{eq})(t)>$$

- On suppose qu'il y a réversibilité au niveau microscopique, c'est à dire qu'une fluctuation quelconque et la même fluctuation obtenue par renversement du sens du temps ont la même probabilité : $<\alpha_i(0)\alpha_j(t)>=<\alpha_i(t)\alpha_j(0)>$
- On calcule cette fonction de corrélation en supposant qu'elle suit la même dépendance temporelle que le flux macroscopique J_i qui lui est associé :

$$J_i = \frac{dX_i}{dt} = \sum_j L_{ij}\frac{\partial s}{\partial X_j} \Rightarrow \frac{d\alpha_i}{dt} = \sum_j L_{ij}\frac{\partial s}{\partial \alpha_j}$$

On calcule la dérivée de l'entropie en supposant que S varie comme $\exp((S - S_{eq})/k_B)$. Et un peu de mathématiques permettent de montrer que

$$<\alpha_i(0)\frac{d}{dt}\alpha_j(t)>=<\frac{d}{dt}\alpha_i(t)\alpha_j(0)> \text{ d'où } L_{ij} = L_{ji}$$

Le théorème d'Onsager permet de traiter les effets thermoélectriques où des phénomènes de transport électrique et thermique coexistent. Là aussi nous raisonnerons à volume constant. On préfère introduire un flux de chaleur plutôt qu'un flux d'énergie, car il est plus facilement mesurable. Puisque $\delta Q = TdS$, alors

$$\overrightarrow{J_Q} = T\overrightarrow{J_S} = T(\frac{1}{T}\vec{J}_u - \frac{\mu}{T}\overrightarrow{J_N}) = \overrightarrow{J_u} - \mu\overrightarrow{J_N}$$

et les affinités associées à $-J_N$ et J_Q deviennent alors $\vec{\nabla}(1/T)$ et $(1/T)\vec{\nabla}\mu$ car

$$\frac{ds}{dt} = \sum_i J_i.\vec{\nabla}X_i = J_u\vec{\nabla}\frac{1}{T} - J_N\vec{\nabla}\frac{\mu}{T} = J_u\vec{\nabla}\frac{1}{T} - J_N\mu\vec{\nabla}\frac{1}{T} - J_N\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu = J_Q\vec{\nabla}\frac{1}{T} - J_N\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu$$

Si il y a à la fois transport de particules et de chaleur, on peut écrire, grâce au théorème d'Onsager ($L_{12}=L_{21}$) :

$$-\overrightarrow{J_N} = L_{11}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + L_{12}\vec{\nabla}\frac{1}{T}$$

$$\overrightarrow{J_Q} = L_{12}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + L_{22}\vec{\nabla}\frac{1}{T}$$

Ce sont ces deux équations qui vont nous permettre de traiter tous les effets thermoélectriques. On incorpore les effets électriques via $\mu = \mu_{chimique} - e\phi$ pour des électrons de charge -e.

Dans les cas non couplés, on retrouve les lois précédentes ce qui permet d'exprimer les L_{ij} en fonction de quantité mesurables expérimentalement.

- Si on applique juste une ddp ϕ il n'y aura pas de gradient de température et le transport de particules chargées J_e s'exprime :

$$\overrightarrow{J_e} = -e\overrightarrow{J_N} = +eL_{11}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu = +e^2L_{11}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\phi = -e^2L_{11}\frac{1}{T}\vec{E}$$

d'où par identification avec la loi d'Ohm $J_e = \sigma\vec{E}$ on en déduit

$$L_{11} = -\frac{\sigma T}{e^2}$$

- Si on applique un gradient de température alors il n'y a pas de courant de particules mais il peut y avoir un gradient de μ donc

$$0 = L_{11}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + L_{12}\vec{\nabla}\frac{1}{T}$$

$$J_Q = L_{12}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + L_{22}\vec{\nabla}\frac{1}{T}$$

Nous voulons identifier avec la loi de Fourier $J_q(x) = -\kappa\vec{\nabla}T$:

$$\begin{cases} 0 = L_{11}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + L_{12}\vec{\nabla}\frac{1}{T} \\ -\kappa\vec{\nabla}T = +\kappa T^2\vec{\nabla}\frac{1}{T} = L_{12}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + L_{22}\vec{\nabla}\frac{1}{T} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} L_{11}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + L_{12}\vec{\nabla}\frac{1}{T} = 0 \\ L_{12}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + (L_{22} - \kappa T^2)\vec{\nabla}\frac{1}{T} = 0 \end{cases}$$

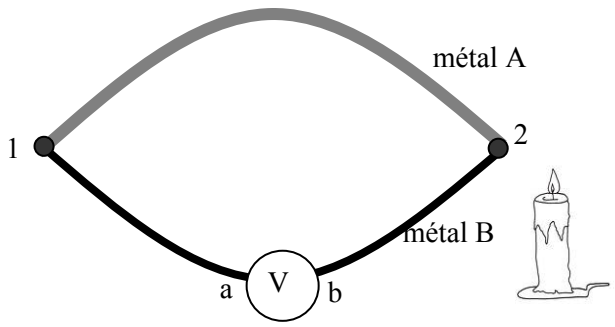
Le déterminant est nul d'où

$$L_{11}(L_{22} - \kappa T^2) - L_{12}{}^2 = 0 \quad \Rightarrow \quad \kappa = \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}{}^2}{T^2}$$

Nous pouvons maintenant considérer des situations mixtes en présence à la fois de $\vec{\nabla}T$ et de différence de potentiel électrique.

2. Effet Seebeck

On considère un thermocouple formé de deux matériaux différents notés A et B soudés en 1 et 2. Les électrons vont alors diffuser d'un métal à l'autre pour ajuster à la même valeur les potentiels chimiques entre métaux. Si maintenant on impose une température différente en 1 et 2, cela impose un potentiel chimique différent en 1 et 2. Les électrons vont diffuser vers le côté froid pour compenser ce gradient. D'où un courant thermique J_Q . Mais du fait que ces électrons sont chargés négativement, le déséquilibre de population qui apparaît induit une différence de potentiel électrique. A son tour, ce potentiel électrique va provoquer un courant d'électrons dans le sens opposé J_e=-eJ_N. En régime permanent, le circuit étant ouvert, le courant total est nul, donc les deux courants J_Q et J_e se compensent.



Calculons cette ddp en fonction des L_{ij}. Il n'y a pas de courant électrique donc

$$0 = -J_N = L_{11}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + L_{12}\vec{\nabla}\frac{1}{T} \Rightarrow \quad \vec{\nabla}\mu = -\frac{L_{12}}{L_{11}}T\vec{\nabla}\frac{1}{T} = +\frac{L_{12}}{L_{11}}\frac{1}{T}\vec{\nabla}T$$

On peut calculer la tension entre a et b placés par exemple sur le métal B :

$$e\phi_{ab} = \mu_b - \mu_a = \mu_b - \mu_2 + \mu_2 - \mu_1 + \mu_1 - \mu_a$$
$$= \int_2^b \frac{L_{12}^B}{L_{11}^B}\frac{dT}{T} + \int_1^2 \frac{L_{12}^A}{L_{11}^A}\frac{dT}{T} + \int_a^1 \frac{L_{12}^B}{L_{11}^B}\frac{dT}{T}$$

Il n'y a pas de différence de température entre a et b donc $\int_2^b \frac{L_{12}^B}{L_{11}^B}\frac{dT}{T} + \int_a^1 \frac{L_{12}^B}{L_{11}^B}\frac{dT}{T} = \int_2^1 \frac{L_{12}^B}{L_{11}^B}\frac{dT}{T}$:

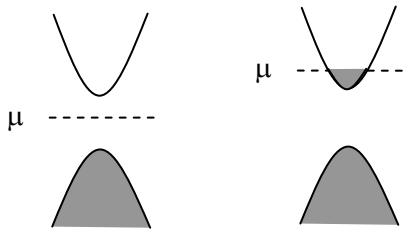
$$\phi_{ab} = \frac{1}{e}\int_1^2 \left(\frac{L_{12}^A}{L_{11}^A} - \frac{L_{12}^B}{L_{11}^B}\right)\frac{dT}{T} = \int_1^2 \varepsilon_{AB}\, dT$$

où le coefficient thermoélectrique dit Seebeck associé au thermocouple est :

$$\varepsilon_{AB} = \frac{1}{eT}\left(\frac{L_{12}^A}{L_{11}^A} - \frac{L_{12}^B}{L_{11}^B}\right)$$

ε mesure en V/K la tension qui apparaît pour un gradient de 1°K. Typiquement, un thermocouple entre métaux développe un ε de l'ordre du µV/K et pour des semiconducteurs ou des isolants de l'ordre de 100 µV/K.

D'où vient la différence entre métaux et isolants ? Dans un métal, le potentiel chimique se trouve en pleine bande de conduction et varie peu avec la température. On déséquilibre donc peu µ avec un gradient de température, la diffusion correspondante des porteurs est faible, et le pouvoir thermoélectrique est donc faible. Dans un semiconducteur, le potentiel chimique est dans la bande interdite ("gap") et le nombre de porteurs dépend exponentiellement de la distance entre bande de conduction et potentiel chimique. Donc le déséquilibre de µ introduit un déséquilibre très important en nombre de porteurs, d'où une diffusion correspondante des porteurs importante et le pouvoir thermoélectrique est alors élevé.



isolant ou semiconducteur *métal*

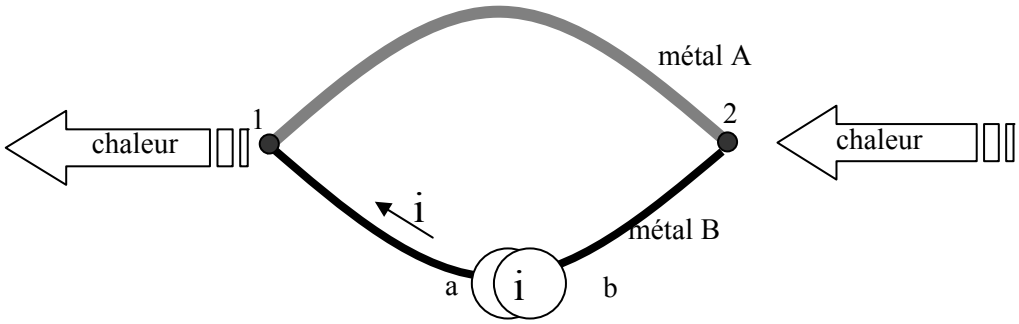
Les **thermocouples** sont des dispositifs qui utilisent ce type de montage à deux métaux pour mesurer la température : si on connaît la température d'une soudure, la mesure de la chute de tension permet de déduire la température de l'autre soudure. On utilise des alliages métalliques. Chaque type est adapté à une gamme de température spécifique, et aux conditions d'utilisation.

Type	Métal A (+)	Métal B (-)	Limites théoriques	Coef. Seebeck α (µV/°C) à T°C	Erreur standard	Erreur Mini
B	Platine 30% Rhodium	Platine 6% Rhodium	0 à 1820°C	5,96 µv à 600°C	0,5%	0,25%
E	Nickel 10% Chrome	Constantan	-270 à 1000°C	58,67 µV à 0°C	1,7% à 0,5%	1% à 0,4%
J	Fer	Constantan	-210 à 1200°C	50,38 µV à 0°C	2,2% à 0,75%	1,1% à 0,4%
K	Chromel	Alumel	-270 à 1372°C	39,45 µV à 0°C	2,2% à 0,75%	1,1% à 0,2%
N	Nicrosil	Nisil	-270 à 1300°C	25,93 µV à 0°C	2,2% à 0,75%	1,1% à 0,4%
R	Platine 13% Rhodium	Platine	-50 à 1768°C	11,36 µV à 600°C	1,5% à 0,25%	0,6% à 0,1%
S	Platine 10% Rhodium	Platine	-50 à 1768°C	10,21 µV à 600°C	1,5% à 0,25%	0,6% à 0,1%
T	Cuivre	Constantan	-270 à 400°C	38,75 µV à 0°C	1% à 0,75%	0,5% à 0,4%

Thermocouples commerciaux

3. Effet Peltier

On garde le même montage formé de deux matériaux différents notés A et B soudés en 1 et 2. Mais cette fois, au lieu d'imposer un gradient de température, on fait circuler un courant électrique i.



$$-J_N = L_{11}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + L_{12} * 0$$

$$J_Q = L_{12}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + L_{22} * 0 = L_{12}\frac{-J_N}{L_{11}}$$

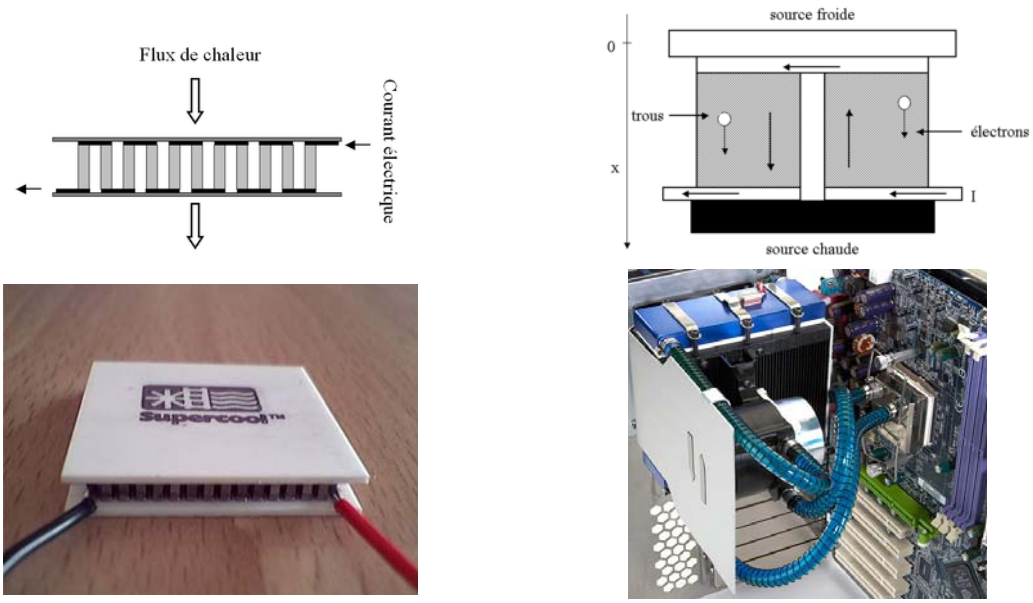
On appelle le coefficient Peltier (mesuré en Volts):

$$\Pi = \frac{L_{12}}{L_{11}e} \text{ tel que } J_Q = \Pi J_e$$

On en déduit une relation entre le coefficient Peltier ε et le coefficient Peltier :

$$\varepsilon = \Pi / T \qquad \textit{Relation de Thomson}$$

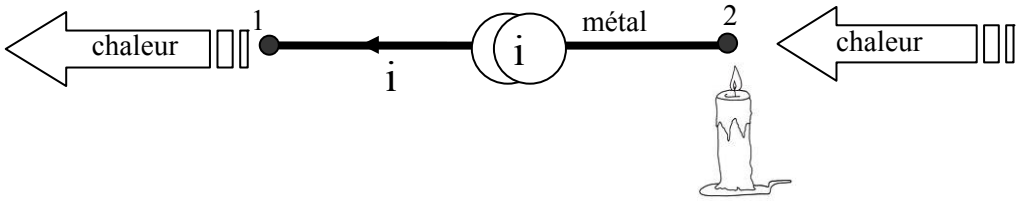
L'effet Peltier consiste donc à induire un courant de chaleur grâce à un courant électrique. Ce type de dispositif a le même effet qu'une pompe à chaleur ou un réfrigérateur : un travail électrique permet de pomper de la chaleur (du côté 2) ou d'en fournir (du côté 1). On peut alors mettre en série des jonctions de ce type pour construire des "modules Peltier", qui permettent de refroidir ou réchauffer grâce à un courant électrique dans un espace petit.



Module Peltier et son insertion dans un système pour refroidir un microprocesseur

4. Effet Thomson

Nous imposons maintenant à la fois un gradient de température et un courant électrique à un seul métal (non plus à deux métaux soudés).



Ce montage crée là encore un flux de chaleur dans le métal $J_Q = \Pi J_e$ et on peut montrer que

$$\frac{d\Pi_{12}}{dT} + \varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \tau_1 - \tau_2$$

où τ est le coefficient Thomson qui indique la quantité de chaleur produite par Ampère et par degré.

IX. Les basses températures

effet fontaine dans de l'hélium superfluide

A. Le troisième principe

Le deuxième principe renseigne sur les changements d'entropie au cours de transformations. Cependant, l'entropie est définie à une contante près. Sa mesure via la capacité thermique en fonction de la température ne permet en effet d'obtenir que ses variations relatives :

$$S(T) = S_0 + \int_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T} dT$$

Le troisième principe impose que cette constante soit nulle, autrement dit que l'entropie vaut zéro à température nulle. Il existe plusieurs formulations de ce troisième principe. Historiquement, la première formulation vient de Nernst et s'inspire des réactions chimiques. Empiriquement, les réactions chimiques évoluent telles que celles qui produisent le plus de chaleur soient favorisées. Donc si on part d'un H_i, c'est la réaction menant au H_f le plus faible qui aura lieu. Par ailleurs, il faut minimiser G. Donc quand T tend vers zéro, le changement d'enthalpie ΔH (chaleur dégagée par la réaction) et le changement du potentiel de Gibbs ΔG (la direction dans laquelle va la réaction) tendent vers une même valeur, et Nernst postule de plus que ΔG et ΔH tendent vers cette valeur asymptotiquement avec la même pente initiale.
Pour des conditions à peu près isothermes, la relation

$$G = H - TS \text{ implique } \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

d'où $\Delta S \to 0$ quand $T \to 0$:

Postulat de Nernst : quand $T \to 0$, toutes les réactions au sein d'un système à l'équilibre ont lieu sans changement d'entropie.

Planck complète ce postulat par une hypothèse supplémentaire en 1911 et formule ainsi le troisième principe :

Troisième Principe *(postulat de Planck)* : l'entropie de tout système à l'équilibre tend vers zéro quand *T* tend vers zéro..

Une dernière version de ce troisième principe est proposée par F. Simon en 1937:

Postulat de Simon : la contribution à l'entropie du système par chacune de ses composantes qui est à l'équilibre thermodynamique tend vers zéro quand $T \to 0$.

Cette nouvelle formulation permet de traiter de cas plus subtils : par exemple un cristal ordonné dont chaque atome porte un spin nucléaire. A basse température, on peut s'intéresser à la fois au cristal ou au système de spins nucléaires indépendamment, chacun pouvant subir la troisième loi différemment.

Le troisième principe ne s'applique pas à toute la thermodynamique à l'inverse des autres principes, mais seulement aux basses températures et aux systèmes à l'équilibre. Il découle en fait naturellement de la physique statistique : quand $T \to 0$, la proportion de molécules à l'énergie E varie selon $\exp(-E/k_B T)$ donc tend vers 1. Autrement dit, le système va choisir un état fondamental parmi toutes les configurations possibles, celui de plus basse énergie. Il n'y a plus qu'un seul microétat possible, et le nombre de configurations est Ω=1 d'où une entropie $S = +k_B \ln \Omega = 0$.

Attention, si le système n'est pas à l'équilibre thermodynamique, ce principe ne s'applique pas, même à très basse température. C'est par exemple le cas des verres dont la structure atomique est désordonnée et n'est pas un cristal parfait. Cet état n'est à priori pas celui de plus basse énergie, et devrait relaxer vers l'état ordonné. Mais ce temps de relaxation peut être très long d'où l'aspect "solide" du verre. Cependant, il reste de l'entropie même à très basse température.

Conséquences du troisième principe

- ***Toutes les capacités thermiques tendent vers zéro quand T tend vers zéro*** :

$$C_{P\ ou\ V} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P\ ou\ V} = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T}\right)_{P\ ou\ V}$$

Quand $T \to 0$, $S \to 0$ d'après le troisième principe, et $\ln T \to -\infty$ donc $C \to 0$

- ***Tous les coefficients de dilatation tendent vers zéro***: on le voit grâce aux relations de Maxwell. Par exemple la relation de Maxwell indique :

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

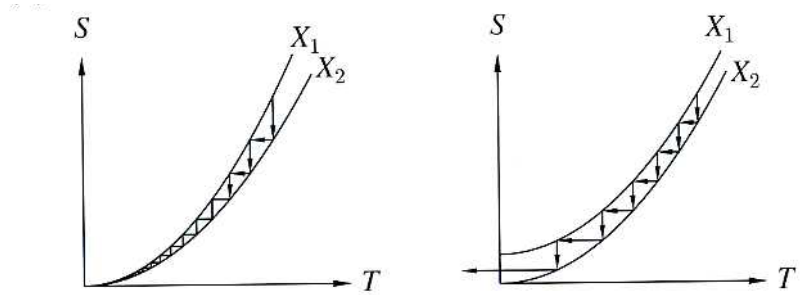
Tout changement d'entropie tend vers zéro donc $\left(\partial S / \partial P\right)_T \to 0$ quand $T \to 0$. D'où la dilatation isobare $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ tend vers zéro aussi. De même pour la dilatation isochore.

- ***Aucun gaz ne peut rester parfait quand*** $T \to 0$

Quand $T \to 0$, C_v et C_p tendent vers zéro donc la relation de Mayer $C_P - C_V = nR$ ne peut plus être satisfaite. De même, la formule trouvée pour l'entropie du gaz parfait ne tend pas vers zéro quand $T \to 0$. En effet, à basse température, les interactions entre particules du gaz ne peuvent plus être négligées, et le modèle de gaz parfait n'est plus valide. Cela va d'ailleurs permettre au gaz de se liquéfier si il est assez dense à suffisamment basse température (comme on l'a vu par exemple dans le modèle de van der Waals).

- ***Il est impossible d'atteindre T=0 en un nombre fini de transformations***

Si on veut refroidir un système, la façon la plus efficace de le faire est d'utiliser un cycle de Carnot, c'est à dire une succession de transformations isothermes et adiabatiques en agissant sur un paramètre X (par exemple le volume, ou le champ magnétique ou autre). En effet, on veut d'abord, pour $X=X_1$, refroidir à S constant, c'est à dire de façon réversible et adiabatique pour éviter tout transfert de chaleur inutile. Cette transformation transforme X_1 en X_2. Puis on se ramène à X_1 ce qui va réduire la température. Et ainsi de suite. A cause du troisième principe, on voit bien graphiquement dans une représentation S,T qu'il est impossible d'atteindre T=0 en un nombre fini de transformations, ce qui ne serait pas le cas si on autorisait S à tendre vers une constante non nulle différente pour les deux valeurs de X.



Descente en température dans le cadre du troisième principe où S tend vers zéro (à gauche) et dans un cas impossible où S pourrait prendre deux valeurs différentes à T=0 (à droite).

B. Comment atteindre les basses températures ?

Au départ, on peut utiliser des machines thermiques comme des réfrigérateurs. Puis pour aller à de plus basses températures, on utilisera des liquides cryogéniques dont le point de liquéfaction est suffisamment bas. Pour aller encore plus bas en température, il faut avoir recours à des astuces telles que le cryostat à hélium 3, le réfrigérateur à dilution et la désaimantation adiabatique.

1. Les machines thermiques

Dans le chapitre sur les machines et moteurs, on a montré comment on peut utiliser deux réservoirs thermiques à des températures différentes pour produire du travail (moteur). On peut réciproquement, si on fournit du travail au cycle thermique, ou pour pomper de la chaleur soit pour chauffer (pompe thermique) soit pour refroidir (réfrigérateur).

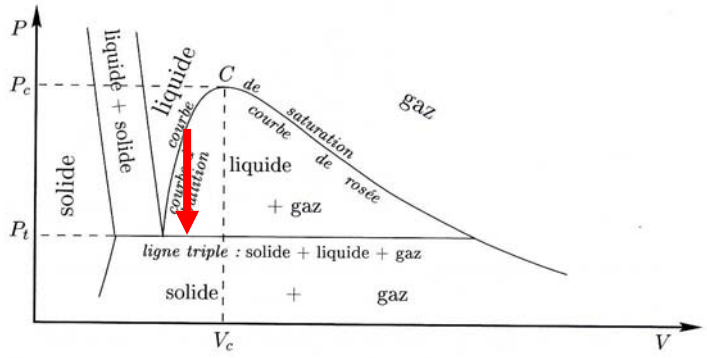
2. Les fluides cryogéniques

Les liquides dont le point de liquéfaction est à basse température sont la façon la plus simple de refroidir un matériau. Les plus utilisés sont résumés sur le tableau ci-dessous.

Gas	Inversion-temp. (K)	Boiling point (K)	Critical temp. (K)	Critical pressure (atm)	Triple point (K)	Triple-point pressure (Torr)
Helium (^{3}He)	~40	3·2	3·34	1·15	—	—
Helium (^{4}He)	51	4·2	5·19	2·26	—	—
Hydrogen	205	20·4	33·2	13·0	14·0	54
Neon	270	27·1	44·4	25·9	24·6	324
Nitrogen	621	77·3	126	33·5	63·1	94
Argon	723	87·3	151	48	83·9	512
Oxygen	893	90·2	154	50	54·4	1·2

3. Faire s'évaporer le liquide

On peut pomper sur la vapeur au dessus du liquide de façon adiabatique. Le liquide va alors s'évaporer et donc devoir dépenser de la chaleur latente pour rompre les liens entre ses molécules. Il va donc se refroidir. Si on pompe trop, il finira par se solidifier. Par exemple un pompage modéré sur un récipient contenant 1 litre d'azote liquide pendant 5 mn permet de descendre sa température de 77K à 70K. On peut descendre jusqu'à T = 0.5 K en pompant sur de l'hélium 4. On peut voir concrètement cette transformation sur le diagramme de Clapeyron: on part de la phase liquide+gaz et on réduit p à V fixé, donc on va d'isotherme en isotherme avec T décroissant.

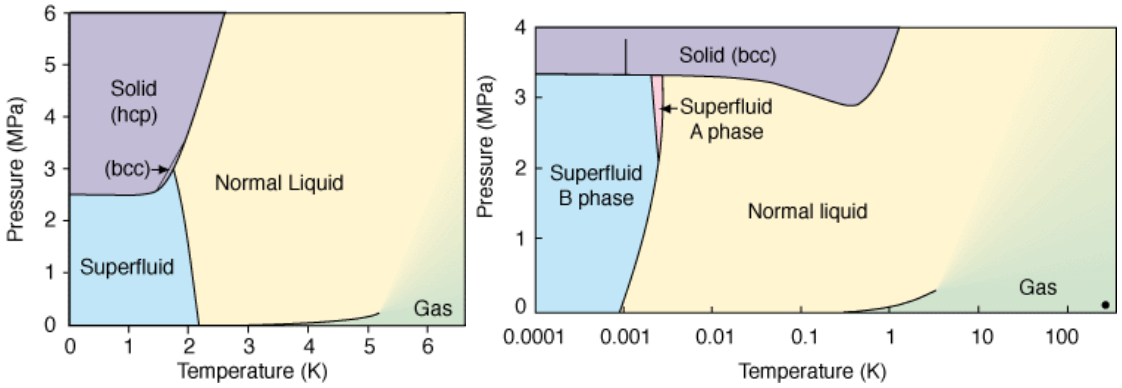


Cette transformation ne permet cependant de descendre que jusqu'au point triple : en dessous, le liquide devient solide, et le contact thermique avec l'objet à refroidir est alors moins bon. Cette méthode se limite donc à $T>T_{\text{point triple}}$.

4. Le cas particulier de l'hélium

L'hélium est le corps dont le point de liquéfaction est le plus bas connu (vers 4.2K pour l'hélium 4), mais surtout, c'est le seul liquide qui ne se solidifie pas quant la température tend vers zéro, à pression atmosphérique. Cela vient de ce que les interactions entre atomes sont faibles, et que l'hélium étant léger, il ne se localise pas dans une matrice ordonnée même à basse température. Ces interactions interatomiques sont les plus faibles connues pour les solides car il n'y a pas d'électrons de valence (contrairement à l'hydrogène) pour créer des liaisons chimiques (covalentes, hydrogènes, métalliques...). De plus, le nuage électronique a une symétrie très sphérique les couches étant pleines et donc une très faible polarisabilité. Les interactions liées aux forces de van der Waals donc à la polarisabilité sont ainsi très faibles. De ce fait, à cause du principe d'incertitude, même à température nulle, il subsiste des effets d'énergie quantique de point zéro qui destabilisent le solide par rapport au gain -ici trop faible- qu'on aurait à organiser les atomes cristallographiquement.

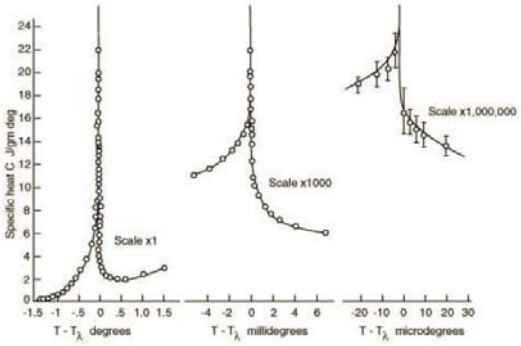
L'hélium présente deux isotopes, l'hélium 4, et l'hélium 3 (d'abondance négligeable dans l'hélium naturel). A basse température, ces deux isotopes se comportent de façon radicalement différente, car l'hélium 4 est un boson, mais l'hélium 3 un fermion. De ce fait, l'hélium 4 peut devenir superfluide vers 2K alors que l'hélium 3 n'est superfluide que vers 1 mK.



Diagrammes de phase de l'hélium 4 (gauche) et l'hélium 3 (droite)

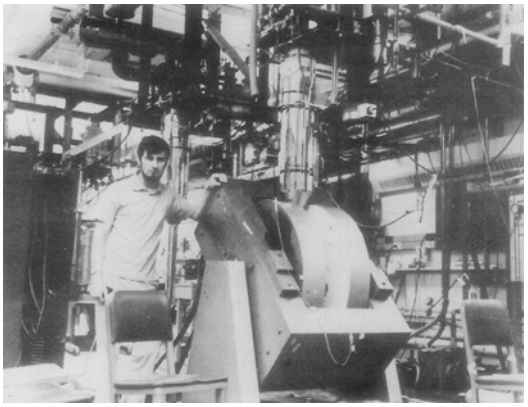
La superfluidité est un état de la matière purement quantique et correspond à un analogue de la condensation de Bose-Einstein pour un liquide. L'hélium 4 est un boson, et peut donc à suffisamment basse température former un gaz quantique où une fraction macroscopique de ses atomes se place dans un état quantique unique de basse énergie, puisque le principe d'exclusion de Pauli ne s'applique pas. La superfluidité est une propriété quantique qui se manifeste à l'échelle macroscopique, comme la supraconductivité. Dans un superfluide, la viscosité est nulle, et ce fluide peut circuler à travers des

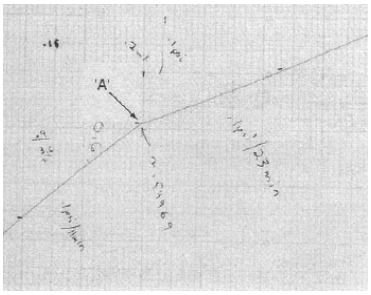
canaux de diamètre très faibles, par exemple les pores d'une porcelaine ou bien entre deux plaques de verre distantes de moins qu'un micromètre. La superfluidité s'accompagne aussi d'une conductivité thermique très élevée, cent fois meilleure que celle d'un métal. Les superfluides peuvent également "remonter" le long de parois par capillarité car ils mouillent parfaitement les surfaces, et peuvent donc se déplacer librement dans des couches de quelques nanomètres d'épaisseur le long des parois. La transition superfluide est appelée "transition lambda", à cause de la divergence logarithmique observée en chaleur spécifique qui ressemble à un lambda grec.

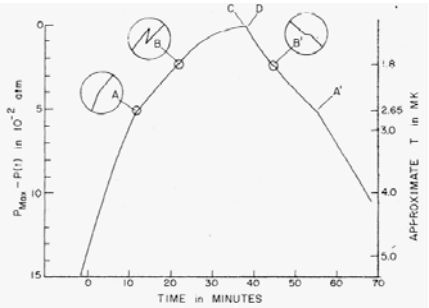


transition superfluide dans l'hélium 4 mesurée par chaleur spécifique

De façon tout à fait surprenante, la superfluidité a aussi été découverte dans l'hélium 3 mais seulement à 1 milliKelvin. Le mécanisme à l'oeuvre est ici plus subtil et analogue aux supraconducteurs : à suffisamment basse température, deux ^{3}He peuvent s'apparier grâce à une interaction entre leurs spins nucléaires, un peu comme deux électrons s'apparient grâce aux vibrations des atomes dans un supraconducteur. Une fois appariés deux par deux, ces ^{3}He se comportent comme des bosons et la superfluidité est possible. Mais la symétrie de cette superfluidité est différente de celle de l'^{4}He, en particulier sa réponse à un champ magnétique.



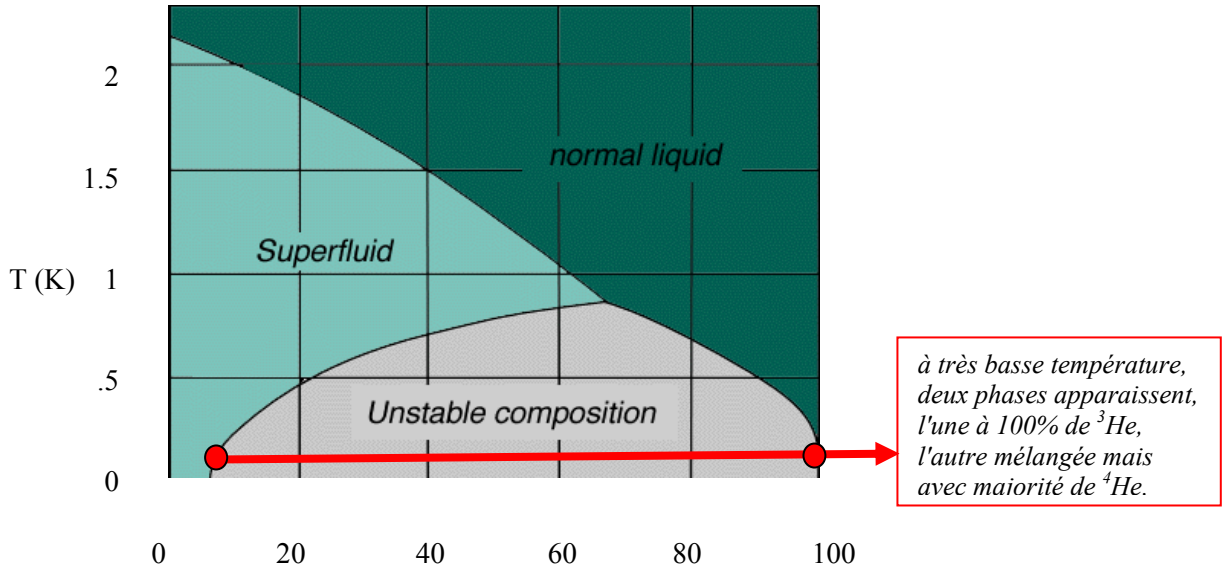




Première observation expérimentale de la superfluidité de l'hélium 3 par Osheroff : la mesure de la pression dans la cellule Pomoranchuk, pendant une compression, montre un changement de pente au cours du temps, qui révèle en fait la superfluidité de l'hélium 3 vers 1 mK.

5. Les très basses températures grâce à l'hélium

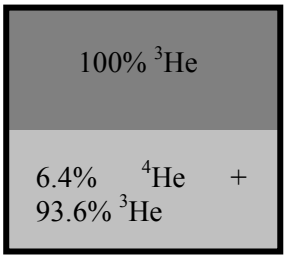
Les propriétés spécifiques décrites ci-dessus permettent d'utiliser l'hélium liquide pour accéder aux plus basses températures atteintes à ce jour. D'abord, grâce à son très bas point de liquéfaction (vers 4.2K pour l'hélium 4) et au fait que c'est le seul liquide qui ne se solidifie pas quant la température tend vers zéro à pression atmosphérique, on peut l'utiliser comme liquide cryogénique aux très basses températures. En pompant sur l'hélium 4, on peut descendre jusqu'à à peu près 1K. Si on utilise de l'hélium 3 (bien plus coûteux), on peut descendre jusqu'à 0.3K. Pour aller plus bas encore, il faut utiliser le fait qu'en dessous de 2K et au dessus de 1 mK, l'hélium 4 est superfluide alors que l'hélium 3 ne l'est pas.

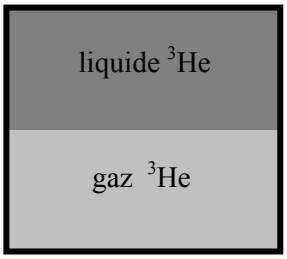


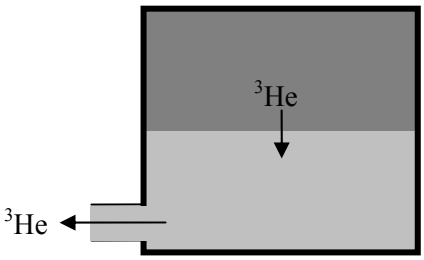
proportion de ^{3}He dans un mélange ^{3}He+^{4}He (%)

On peut utiliser cette différence fermions-bosons entre hélium 3 et hélium 4 pour concevoir un réfrigérateur de type quantique, appelé réfrigérateur à dilution. On utilise pour cela astucieusement le diagramme de phase du mélange ^{4}He+^{3}He représenté ci-contre. A très basse température, ce mélange se décompose en une phase 100% ^{3}He légère flottant au dessus d'une phase plus lourde mélangée 6.4% ^{3}He + 93.6% ^{4}He. Mais à ces températures, les ^{4}He de ce mélange deviennent superfluides, un état qui présente une entropie négligeable face aux ^{3}He qui, eux, restent des fermions. Du point de vue de l'entropie, le liquide ^{3}He pur flotte au dessus d'une sorte de gaz dilué d'atomes ^{3}He (entourés en réalité du superfluide ^{4}He).

Diminuons alors la proportion des ^{3}He dans la partie basse de la boite qui contient 6.4% ^{3}He + 93.6% ^{4}He. Le système compense alors en faisant migrer des atomes ^{3}He de la phase liquide pure vers le mélange ^{4}He+^{3}He. Du point de vue thermodynamique, cela revient à faire s'évaporer des atomes ^{3}He du liquide vers le gaz, donc à casser des liens entre ^{3}He de la phase liquide pure. Cela coûte donc de l'énergie de chaleur latente à ce liquide, ce qui entraîne un refroidissement de l'ensemble. C'est le principe du cryostat à dilution. Pour entretenir ce refroidissement, on réinjecte en permanence les ^{3}He extraits du mélange du bas de la boite par le haut, après les avoir distillés.



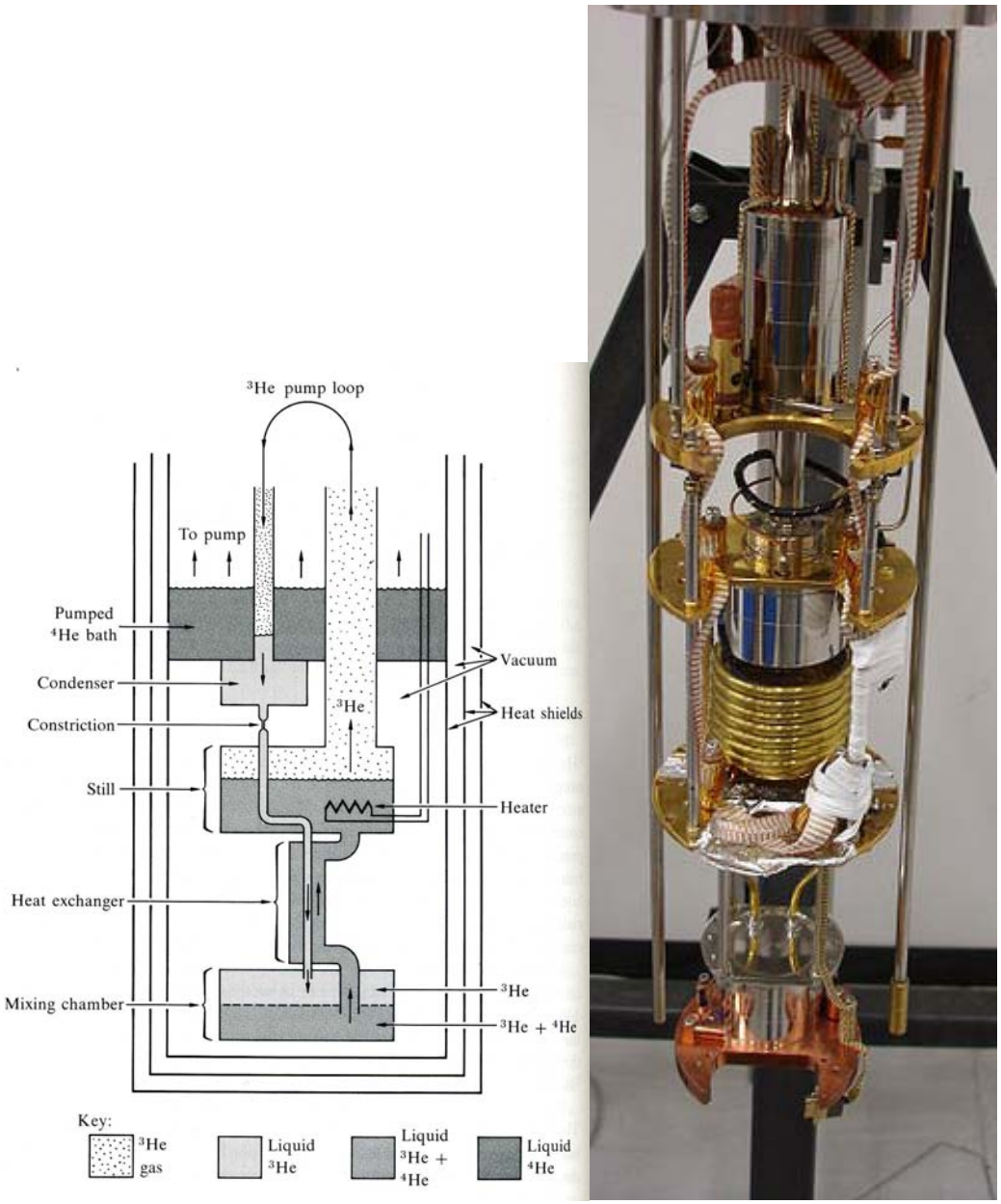




à très basse température, un mélange ^{3}He+^{4}He se décompose comme indiqué. Parceque les ^{4}He deviennent superfluides, seule l'entropie des ^{3}He compte, et la situation revient à celle d'un liquide flottant au dessus de son gaz

Quand on enlève des ^{3}He du bas, cela oblige d'autres ^{3}He à migrer du haut vers le bas, ce qui revient à une évaporation du liquide, et refroidit l'ensemble.

Les cryostats à dilution permettent de descendre jusqu'à des températures de seulement quelques milliKelvins. Pour descendre encore plus bas, il faut avoir recours à des techniques telles que la désaimantation adiabatique ou l'effet Pomeranchuk.



Le cryostat à dilution *: en chauffant ("heater") le mélange ^{3}He + ^{4}He connecté au bas de la chambre de mélange ("mixing chamber"), on peut extraire par distillation les ^{3}He du mélange. Pour compenser cette perte en ^{3}He, des ^{3}He migrent alors de la phase pure en ^{3}He du haut de la chambre vers le bas, ce qui refroidit l'ensemble. Pour maintenir ce refroidissement par dilution, on réinjecte les atomes ^{3}He extraits par distillation en haut de la chambre. (à droite, un vrai cryostat à dilution sorti de son réservoir d'hélium)*

L'effet Pomeranchuk utilisé lors de la découverte de la superfluidité de l'hélium 3 décrit un étrange phénomène qui a lieu lorsqu'on refroidit l'hélium 3 à haute pression (entre 29 et 34 atm). L'hélium 3 se solidifie progressivement vers 1K, mais si on poursuit le refroidissement, il redevient liquide vers 0.1K. C'est parce que le solide a de façon surprenante une plus grande entropie que le liquide à très basse température. Cela vient du fait que les spins nucléaires interagissent et s'orientent de façon forcée dans le liquide, pas dans le solide. On peut utiliser cet effet de façon astucieuse pour refroidir de l'hélium 3 jusqu'au mK. Mais on utilise plutôt de nos jours la désaimantation adiabatique.

6. Désaimantation adiabatique.

La désaimantation adiabatique est une autre technique de refroidissement. Cette méthode tire partie du fait que l'entropie d'un ensemble de moments magnétiques diminue quand on applique un champ magnétique.

Si on aimante un ensemble de spins, qu'on le couple au système à refroidir, puis qu'on le désaimante ensuite de façon adiabatique, l'ensemble des spins gagne de l'entropie. Il puise cette entropie dans le système à refroidir, en général en ralentissant les vibrations de ses atomes. Le système se refroidit donc alors que le système de spin se "réchauffe" au sens où son entropie augmente. Dans la pratique, on peut utiliser les spins des électrons dans des sels paramagnétiques. Par exemple, des alliages de Gd produisent des changements de 3 à 4 K par Tesla.

La désaimantation adiabatique nucléaire utilisée de façon couplée à un cryostat à dilution permet d'atteindre des températures inférieures au mK ! Pour cela, on utilise cette fois les spins des noyaux. Ceux-ci sont plus faibles que les spins électroniques et bien moins couplés entre eux, ce qui permet de les "refroidir" bien mieux.

X. Electromagnétisme et thermodynamique

Nous voulons trouver la relation entre la température d'un corps et l'énergie électromagnétique qu'il irradie. Pour cela, considérons une cavité de volume V portée à la température T. Nous supposerons qu'elle constitue un gaz parfait de photons, qu'on peut donc lui appliquer la théorie cinétique des gaz, mais pour des photons. Cette cavité contient n photons par unité de volume. La densité d'énergie du gaz de photons s'écrit donc:

$$u = \frac{U}{V} = n\hbar\omega$$

D'après la théorie cinétique des gaz, on peut écrire la pression sachant que la vitesse des photons est c et leur énergie mc^2 :

$$p = \frac{1}{3}nm\langle v^2\rangle = \frac{1}{3}nmc^2 = \frac{1}{3}n\hbar\omega = \frac{u}{3}$$

Le flux de photons par seconde est $nc/4$ d'où la puissance incidente sur les parois de la cavité vaut :

$$P = \hbar\omega\frac{nc}{4} = \frac{1}{4}uc\ \$$$

Nous cherchons la dépendance en température de u. On utilise :

$$dU = TdS - pdV$$

$$u = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_T - p$$

où on a utilisé une relation de Maxwell. En utilisant $p = u/3$ on trouve :

$$u = T\left(\frac{1}{3}\frac{\partial u}{\partial T}\right)_T - \frac{u}{3}$$

$$4u = T\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_T$$

$$4\frac{dT}{T} = \frac{du}{u}$$

$$u = AT^4$$

On peut finalement en déduire la puissance incidente par unité de surface

$$\boxed{P = \frac{1}{4}uc = \sigma T^4 \quad \text{loi de Stefan-Boltzmann}}$$

où σ est la constante de Boltzmann et $\sigma = Ac/4$. Nous pouvons exprimer les autres potentiels thermodynamiques : puisque le gaz est en contact avec un réservoir thermique à la température T, le bon potentiel est celui de Helmoltz F. On veut l'exprimer fonction de U :

$$F = U - TS = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$$

On pourrait montrer que cela revient à

$$F = -T\int\frac{U}{T^2}dT - T\phi(V) = -T\int\frac{VAT^4}{T^2}dT - T\phi(V) = -\frac{1}{3}AVT^4 - T\phi(V)$$

$$F = -T\int \frac{U}{T^2}dT - T\phi(V) = -T\int \frac{VAT^4}{T^2}dT - T\phi(V) = -\frac{1}{3}AVT^4 - T\phi(V)$$

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{4}{3}AVT^3 + \phi(V)$$

Quand T tend vers zéro, le troisième principe impose que S tend vers zéro donc $\phi(V)=0$ donc :

$$F = -\frac{1}{3}AVT^4 \text{ et } S = \frac{4}{3}AVT^3$$

La capacité thermique de ce rayonnement vaut :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 4AVT^3$$

Application : le transfert de chaleur dans une étoile

Au coeur d'une étoile, il y a production d'énergie par des réactions de fusion nucléaire. L'étoile irradie alors les photons créés d'où sa luminosité. Il faut donc que les photons produits au centre de l'étoile diffusent jusqu'à sa surface. Ce processus est analogue à la conduction thermique des électrons dans un métal. Le flux de chaleur transporté par les photons est

$$J_Q(r) = -\kappa_{photon}\frac{\partial T}{\partial r} \quad où \quad \kappa = \frac{1}{3}C\lambda\langle v\rangle$$

avec ici, $\langle v\rangle = c$ et la capacité thermique qui varie en T^3.

Programmes d'agrégation

LEÇONS DE PHYSIQUE 2010

Les leçons sont à traiter au niveau des classes préparatoires scientifiques ou au niveau de la licence de physique.

1. Contact entre deux solides. Frottement de glissement. Applications au glissement et au roulement.

2. Caractère non galiléen du référentiel terrestre. Conséquences.

3. Mouvement d'un solide autour d'un axe fixe. Equilibrage statique et dynamique. Exemples.

4. Approximation gyroscopique. Effets dans les domaines macroscopique et microscopique.

5. Exemples d'utilisation des lois de conservation en dynamique des systèmes.

6. Principes de la cinématique relativiste. Conséquences.

7. Dynamique relativiste. Exemples.

8. Notion de viscosité d'un fluide. Ecoulements visqueux. Nombre de Reynolds. Exemples simples.

9. Modèle de l'écoulement parfait d'un fluide; validité. Relation de Bernoulli ; limites et applications.

10. Phénomènes interfaciaux impliquant des fluides : applications.

11. Modèle du gaz parfait.

12. Fonctions d'état caractéristiques d'un système à l'équilibre thermodynamique. Identités thermodynamiques. Applications.

13. Evolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé. Potentiels thermodynamiques. Exemples.

14. Thermodynamique des phénomènes irréversibles.

15. Application des deux premiers principes de la thermodynamique au fonctionnement des machines thermiques.

16. Etude thermodynamique d'un système constitué par un corps pur sous plusieurs phases. Exemples.

17. Notion d'état microscopique. Interprétation statistique de l'entropie. Exemples.

18. Introduction au facteur de Boltzmann à partir d'un exemple au choix.

19. Rayonnement d'équilibre thermique. Corps noir. Application aux transferts thermiques radiatifs.

20. Etude d'un phénomène de transport : conduction thermique ou diffusion de particules. Applications.

21. Conversion de puissance électromécanique. Exemples et applications.

22. Induction électromagnétique. Applications.

23. Résonance magnétique. Exemples et applications.

24. Systèmes bouclés. Applications.

25. Traitement analogique d'un signal électrique. Etude spectrale. Exemples et applications.

26. Exemples de phénomènes de propagation unidimensionnels. Ondes progressives, ondes stationnaires. Aspects énergétiques.

27. Ondes acoustiques dans les fluides.

28. Propagation dans un milieu dispersif : vitesse de phase, vitesse de groupe. Paquets d'ondes planes et évolution. Exemples.

29. Propagation guidée. Exemples et applications.

30. Dispersion et absorption d'une onde électromagnétique plane dans un milieu diélectrique. Modélisation microscopique

31. Effet de peau. Comportement d'une onde électromagnétique à la surface d'un conducteur.

32. Propriétés et applications du rayonnement dipolaire électrique.

33. Notion de rayon lumineux. Principe de Fermat. Conséquences et applications.

34. Application des lois de l'optique à l'étude d'un instrument d'optique au choix.

35. Obtention d'interférences à deux ondes en optique. Notion de cohérence.

36. Interféromètres à division d'amplitude. Applications.

37. Diffraction de Fraunhofer. Applications.

38. Diffraction par des structures périodiques dans différents domaines de la physique.

39. Absorption, émission spontanée ou induite du rayonnement. Coefficients d'Einstein. Applications.

40. Aspects corpusculaires du rayonnement. Notion de photon.

41. Aspects ondulatoires de la matière. Notion de fonction d'onde.

42. Exemples de phénomènes quantiques.

43. Confinement de l'électron et quantification de l'énergie. Exemples.

44. Effet tunnel. Applications.

45. Le noyau : stabilité, énergie. Applications

46. Oscillateurs à deux degrés de liberté en mécanique classique : modes propres. Systèmes à deux niveaux d'énergie en physique quantique. Analogies et différences.

47. La molécule : stabilité, énergie. Applications.

48. Cohésion de la matière condensée.

49. Chaîne unidimensionnelle infinie d'oscillateurs harmoniques. Approximation des milieux continus.

50. Capacités thermiques : description, interprétations microscopiques.

51. Paramagnétisme, ferromagnétisme : approximation du champ moyen.

52. Propriétés macroscopiques des corps ferromagnétiques. Applications.

53. Mécanismes de la conduction électrique. Loi d'Ohm. Effet Hall. Applications.

54. Phénomènes de résonance dans différents domaines de la physique.

55. Exemples d'effets de non linéarité sur le comportement d'un oscillateur.

Premiere année de prépa

I - Les états de la matière	
1. Introduction à la thermodynamique	
Niveaux d'observation de la matière (microscopique, mésoscopique et macroscopique)	L'étude au niveau microscopique est envisagée seulement qualitativement.
2. Description d'un système. Système ouvert, système fermé. Homogénéité, phases. Variables d'état, grandeurs intensives, grandeurs extensives, fonction d'état, équation d'état.	En première année, on utilisera uniquement des systèmes fermés. On donnera pour des exemples très simples le nombre de variables nécessaires pour décrire un système ; en particulier il suffit de deux variables pour décrire un système fermé monophasé homogène de composition fixée au repos. Un tel système est dit divariant.
Température absolue et température Celsius. Système en équilibre macroscopique global	La température sera définie à partir de l'équilibre thermique. On mentionnera quelques thermomètres usuels sans aucun développement quantitatif.
3. Modèle macroscopique du gaz parfait	
a. Équation d'état du gaz parfait b. Mélange idéal de gaz parfaits ; pressions partielles.	On présentera très brièvement l'allure des isothermes de gaz réels en coordonnées d'Amagat. Le gaz parfait sera défini comme limite du gaz réel et l'on en déduira son équation d'état. Les mélanges de gaz sont traités en vue du cours de chimie.
4. Fluides réels et phases condensées.	On se contentera d'une brève présentation.
Fluides réels : équation d'état $f(P, V, T) = 0$. Dilatation et compressibilité d'un fluide.	On présentera un exemple d'équation d'état (celle de Van der Waals ou une autre) en montrant les liens entre les termes correctifs et la nature (attractive ou répulsive) des interactions. La mémorisation de la formule n'est pas exigible. On se bornera à définir les coefficients α et χT, on écrira la différentielle de $V(T, P)$: $dV = V\ (\alpha dT - \chi T\ dP)$; le coefficient β est hors programme.
Phases condensées.	Les phases condensées seront étudiées dans le cadre du modèle incompressible et indilatable. Quelques calculs d'ordre de grandeur permettront d'en discuter les hypothèses. On signalera que dans les conditions de pression régnant dans les planètes un solide est significativement compressible.
5. États d'un corps pur.	
Diagramme d'état en coordonnées (P, T) ; Point critique, point triple. Diagramme d'état en coordonnées (P, V). Théorème des moments dans le cadre de l'équilibre liquide-vapeur.	Sont exclues : - toute étude au voisinage du point critique, - les propriétés du fluide supercritique.
II - Évolutions d'un système fermé	
1. Définitions	
Transformations élémentaires Transformations finies, chemins, cycles	
2. Échanges énergétiques	On réservera la notation d pour les grandeurs élémentaires qui sont des différentielles exactes et δ pour les autres quantités élémentaires. Les notations ΔW et ΔQ sont rigoureusement proscrites.

a. Travail des forces de pression (ou transfert mécanique). Puissance mécanique. Transformations isobares, monobares et isochores.	Les puissances pourront être notées : $\dot{W}$ et $\dot{Q}$ On calculera W_{Pression} pour quelques transformations classiques du gaz parfait.
b. Transfert thermique. Puissance thermique. Notion d'adiabaticité. Sources de chaleur, transformations isothermes et monothermes.	Pour préciser certaines caractéristiques des transferts thermiques (durée, sens de l'échange) on introduira, sans citer la loi de Fourier, la notion de résistance thermique. On signalera que ce concept n'est valable qu'en régime permanent.
III Bilan d'énergie.	
1. Premier principe	
Principe d'équivalence ou de conservation. Energie totale, énergie interne.	La convention algébrique utilisée pour les échanges d'énergie ; énergie algébriquement reçue par le système, sera clairement indiquée. Un objectif majeur est d'apprendre aux étudiants à évaluer le transfert thermique lors d'une évolution non adiabatique en utilisant le premier principe. On signalera l'énoncé du premier principe dans le cas général faisant intervenir l'énergie cinétique macroscopique et des travaux autres que ceux des forces pressantes. (On n'évoquera pas la difficulté qu'il peut y avoir à distinguer l'énergie cinétique macroscopique de l'énergie interne.) On décrira l'expérience de Joule-Mayer.
2. Fonction d'état énergie interne U.	
Capacité thermique à volume constant Énergie interne d'un gaz parfait. (Première loi de Joule) Énergie interne d'un gaz réel. Énergie interne d'une phase condensée dans le modèle incompressible et indilatable	La capacité thermique C_V sera définie comme la dérivée partielle de l'énergie interne par rapport à la température. La première loi de Joule sera admise en attendant d'être justifiée en deuxième année. L'exemple de l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique permettra de donner une interprétation microscopique de l'énergie interne. Dans le cas des gaz parfaits non monoatomiques, tout développement sur la capacité C_V est hors programme ; on signalera cependant que cette grandeur dépend, en général, de la température. L'expression de l'énergie interne d'un gaz réel dans le modèle choisi (Van der Waals ou autre) sera donnée sans que sa mémorisation ne soit exigible. Il s'agit d'utiliser la relation $dU = C(T)\,dT$ dans le cas où l'on peut confondre C_p et C_V.
3. Fonction d'état enthalpie H	
Capacite thermique a pression constante Enthalpie d'un gaz parfait (seconde loi de Joule) Enthalpie d'une phase condensée dans le modèle incompressible et indilatable Enthalpie de changement d'état d'un corps pur à pression et température fixées.	La capacite thermique C_p sera définie comme la derivee partielle de l'enthalpie par rapport à la température. La seconde loi de Joule est une conséquence de la première loi de Joule, laquelle est admise. Il s'agit d'utiliser la relation approchée dH [] $dU = C(T)\,dT$ dans le cas où l'on peut confondre C_p et C_V et si la variation de pression reste modérée On établira le lien avec l'enthalpie de réaction introduite dans le cours de chimie. On signalera la nécessité d'introduire une variable supplémentaire pour décrire le système ; ce point sera développé en deuxième année.
4. Applications du premier principe	
- Detente de Joule Gay-Lussac - Bilans énergétiques lors des transitions de phase.	Des elements de calorimetrie seront donnes en travaux pratiques.
IV - Bilan d'entropie	
1. Second principe : principe d'évolution.	
Fonction d'état entropie S. Entropie créée, entropie échangée. Transformations réversibles et irréversibles	On indiquera que la variation élémentaire d'entropie dS peut s'écrire : $dS = \delta S_e + \delta S_{ch}$ On distinguera la réversibilité mécanique (approximation raisonnable en l'absence de frottements solides) de la réversibilité thermique (impossible à atteindre).

Transformations monothermes (ou isothermes) d'un système fermé	Une transformation réversible a une durée infinie (condition nécessaire mais non suffisante de réversibilité). On évitera d'utiliser le qualificatif quasi statique. Dans le cas d'un système fermé, l'entropie échangée est le quotient du transfert thermique par la température de l'interface. La nullité de l'entropie créée est le critère de réversibilité.
2. Identité thermodynamique fondamentale	
Relation entre U, S et les autres grandeurs extensives Identité thermodynamique dans le cas d'un système divariant : $dU = TdS - PdV$ Définitions thermodynamiques de la température et de la pression Représentation enthalpique ($dH = TdS + VdP$) de l'identité thermodynamique.	Pour un système à l'équilibre, les relations entre grandeurs thermodynamiques peuvent toutes être déduites de celle reliant l'énergie interne, l'entropie et les autres grandeurs extensives. Cette propriété est complémentaire des 1e et 2e principes. En première année, ce paragraphe ne sera développé que dans le cas du système divariant défini à l'alinéa suivant. On insistera sur les conditions restreintes de la validité de cette identité (système fermé homogène de composition fixée) par comparaison avec l'utilisation du premier principe. Notion de grandeur intensive conjuguée à une grandeur extensive : la température et l'opposé de la pression sont définis comme les dérivées partielles de la fonction $U(S, V)$. Pour la pression et la température, l'identité entre les définitions thermodynamiques et celles utilisées jusque là seront simplement affirmées. Cette expression découle simplement de la définition de l'enthalpie, que l'on envisage ici comme une fonction de S et de P. On sensibilisera les étudiants au choix crucial des variables. On indiquera que, si la composition n'est pas fixée ou que le système n'est pas fermé, il faut faire intervenir d'autres grandeurs extensives : les quantités de matière des constituants, dont les variables intensives conjuguées sont les potentiels chimiques. Ce point ne sera développé qu'en deuxième année.
3. Applications du second principe.	
- Entropie d'un gaz parfait. - Transformation isentropique du gaz parfait. Loi de Laplace. - Entropie d'une phase condensée dans le modèle indilatable et incompressible. - Bilan entropique lors d'un changement d'état isobare isotherme et réversible d'un corps pur.	
4. Machines thermiques	
Application du premier et du deuxième principe aux machines thermiques cycliques monothermes et dithermes. Description de cycles thermodynamiques de fluides.	On montrera qu'un cycle monotherme n'est jamais moteur. En exercice, en première année, on se limitera aux cycles de gaz parfaits. On envisagera en cours un cycle avec changements d'état.

deuxieme année : PCSI et en gros PTSI et en gros MPSI

PROGRAMME	COMMENTAIRES
1. Du gaz parfait monoatomique aux fluides réels et aux phases condensées	L'étude du gaz parfait sert à introduire le vocabulaire de la thermodynamique sans formalisme excessif : système homogène, pression, température, équilibre thermodynamique, variable extensive, variable intensive, équation d'état, fonction d'état. Un des objectifs du programme est de faire apparaître ce qui est particulier au gaz parfait monoatomique, ce qui est généralisable au gaz parfait et ce qui est généralisable aux fluides réels.
Description des caractères généraux de la distribution des vitesses moléculaires (homogénéité, isotropie, vitesse quadratique moyenne).	La loi de distribution des vitesses, la théorie des capacités thermiques (théorème d'équipartition) et le théorème du viriel sont hors programme.
Définition cinétique de la température, de la pression. Relation entre pression et vitesse quadratique moyenne.	On adopte un modèle élémentaire où les particules ont toutes la même vitesse en norme et ne se déplacent que dans les deux sens de trois directions orthogonales privilégiées. On admet la validité de l'expression de la pression, sous réserve de remplacer la vitesse des particules par la vitesse quadratique moyenne.
Équation d'état du gaz parfait. Énergie interne. Capacité thermique à volume constant. Expressions de l'énergie interne du gaz parfait monoatomique, puis du gaz parfait non monoatomique.	On indique que pour un gaz parfait non monoatomique C_V dépend de la température ; dans le cas du gaz parfait diatomique, on présente la courbe $C_V(T)$ mais aucune théorie à ce sujet ne figure au programme.
Notions sommaires sur les fluides réels.	On affirme l'équation d'état et l'expression de l'énergie interne pour un gaz réel dans le modèle de Van der Waals et on dégage la signification physique des termes correctifs. La mémorisation des formules correspondantes n'est pas exigible.
Notion de dilatation et notion de compressibilité d'un fluide.	On se borne à définir les coefficients a et χ_T ; le coefficient ß est hors programme. L'utilisation des coefficients α et χ_T en liaison avec l'équation d'état est hors programme en première année.
Modèle d'une phase condensée incompressible et indilatable : énergie interne.	Il s'agit simplement d'utiliser la relation approchée $dU = C_V(T)\,dT$.
2. Éléments de statique des fluides dans le champ de pesanteur	On se limite au cas du champ de pesanteur uniforme. La relation générale faisant intervenir le gradient du champ de pression est hors programme en première année.
Relation $dp/dz = -\rho g$. Applications au cas d'un fluide incompressible et homogène et au cas de l'atmosphère isotherme dans le modèle du gaz parfait.	L'étude de l'atmosphère isotherme permet de faire apparaître le rôle de k_BT. Par ailleurs cette étude permet de justifier par un calcul d'ordre de grandeur que la pression dans un gaz soit en général considérée comme uniforme en thermodynamique. La tension superficielle est hors programme. L'étude des rotations des corps flottants (roulis, tangage) est hors programme.
Poussée d'Archimède.	

3. Premier principe. Bilans d'énergie	Aucune démarche n'est imposée. Un objectif majeur est d'apprendre aux étudiants à évaluer le transfert thermique lors d'une évolution non adiabatique en utilisant le premier principe. Le premier principe est énoncé dans le cas général faisant intervenir un terme d'énergie cinétique macroscopique. On se limite aux cas où la séparation entre l'énergie interne et l'énergie cinétique macroscopique ne soulève pas de difficultés. Pour les transferts (travail, chaleur) on adopte les notations W, Q, δW et δQ et, pour les variations des fonctions d'état, les notations ΔU, ΔH, dU et dH. On insiste sur la signification de ces notations. Les notations ΔW et ΔQ sont proscrites.
Premier principe. Énergie interne. Transferts : transfert thermique (ou chaleur), travail ; cas particulier du travail des forces de pression.	
Enthalpie ; capacité thermique à pression constante.	L'enthalpie est utilisée pour l'étude de la détente de Joule-Thomson et pour exprimer le transfert thermique lors de certaines évolutions, notamment en chimie.
Enthalpie du gaz parfait. Enthalpie d'une phase condensée dans le modèle incompressible et indilatable.	Pour les gaz parfaits, on signale que $C_{pm}-C_{vm} = R$. Pour les phases condensées, il s'agit simplement d'utiliser la relation approchée $dH = C_p(T)\,dT$; on se limite aux cas où l'on peut confondre C_p et C_v.
Détente de Joule-Gay-Lussac. Détente de Joule-Kelvin (ou Joule-Thomson).	On insiste sur l'intérêt de ces détentes pour l'étude des fluides réels.
4. Deuxième principe. Bilans d'entropie	
Deuxième principe. Évolutions réversibles et irréversibles. Fonction d'état entropie. Entropie créée, entropie échangée.	L'objectif ne se limite pas au calcul de l'entropie créée : il convient d'analyser les causes d'irréversibilité.
Identité thermodynamique fondamentale pour un fluide homogène $dU = TdS-pdV$; définitions thermodynamiques de la pression et de la température.	On en déduit l'identité thermodynamique $dH=TdS+Vdp$. L'équivalence entre les définitions thermodynamiques et les définitions cinétiques de la pression et de la température est simplement affirmée.
Entropie du gaz parfait. Loi de Laplace. Entropie d'une phase condensée dans le modèle incompressible et indilatable.	Pour les phases condensées, il s'agit simplement d'utiliser la relation approchée $dS = C_p\,dT/T$; on se limite aux cas où l'on peut confondre C_p et C_v.
Notions élémentaires sur l'interprétation statistique de l'entropie : formule de Boltzmann.	On se limite à l'étude d'un système à deux états. Toute étude de la thermodynamique statistique est hors programme. Le lien avec la notion d'information manquante (entropie de Shannon) est hors programme.
Troisième principe de la thermodynamique.	On se contente d'affirmer que l'entropie d'un corps pur cristallisé parfait tend vers zéro lorsque la température thermodynamique tend vers zéro.
5. Machines thermiques	
Application du premier principe et du deuxième principe aux machines thermiques cyclique dithermes : rendement, efficacité, théorème de Carnot.	Outre l'étude générale des divers types de machines dithermes cycliques on s'attache à présenter une machine réelle au choix en insistant sur la modélisation des évolutions, mais cette présentation ne fait l'objet de l'acquisition d'aucune connaissance spécifique exigible. La méthode d'étude de la détente de Joule-Thomson peut être généralisée dans un exercice ou un problème pour étudier une machine où le fluide est en écoulement, mais aucune connaissance à ce sujet n'est exigible : la formulation générale des principes de la thermodynamique pour de tels systèmes est hors-programme.
6. Étude descriptive du corps pur diphasé en équilibre	
Diagramme (p,T), point triple, point critique. Enthalpie et entropie de changement d'état.	En première année, l'approche est descriptive et la formule de Clapeyron est hors programme. L'étude sera complétée en deuxième année PC (condition d'équilibre, formule de Clapeyron). On se limite aux changements d'état solide-liquide-gaz. Le diagramme (T,s) est hors-programme.
Cas de l'équilibre liquide-vapeur : diagramme (p,v) (dit de Clapeyron), titre en vapeur, bilans d'enthalpie et d'entropie pour un système diphasé.	Il s'agit seulement d'exploiter sur des exemples les expressions de ΔH et ΔS d'une part pour le mélange diphasé le long d'un palier isotherme et d'autre part pour le liquide dans le modèle d'une phase condensée incompressible et indilatable. L'étude des capacités thermiques le long des courbes de changement d'état est hors programme.

Annexes supplémentaires au programme de l'agrégation:

•E - Physique statistique ; thermodynamique.

I - Postulats statistiques. Équilibre statistique.

- Système en équilibre avec un thermostat ; ensemble canonique ; fonction de partition ; fonctions thermodynamiques.
- Application au gaz parfait classique ; entropie du gaz parfait.
- Ensemble canonique généralisé ; potentiel chimique*.
- Statistiques quantiques. Applications au gaz parfait d'électrons, au rayonnement, aux vibrations dans les solides. Condensation de Bose ; exemples*.
- Fluctuations statistiques.

II - Fonctions thermodynamiques.

- Définitions, propriétés, variables thermodynamiques, transformations de Legendre.
- Potentiels thermodynamiques et conditions d'équilibre.
- Transitions de phase de première espèce ; notions sur les transitions d'ordre supérieur.

III - Phénomènes de transport.

Diffusion, viscosité, conductibilité thermique, conductibilité électrique.

Formulaire

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

$$\delta W = -p\,dV + F\,dl + \sigma\,dA + e\,dq + E\,d\mathcal{P} + B\,d\mathcal{M} \ldots$$

Energie interne et entropie :

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

Euleur $TS - pV + \mu N = U$

Gibbs Duhem $SdT - Vdp + Nd\mu = 0$ ou $Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{p}{T}\right) - Nd\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0$

Système isolé : Energie interne U, variables S,V,N

Reservoir de température : Energie libre de Helmoltz, variables T, V, N

$F = F(T,V,N) = U - TS$

$dF = -SdT - pdV + \mu dN$

Réservoir de pression : Enthalpie, variables S, p, N

$H = U + pV$

$dH = TdS + Vdp + \mu dN$

Réservoir de température et de pression : Energie libre de Gibbs, variables T,p,N

$G = U - TS + pV = \mu N$

$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$

Réservoir de température et de μ : Energie libre de Landau - grand potentiel, variables T,V,μ

$\Omega = U - TS - \mu N = -pV$

$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$

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

coefficient de dilatation isochore $\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

coefficient de compressibilité isotherme $\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

capacité thermique (ou chaleur spécifique) molaire à pression ou volume constante $C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_P$ ou $C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V$

Gaz parfait : $pV = nRT = Nk_BT$ $U = cnRT = cNk_BT$

	Force généralisée	Déplacement généralisé	Travail
Hydrostatique	Pression p Pa = $[M][L]^{-1}[T]^{-2}$	Volume V m^3 = $[L]^3$	$-p\,dV$
Fil tendu	Traction F N = $[M][L][T]^{-2}$	Longueur l l = [L]	$F\,dl$
Fil tordu	Couple de moment M Nm = $[M][L]^2[T]^{-2}$	Angle θ	$M\,d\theta$
Surface libre d'un liquide	Tension superficielle σ N/m = $[M][T]^{-2}$	Aire A m^2 = $[L]^2$	$\sigma\,dA$
Pile	Potentiel électrique ϕ V = $[M][L]^2[T]^{-3}[A]^{-1}$	Charge q C = [T][A]	$\phi\,dq$
système chimique	Potentiel chimique μ J = $[M][L]^2[T]^{-2}$	Nombre de molécules N	$\mu\,dN$
Milieu diélectrique	Champ électrique E V/m = $[M][L][T]^{-3}[A]^{-1}$	Moment dipolaire total $\mathcal{P}$ Cm = [L][T][A]	$E\,d\mathcal{P}$
Milieu magnétique	Champ magnétique B T = $[M][T]^{-2}[A]^{-1}$	Aimantation totale $\mathcal{M}$ J/T = $[L]^2[A]$	$B\,d\mathcal{M}$

TAB. 1.2 – Expression du travail pour divers déplacements et forces généralisées. Les unités et les dimensions sont données en regard des variables

TABLE 3.1: Propriétés générales des transformations finies

Système	Transformation	ΔU	ΔS	Q	W	dU	dS	δQ	δW
isolé	réversible (isentropique)	0	0	0	0	0	0	0	0
	irréversible	0	>0	0	0	non définis			
thermiquement isolé	adiabatique réversible (isentropique)	W	0	0	qq	δW	0	0	qq
	adiabatique irréversible	W	>0	0	qq	non définis			
non thermiquement isolé	réversible (non adiabatique)	$Q+W$	$\int_i^f \frac{\delta Q}{T}$	$\int_i^f T\mathrm{d}S$	qq	$\delta W + \delta Q$	$\frac{\delta Q}{T}$	$T\mathrm{d}S$	qq
	isotherme		même signe Q/T	$T\Delta S$					
	irréversible (non adiabatique)	$Q+W$	qq	$\neq 0$	qq	non définis			
	monotherme		$>Q/T$	$<T\Delta S$					
	réversible cyclique	0	0	$\neq 0$ avec $W+Q=0$		$\delta W + \delta Q$	$\frac{\delta Q}{T}$	$T\mathrm{d}S$	qq
	irréversible cyclique	0	0			non définis			
gaz parfait (section 4.2.4)	réversible isotherme	0	$\frac{Q}{T}$	$\neq 0$ avec $W+Q=0$		0	$\frac{\delta Q}{T}$	$\delta W + \delta Q = 0$	
	irréversible telle que $T_f = T_i$	0	$\neq 0$			non définis			

- qq : quelconque c'est-à-dire >0, <0 ou $=0$ suivant la nature de la transformation
- non définis : les quantités infinitésimales ne sont pas définies pour les transformations finies irréversibles (voir le tableau 2.24 page 36)
- transformation irréversible monotherme : T est la température de la source
- lorsque le travail reçu se traduit par une variation de volume :
  - $W = -\int_i^f P_{\text{ext}}\mathrm{d}V$
  - si le travail est reçu de façon réversible, $P_{\text{ext}} = P$
  - le travail a toujours le signe de $-\Delta V$

Bibliographie

En français

grand public :

- Chaleur et Desordre : le second principe de la thermodynamique, Ed. Pour la science / Belin *Le second principe pour le grand public, sans formules.*
- L'entropie et tout ça, P. Depondt, Cassini Ed. *La thermodynamique presque pour grand public, pas de formules*

niveau prépa :

- Thermodynamique, M. Hulin, N. Hulin, M. Vessié, Dunod Ed. *Très concis et clair*
- Thermodynamique, S. Olivier, H. Gié, Ed. Lavoisier *très adapté au programme de prépa - bons exos corrigés*
- Introduction à la thermodynamique, C. Lhuillier, J. Rous, Dunod *simple et clair, assez bas niveau*
- *Comprendre la thermodynamique, G. Gonczi, Ellipses, simple et clair*
- Les Etats de la Matière, J-M. Di Meglio, Nathan Université. *Très clair et concis*

Un peu au delà :

- Thermodynamique, B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, Hermann Ed. *Comme le Callen, introduction du postulat plutôt que des principes*
- Leçons de thermodynamique, B. Latour, Ed. Ellipses *plutôt des commentaires sur des sujets qu'un cours structuré.*
- Du Microscopique au Macroscopique - R. Balian, Ellipses *Assez formel et très poussé.*

En anglais

grand public :

- Thermal Physics, J.C.Lee, World Scientific *La physique statistique avec les mains*

niveau prépa:

- Concepts in thermal physics, S.J. Blundell & K.M.Blundell, Oxford Univ. *Approche simple, peu de formalisme, mais profonde, très pédagogique, et très bonnes illustrations*
- Thermal Physics, C. Kittel, Freeman Ed. *Très (trop) simple et très physique*
- Thermodynamics and introduction to thermostatics, H. B. Callen, Wiley & Sons Ed. *Très profond et pourtant lisible, développe l'approche des postulats*
- Thermodynamics and statistical mechanics, Greiner, Neise, Stöcker, Springer Ed. *synthétique et clair*

Un peu au delà:

- Fundamentals of statistical and thermal physics, F.Reif, McGraw-Hill Ed. *La physique statistique et surtout les phénomènes de diffusion et de transport*

Index

B

Bernouilli (relation) · 79

C

capacité thermique · 34
capacité thermique (mesure) · 35
chaleur (Equation) · 129
chaleur latente · 116
Clapeyron (1ere relation) · 117
Clapeyron (2eme relation) · 118
coefficients thermiques et thermoélastiques · 33
compressibilité isotherme · 34
conductivité thermique (mesure) · 130
conservation de l'énergie · 12
cryogénie · 139
cryogéniques (fluides) · 142
cryostat à dilution · 145
Cycle Air Diesel · 59
Cycle de Beau de Rochas ou d'Otto · 58
Cycle de Carnot · 51
Cycle de Lenoir · 58
Cycle de Stirling · 57
cycles diphasiques · 60

D

démon de Maxwell · 45
Désaimantation adiabatique · 147
Détente isotherme · 93
Détente adiabatique d'un gaz parfait · 47
Détente de Joule Gay-Lussac · 91
Détente de Joule-Kelvin · 94
Détente de Joule-Thomson · 94
Détente isotherme d'un gaz parfait · 47
diagrammes · 9
Différentielle · 16
Diffusion (Equation) · 127
dilatation isobare · 33
dilatation isochore · 33
dilution (cryostat) · 146
Distribution de Maxwell-Boltzmann · 75

E

eau · 113
ébullition · 113
Ehrenfest (classification) · 118
Electromagnétisme · 149
énergie interne U · 12
énergie libre de Gibbs G · 67
énergie libre de Helmoltz F · 64
énergie libre de Landau Ω :grand Potentiel · 68
enthalpie H · 66
enthalpie libre de Gibbs G · 67
entropie · 18
entropie (physique statistique) · 27
Entropie d'un gaz parfait · 82
équation fondamentale · 22
Equilibres d'un corps pur sous plusieurs phases · 107
équipartition de l'énergie (théorème) · 76
Euler (équation) · 37
extensive · 8

F

Fick (loi) · 126
flèche du temps · 44
fluides réels · 85
fonctions d'état · 8
Force de Debye · 89
Force de Keesom · 89
Force de London · 89
Fourier (loi) · 129

G

gaz parfait · 73
gaz parfait
  entropie · 82
gaz parfait (énergie interne) · 80
gaz parfaits (loi) · 78
Gibbs (règle) · 115
Gibbs-Duhem (équation) · 37

H

hélium · 143

I

information (théorie) · 29
Instabilités · 102
intensive · 8
isolants · 135

L

Landau (développement) · 120
LeChatelier-Braun (principe) · 103
Libre parcours moyen · 125
limite thermodynamique · 8
Liquéfaction · 97
liquides · 98
Loi de Dalton · 79

M

Machines thermiques · 49
Maxwell (construction) · 105
Maxwell (relations) · 69
Mayer (relation) · 81
métaux · 135
mort thermique de l'Univers · 47

N

Nernst (postulat) · 140
Newton (loi) · 131

O

Ohm (Loi) · 128
Onsager (théorème) · 132

P

paramètre d'ordre · 119
paramètre d'ordre (généralisation) · 121
parois · 9
Peltier (effet) · 136
Phénomènes critiques · 119
Planck (postulat) · 140
point triple · 110
Pomeranchuk (effet) · 147
pompes à chaleur · 55
Pompes thermiques · 61
potentiel chimique μ · 26
Potentiel de Lennard-Jonnes · 90
Potentiels Thermodynamiques · 63
Premier principe · 15
pression · 25
pression de vapeur saturante · 110
principe (premier) · 15
principe (second) · 18
principe (troisième) · 140
Principe zéro · 30

Q

quasi statique · 43

R

réaction chimique (coexistence) · 115
réfrigérateur (fonctionnement) · 60
réfrigérateur à dilution. · 145
réfrigérateurs · 55
Réversibilité · 42

S

Second principe · 18
Section efficace · 125
Seebeck (effet) · 134
Simon (postulat) · 140
Stefan-Boltzmann (loi) · 150
surchauffe · 106
Surfusion · 106
sursaturation · 106

T

température · 25
température (mesure) · 30
températures (basses) · 139
Temps de parcours moyen · 124
thermocouples · 135
thermoélectriques (effets) · 131
thermomètres · 30
Thomson (effet) · 137
Thomson (relation) · 136
transformations · 9
transformations de Legendre · 65
Legendre (transformations) · 65
transitions de phase (classification) · 118
travail · 12
Troisième Principe · 140

V

van der Waals (équation) · 91
Viriel (développement) · 87
Viscosité · 130

Z

zéro (principe) · 30