Thermodynamique Classique

Julien Bobroff, Magistère de Physique d'Orsay, 2008

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 **9**

I. QUELQUES DEFINITIONS UTILES **11**

A. LA LIMITE THERMODYNAMIQUE **12**
B. EQUILIBRE THERMIQUE ET FONCTIONS D'ETAT **12**
C. GRANDEURS INTENSIVES ET EXTENSIVES **13**
D. LES DIFFERENTS TYPES DE CONTRAINTES **13**
E. LES DIFFERENTES PAROIS : **13**
F. LES DIFFERENTES TRANSFORMATIONS **14**
G. LES DIFFERENTS DIAGRAMMES **14**

II. LES PRINCIPES **15**

A. LE PREMIER PRINCIPE **16**
1. L'ENERGIE INTERNE U 16
2. LE TRAVAIL 16
3. PREMIER PRINCIPE : LA CONSERVATION DE L'ENERGIE 19
4. DIFFERENTIELLES EXACTES OU NON 20
5. QU'EST-CE QUE LA CHALEUR ET LE TRAVAIL ? 23
6. EXERCICES SUR LE PREMIER PRINCIPE 24
B. L'ENTROPIE ET LE SECOND PRINCIPE **26**
1. LE SECOND PRINCIPE A PARTIR DES POSTULATS 26
2. LE SECOND PRINCIPE « TRADITIONNEL » 27
3. L'ENTROPIE DU POINT DE VUE DE LA PHYSIQUE STATISTIQUE 28
4. LA CHALEUR , T, P, μ ET LES EQUILIBRES 34
5. AUTRES FORMULATIONS 39
6. COMMENT MESURER UNE TEMPERATURE ? 43
7. LES COEFFICIENTS THERMIQUES 47
8. EQUATIONS D'EULER ET DE GIBBS-DUHEM 53
C. RESUME DES EQUATIONS ET STRATEGIES **54**

III. LE GAZ PARFAIT **58**

A. VITESSE DES MOLECULES DANS UN GAZ PARFAIT **59**
B. LOI DES GAZ PARFAITS **62**
C. ENERGIE INTERNE **65**
D. ENTROPIE ET EQUATION FONDAMENTALE **67**
E. COEFFICIENTS THERMIQUES POUR UN GAZ PARFAIT, UN LIQUIDE OU UN SOLIDE **66**
F. TRANSFORMATIONS DE GAZ PARFAITS **68**
G. EXERCICES SUR LA LOI DES GAZ PARFAITS **69**

IV. LES FLUIDES REELS **74**

A. GAZ NON PARFAIT : LE DEVELOPPEMENT DU VIRIEL **76**
B. GAZ NON PARFAIT : MODELE DE VAN DER WAALS **79**
C. LES DETENTES **80**
1. DETENTE DE JOULE (OU JOULE-GAY LUSSAC) 81
2. DETENTE ISOTHERME 82

3. DETENTE DE JOULE-THOMSON OU JOULE-KELVIN : 83
D. LES LIQUIDES 83

V. TRANSFORMATIONS ET MACHINES THERMIQUES 85

A. REVERSIBILITE ET PROCESSUS QUASISTATIQUES 86
B. PARADOXES ET QUESTIONS PHILOSOPHIQUES LIES A L'ENTROPIE ET L'IRREVERSIBILITE ... 89
1. LE DEMON DE MAXWELL 89
2. LA MORT THERMIQUE DE L'UNIVERS 92
3. LE MOUVEMENT BROWNIEN ..... **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**
4. LE SENS DU TEMPS 89
C. QUELQUES TRANSFORMATIONS TYPIQUES 92
1. EXPANSION ISOTHERME D'UN GAZ PARFAIT 92
2. EXPANSION ADIABATIQUE D'UN GAZ PARFAIT 92
D. LES MACHINES THERMIQUES 94
1. LES REPRESENTATIONS 95
2. CYCLE DE CARNOT 96
3. GENERALISATION A UN CYCLE QUELCONQUE 103
4. D'AUTRES CYCLES EN PHASE GAZEUSE 104
5. CYCLES DIPHASIQUES 108
6. RENDEMENT D'UN MOTEUR ..... **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**

VI. POTENTIELS THERMODYNAMIQUES 117

A. L'ENERGIE LIBRE DE HELMOLTZ F 118
1. DEFINITION ET SENS PHYSIQUE 118
2. UTILISATION ..... **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**
3. ANNEXE MATHEMATIQUE : LES TRANSFORMATIONS DE LEGENDRE 119
B. L'ENTHALPIE H 121
1. DEFINITION ET SENS PHYSIQUE 121
2. UTILISATION DE L'ENTHALPIE : DETENTE DE JOULE-THOMSON 121
3. LIQUEFACTION DES GAZ 125
C. L'ENERGIE LIBRE DE GIBBS G (OU ENTHALPIE LIBRE) 127
1. DEFINITION ET SENS PHYSIQUE ..... **ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.**
2. APPLICATION : REACTIONS CHIMIQUES 128
3. APPLICATION : LA BULLE DE SAVON 128
D. L'ENERGIE LIBRE DE LANDAU Ω OU GRAND POTENTIEL 131
E. RESUME 132
F. RELATIONS DE MAXWELL 132

VII. TRANSITIONS DE PHASE 135

A. CONDITIONS DE STABILITE 136
B. LE PRINCIPE DE LECHATELIER-BRAUN 137
C. TRANSITIONS DU 1ER ORDRE 138
1. UN EXEMPLE : UN GAZ DE VAN DER WAALS 138
2. LA TRANSITION DE PHASE ET LE POTENTIEL DE GIBBS 141
D. CLASSIFICATION DES TRANSITIONS DE PHASE ..... ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.
E. PHENOMENES CRITIQUES 142

VIII. ETATS ET EQUILIBRES D'UN CORPS PUR 145

A. EQUILIBRES D'UN CORPS PUR SOUS PLUSIEURS PHASES 147
1. LES DIFFERENTS EQUILIBRES POSSIBLES 147
2. LE CAS PARTICULIER DE L'EAU 156
3. LA CHALEUR LATENTE OU ENTHALPIE DE TRANSITION DE PHASE 157
4. CLASSIFICATION DES TRANSITIONS DE PHASE 160
B. EQUILIBRES ENTRE PLUSIEURS CORPS, EQUILIBRES CHIMIQUES 161
1. COEXISTENCE DE CORPS PURS SANS REACTION CHIMIQUE 161
2. COEXISTENCE DE CORPS PURS AVEC REACTION CHIMIQUE 162

IX. DIFFUSION ET PHENOMENES DE TRANSPORT 163

A. TRAITEMENT DES COLLISIONS 164
B. DIFFUSION DE PARTICULES 166
1. LOI DE FICK 166
2. EQUATION DE LA DIFFUSION 167
C. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE 168
D. DIFFUSION DE CHALEUR 168
E. VISCOSITE 172
F. AFFINITES ET FLUX 173
G. EFFETS THERMOELECTRIQUES .....ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

X. LES BASSES TEMPÉRATURES 179

A. TROISIÈME PRINCIPE ET CONSÉQUENCES 180
B. COMMENT PRODUIRE ET MESURER T A BASSE TEMPERATURE ? 182
1. FAIRE S'EVAPORER LE LIQUIDE 182
2. CRYOSTAT A HELIUM 3 183
3. REFRIGERATEUR A DILUTION 183
4. DESAIMANTATION ADIABATIQUE. 183

XI. ELECTROMAGNETISME ET THERMODYNAMIQUE 184

XII. LES STATISTIQUES QUANTIQUES 187

BIBLIOGRAPHIE 189

FORMULAIRE 190

PROGRAMMESD'AGREGATION

LEÇONS DE PHYSIQUE 2009

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. Utilisation des lois de conservation dans le problème à deux corps. Applications.

6. Principes de la cinématique relativiste. Conséquences.

7. Collisions en relativité restreinte : application à l'étude des particules élémentaires.

8. Mouvement d'une particule chargée dans un champ magnétique indépendant du temps. Applications.

9. Notion de viscosité d'un fluide. Ecoulements visqueux. Nombre de Reynolds. Exemples simples.

10. Modèle de l'écoulement parfait d'un fluide; validité. Relation de Bernoulli ; limites et applications.

11. Phénomènes interfaciaux impliquant des fluides : applications.

12. Modèle du gaz parfait.

13. Fonctions d'état caractéristiques d'un système à l'équilibre thermodynamique. Identités thermodynamiques. Applications.

14. Evolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé. Potentiels thermodynamiques. Exemples.

15. Thermodynamique des phénomènes irréversibles.

16. Application des deux premiers principes de la thermodynamique au fonctionnement des machines thermiques.

17. Etude thermodynamique d'un système constitué par un corps pur sous plusieurs phases. Exemples.

18. Notion d'état microscopique. Interprétation statistique de l'entropie. Exemples.

19. Introduction au facteur de Boltzmann à partir d'un exemple au choix. Application aux transferts thermiques radiatifs.

20. Rayonnement d'équilibre thermique. Corps noir. Applications.

21. Etude d'un phénomène de transport : conduction thermique ou diffusion de particules. Applications.

22. Conversion de puissance électromécanique. Exemples et applications.

23. Induction électromagnétique : circuit mobile dans un champ magnétique permanent, circuit fixe dans un champ variable. 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. Comportement d'une onde électromagnétique monochromatique plane à l'interface de deux milieux diélectriques. Applications.

32. Réflexion des ondes électromagnétiques planes à la surface d'un milieu conducteur dans le cas d'une incidence normale. Effet de peau.

33. Propriétés et applications du rayonnement dipolaire électrique.

34. Notion de rayon lumineux. Principe de Fermat. Conséquences et applications.

35. Application des lois de l'optique à l'étude d'un instrument d'optique au choix.

36. Obtention d'interférences à deux ondes en optique. Notion de cohérence.

37. Interféromètres à division d'amplitude. Applications.

38. Diffraction de Fraunhofer. Applications.

39. Diffraction par des structures périodiques dans différents domaines de la physique.

40. Absorption, émission spontanée ou induite du rayonnement. Coefficients d'Einstein. Applications.

41. Aspects corpusculaires du rayonnement. Notion de photon.

42. Aspects ondulatoires de la matière. Notion de fonction d'onde.

43. Exemples de phénomènes quantiques.

44. Confinement de l'électron et quantification de l'énergie. Exemples.

45. Effet tunnel. Applications.

46. Le noyau : stabilité, énergie. Applications

47. Oscillateurs à deux degrés de liberté en mécanique classique : modes propres. Systèmes à deux niveaux d'énergie en physique quantique. Analogies et différences.

48. Cohésion de la matière de la molécule au solide. Aspects énergétiques.

49. Chaîne unidimensionnelle infinie d'oscillateurs harmoniques. Approximation des milieux continus. Aspects énergétiques.

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.

..... 193

Tout mathématicien sait bien qu'il est impossible de comprendre un cours de thermodynamique.

Arnold

Comprendre les concepts de thermodynamique est vital pour le future 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

Introduction

Commentaire absent du poly des élèves

Exercice : quelle est l'énergie cinétique contenue dans une piscine d'eau ?

Calculons l'énergie contenue dans une mole de gaz, de l'hélium par exemple, à température ambiante. Chaque molécule a une énergie cinétique de 3/2 k_BT (théorème d'équipartition) d'où une énergie totale

$$E_{tot} = \frac{3}{2} N_A k_B T = 3600 \text{ J}$$

L'eau a une capacité thermique (énergie à fournir pour l'élever de 1°) 6 fois plus élevée que l'hélium, donc on attend en gros qu'une mole d'eau contienne 6 fois plus d'énergie, donc en gros 20 000 J. Sachant qu'un kW.h vaut 1000*3600 J, cela revient donc à 0.005 kW.h. Une mole d'eau pèse 18g donc 1 litre d'eau contient une énergie cinétique totale de 0.005*1000/18=0.2 kW.h. Une piscine de 25m de long, 10m de large, 2m de haut contient 25*10*2*1000 litres soit 100 000 kW.h (on consomme typiquement xx kW.h sur une facture EDF par mois).

La matière liquide et gazeuse autour de nous contient donc une immense quantité d'énergie thermique. 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.

Commentaire absent du poly des élèves

Exemple : un gaz 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.

La théorie cinétique des gaz consiste, elle, à décrire les propriétés d'un gaz en considérant les distributions de probabilités associées aux mouvements individuels des molécules. C'est donc une approche qui vise cette fois à comprendre les propriétés macroscopiques thermodynamiques à partir d'un point de vue microscopique. Mais elle n'intègre pas les lois quantiques.

La physique statistique part elle aussi du comportement individuel des atomes et molécules et utilise des outils statistiques et quantiques pour remonter aux propriétés macroscopiques.

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...).

Commentaire absent du poly des élèves
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. ***exo*** : dans quel cas a-t-on le droit de supposer que l'énergie interne est extensive ? si la taille des sous-systèmes est bien plus grande que la distance typique sur laquelle agit l'énergie potentielle d'interaction. 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	Pression
Diagramme d'Amagat	(*)	Pression	Pression × Volume
Diagramme entropique	(*)	Entropie	Température
Diagramme de compressibilité	(*)	Pression	Facteur de compressibilité
Diagramme de Mollier		Entropie	Enthalpie
Diagramme polytropique		Entropie	ln (Température)
Diagramme des frigoristes		Enthalpie	ln (Pression)

II. Les principes

A. Le premier principe

1. 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 :

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

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.

Commentaire absent du poly des élèves
Exple : dire si la gravité terrestre doit être intégrée à l'énergie interne dans les cas suivants :
- l'atmosphère : oui car elle varie d'un point à l'autre de l'atmosphère significativement. - un moteur : non car elle agit identiquement en tout point du moteur. On peut l'oublier.

2. Le travail

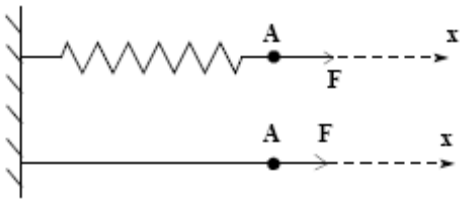
On appellera travail une quantité d'énergie W d'origine macroscopique échangée entre un milieu et le milieu extérieur. Par convention, W sera compté positivement s'il est reçu par le système et négativement s'il est cédé. Pour un travail infinitésimal, on emploiera la notation δW (et non dW) (voir plus 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

Commentaire absent du poly des élèves

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 :

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

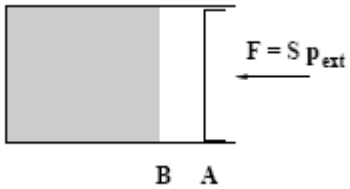


Travail mécanique des forces extérieures de pression

Commentaire absent du poly des élèves

On considère un gaz contenu dans un récipient. La variation du volume occupé par le gaz est dV = −S AB si le piston passe de A à B (S représente la surface du piston). Le travail des forces de pression reçu par le système gaz + piston est δW = F AB. En écrivant que p_{ext}= F/S, on obtient :

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



Commentaire absent du poly des élèves

Cette formule algébrique indique que pour une compression (dV < 0) le gaz reçoit du travail tandis qu'il en cède au milieu extérieur lors d'une détente (dV > 0). Cette formule est très générale et ne suppose rien sur la réversibilité de la transformation.

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 :

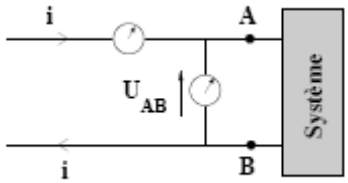
$$W = -p(V_f - V_i)$$

- 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.

3. Premier principe : la conservation de l'énergie

Commentaire absent du poly des élèves

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.

Le premier principe s'énonce en général comme suit:

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.

Commentaire absent du poly des élèves

Proposons une démarche parallèle à partir de l'énoncé de ces principes, via énoncé de postulats : peut-être plus abstraits mais plus généraux et dont découlent directement ou indirectement les principes de la thermodynamique. Nous considérons un système thermodynamique macroscopique. L'idée de la thermodynamique est d'éviter de intéresse pour l'instant aux aspects microscopiques du systèmes et les lois quantiques qui régissent les atomes qui le composent, mais au contraire de se focaliser 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.

Le premier postulat définit l'équilibre thermodynamique en introduisant l'énergie interne U :

Postulat I
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).

Commentaire absent du poly des élèves
Ce postulat montre mieux que le premier principe quelle est 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.

Le postulat I permet alors de définir ce qu'on appellera 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 $dU = \delta W + \delta Q$

On retrouve bien la première loi dans sa formulation traditionnelle.

4. Différentielles exactes ou non

Commentaire absent du poly des élèves
On voit dans ce premier principe qu'il apparaît des notations différentes pour dU et δW et δQ. On a même dans énoncé du premier principe « dU est une différentielle exacte ». Pourquoi ?

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 n'existe pas de fonction W telle que sa différentielle soit -pdV+0*dp.

Commentaire absent du poly des élèves

En effet, on aurait sinon $\frac{\partial f}{\partial V} = -p$ et $\frac{\partial f}{\partial P} = 0$ donc $f = -pV + g(P)$

$\frac{\partial f}{\partial P} = 0$ implique alors que f ne dépende que de V, ce qui est incompatible avec $f = -pV + g(P)$

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

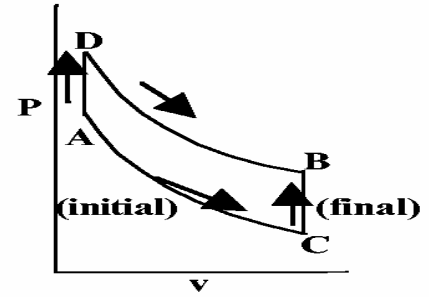
Commentaire absent du poly des élèves

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.

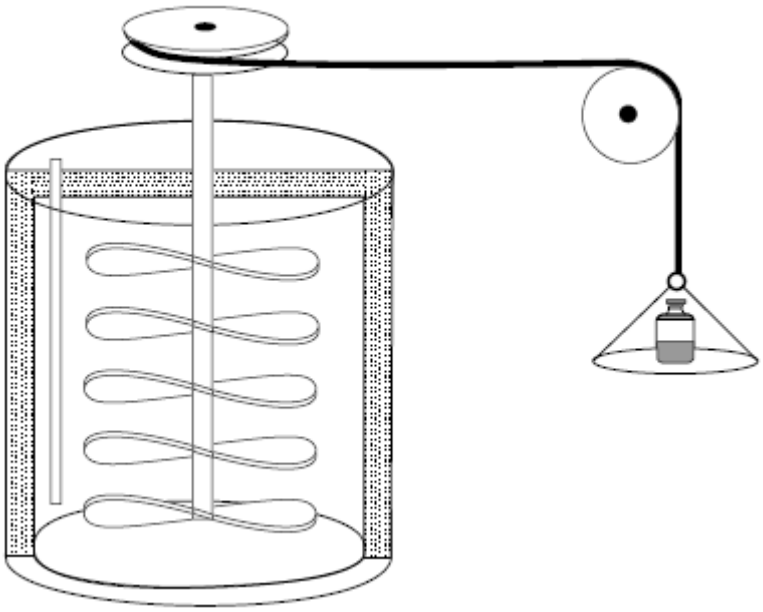
Au contraire, df=ydx+xdy est une différentielle exacte car si on intègre d'abord par rapport à x avec y constant, on trouve yx alors que si on fait l'inverse, on trouve xy de même.

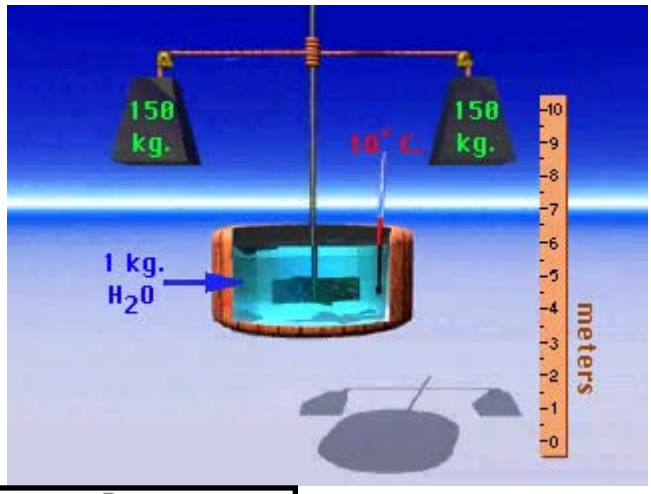
Donc pour une différentielle exacte df, l'intégration ne dépend pas du chemin choisi. Le premier principe de la thermodynamique indique $dU = \delta W + \delta Q$: dU est une différentielle exacte donc la différence d'énergie interne entre deux états d'équilibres ne dépend pas de la transformation subie 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.

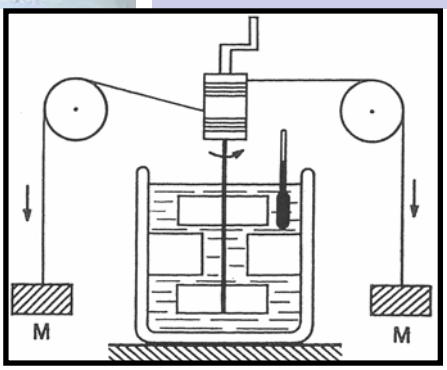


L'expérience de Joule :

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 utilisé en réalité

5. 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).

Commentaire absent du poly des élèves

C'est le vocabulaire employé qui est malheureux et induit en erreur, car on dit qu'un corps est plus chaud que l'autre, alors qu'il ne contient pas plus de chaleur. En thermodynamique, il faudrait plutôt dire que sa température est plus élevée. En effet, un objet ne contient pas de chaleur, en tant que telle (contrairement à l'idée initiale du calorique de Carnot). Si on considère par exemple ses mains froides l'hiver, on peut les chauffer en les approchant d'un corps chaud (un feu), ou en les frottant. On finit dans les deux cas avec la même situation, des mains de température plus élevée, mais dans un cas on leur a transféré de la chaleur, dans l'autre du travail. La situation finale ne permet pas de distinguer entre les deux apports

d'énergie, et les mains à l'arrivée ne contiennent pas plus de chaleur. Il ne faut pas confondre chaleur et température.

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.

Commentaire absent du poly des élèves

The principle qualitative difference between work and heat is very simply explained in the microscopic picture. According to that picture, heat is energy which is statistically distributed over all particles. For instance, let us consider some particles with parallel (ordered) momenta which move in one direction. The kinetic energy of these particles can be completely regained at any moment and can be converted into other forms of energy, e.g., by decelerating the particles through a force. However, if the particles move in a completely disordered and statistical manner, it is obviously not possible to extract all the kinetic energy by a simple device. For instance if one exerts a force on the particles, like in Figure 1.6a, some particles would be decelerated and others would be accelerated, so that one cannot extract the total kinetic energy from the system.

It is therefore considerably simpler to change work into heat, which practically always happens by itself than to gain utilizable work from heat (here one always needs a thermodynamic engine). Here again the exceedingly large number of particles in macroscopic

6. Exercices sur le premier principe

On va considérer des transformations pour un gaz parfait monoatomique, caractérisé par les lois suivantes qu'on démontrera plus loin :

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

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

$$dU = C_V dT$$

Détente isotherme d'un gaz parfait

Calculer la chaleur reçue par un gaz parfait lors d'une transformation isotherme réversible.

Commentaire absent du poly des élèves

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 expansion, $V_2 > V_1$ donc $\Delta Q > 0$: il y a de la chaleur absorbée par le gaz.

Détente adiabatique d'un gaz parfait

Calculer la relation entre pression, volume et γ lors d'une expansion adiabatique d'un gaz parfait.

Commentaire absent du poly des élèves

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) : δQ=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

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

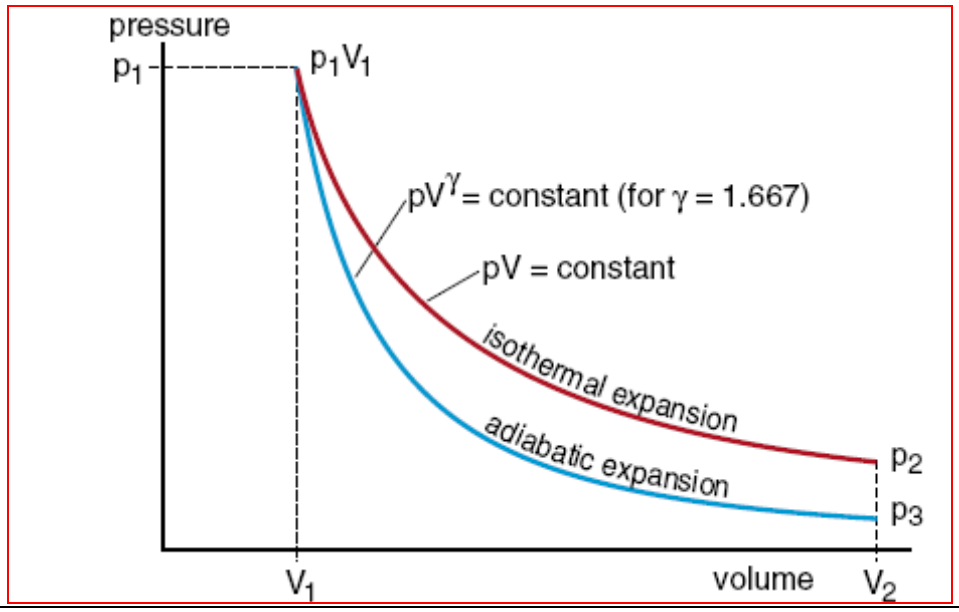
$$\frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} = -\ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{ou encore} \quad \ln \frac{T_2}{T_1} = (1-\gamma) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

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

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

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

La différence entre une expansion 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.



B. L'entropie et le second principe

1. Le second principe à partir des postulats

Le premier 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 l'apparition d'un second principe, et au préalable d'une nouvelle quantité, l'entropie. Là encore, comme pour le premier principe, on peut soit énonce le second principe, soit procéder à partir de postulats plus formels mais plus complets.

Si on suit la démarche des postulats, on énonce alors les postulats suivants :

Postulat II : 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 III : 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

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

Pour résumer, les trois postulats permettent finalement de définir deux quantités, l'énergie et l'entropie, fonctions des variables extensives suivantes :

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

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

Cette dernière équation constitue ***l'équation fondamentale*** de la thermodynamique

Commentaire absent du poly des élèves

Voilà comment on procèdera maintenant 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
-

Postulat IV : l'entropie de tout système tend vers zéro si $\left(\partial U / \partial S\right)_{V,N} = 0$

Ce postulat signifie qu'à température nulle, l'entropie est nulle. C'est en fait la 3ème loi de la thermodynamique (loi de Nernst). Nous y reviendrons plus tard.

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.

2. Le second principe « traditionnel »

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 la notion d'entropie ainsi :

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 :

$$\Delta S = S_{échangé} + S_{créé}$$

$$S_{échangé} = \int_{t_1}^{t_{1é}} \frac{\delta Q}{T}$$

$$S_{créé} \geq 0$$

Le terme échangé correspond au flux de chaleur entre une source extérieure à la température T_{ext} et le système. T_{ext} définit ici la température thermodynamique. Le terme $S_{créé}$ correspond aux processus qui ont lieu au sein du système. On peut énoncer de façon équivalente l'inégalité de Clausius :

$$\Delta S \geq \int_{t_1}^{t_{1é}} \frac{\delta Q}{T_{ext}}$$

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.

3. 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.

Commentaire absent du poly des élèves

Considérons par exemple un système thermodynamique constitué de N molécules identiques dont chacune ne possède que deux états possibles, notés (1) et (2). La donnée de cet état pour toutes les molécules caractérise le système à l'échelle microscopique. On parle alors de microétat. A l'échelle macroscopique, on ne peut pas distinguer les molécules individuellement. Seuls sont accessibles les nombres N_1 et N_2 de molécules dans les états (1) et (2). La connaissance de N_1 (et $N_2 = N - N_1$) caractérise un macroétat du système.

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 :

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

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 $\beta = 1/k_B T$. 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 :

Commentaire absent du poly des élèves
Calcul pas fait dans le poly des élèves

$$S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=-\left(\frac{\partial(-k_BT\ln Z)}{\partial T}\right)_V=+k_B\ln Z+k_BT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V$$
$$=+k_B\ln Z+k_BT\left(\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V=+k_B\ln Z+k_BT\left(\frac{1}{Z}\sum_j\frac{\partial e^{-\beta E_j}}{\partial T}\right)_V$$
$$=+k_B\ln Z+k_BT\frac{1}{Z}\sum_j e^{-\beta E_j}(-E_j)\left(-\frac{1}{k_BT^2}\right)=+k_B\ln Z+\frac{1}{T}\frac{1}{Z}\sum_j E_je^{-\beta E_j}$$
$$=+k_B\ln Z+\frac{1}{T}\sum_j p_jE_j$$

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

Commentaire absent du poly des élèves
Calcul pas fait dans le poly des élèves

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

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 $\beta=1/k_BT$. 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. 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

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

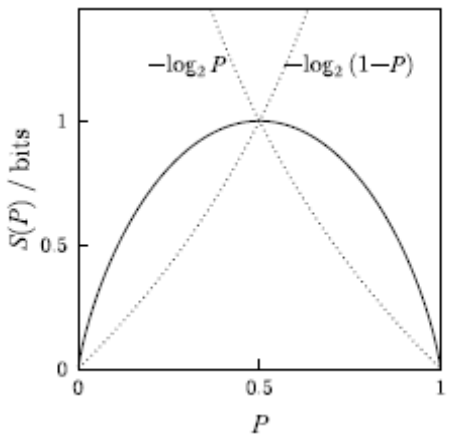
Pour un ensemble d'informations, nous pouvons alors définir une information moyenne :

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

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.

Commentaire absent du poly des élèves

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. Pour le tir n'aura jamais lieu, 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.

Exercice : le solide ferromagnétique

On modélise un solide par une chaîne unidimensionnelle de N atomes fixes situés en x=na. Chaque atome possède un spin qui peut prendre deux valeurs +m ou –m. L'interaction entre premiers voisins vaut $-J$ si les spins sont alignés et $+J$ sinon.
On cherche à savoir si les spins peuvent tous s'aligner à basse température. On introduit un paramètre sans dimension z qui mesure l'écart de population entre le nombre N^+ de spins +m et le nombre N^- de spins -m (on note N le nombre total de spins):

$$N^+ = \frac{1+z}{2}N \qquad N^- = \frac{1-z}{2}N \text{ et } \frac{N^+}{N^-} = \frac{1+z}{1-z}$$

1. Exprimer le moment magnétique moyen <m> en fonction de m et z.
2. Exprimer l'entropie S du solide fonction de N, k_B et z en repassant par la définition statistique de S (utiliser Stirling : ln q ! ~ q ln q – q pour q grand)
3. Calculer l'énergie moyenne entre deux moments voisins et en déduire l'énergie interne.
4. Etablir une relation entre z, k_B, T et J en exprimant T par sa définition thermodynamique. Discuter graphiquement des solutions possibles pour z à T fixé. Y a-t-il possibilité d'un état ferromagnétique (z non nul) ?

Solution :

1. Le moment magnétique moyen vaut

$$\langle m \rangle = \frac{N^+(+m) + N^-(-m)}{N} = \frac{1+z}{2}m - \frac{1-z}{2}m = zm$$

2.On cherche d'abord le nombre de microétats Ω associés à un macroétat donné. Le macroétat est caractérisé par la valeur totale de l'aimantation, donc par z. Pour z donné, il faut donc considérer le nombre de façon qu'on peut choisir N^+ atomes parmi N :

$$\Omega = \frac{N!}{N^+!(N-N^+)!}$$

$$S = k_B \ln\Omega = k_B \ln\left(\frac{N!}{N^+!(N-N^+)!}\right) = k_B\left[\ln(N!) - \ln(N^+!) - \ln(N-N^+)!\right]$$

$$S = k_B\left[N\ln(N) - N - N^+\ln(N^+) + N^+ - (N-N^+)\ln(N-N^+) + (N-N^+)\right]$$

$$S = k_B\left[N\ln(N) - N - \frac{1+z}{2}N\ln(\frac{1+z}{2}N) + \frac{1+z}{2}N - (\frac{1-z}{2}N)\ln(\frac{1-z}{2}N) + \frac{1-z}{2}N\right]$$

$$S = k_B\left[\frac{1+z}{2}N + \frac{1-z}{2}N - N + N\ln(N) - \frac{1+z}{2}N\left[\ln(1+z) + \ln\frac{N}{2}\right] - (\frac{1-z}{2}N)\left[\ln(1-z) + \ln\frac{N}{2}\right]\right]$$

$$S = k_B\left[0 + N\ln(N) - \frac{1+z}{2}N\ln\frac{N}{2} - \frac{1-z}{2}N\ln\frac{N}{2} - \frac{1+z}{2}N\left[\ln(1+z)\right] - (\frac{1-z}{2}N)\left[\ln(1-z)\right]\right]$$

$$S = k_B\left[0 + N\ln(N) - N\ln\frac{N}{2} - \frac{1+z}{2}N\left[\ln(1+z)\right] - (\frac{1-z}{2}N)\left[\ln(1-z)\right]\right]$$

$$S = \frac{N}{2}k_B\left[2\ln 2 - (1+z)\ln(1+z) - (1-z)\ln(1-z)\right]$$

3. Pour un moment +m sur un site donné, il y a une probabilité $\frac{1+z}{2}$ que son voisin soit +m et $\frac{1-z}{2}$ qu'il soit –m donc une énergie moyenne :

$$\varepsilon^+ = \frac{1+z}{2}(-J) + \frac{1-z}{2}(+J) = -zJ$$

Et de même, pour un moment - m sur un site donné :

$$\varepsilon^- = \frac{1+z}{2}(+J) + \frac{1-z}{2}(-J) = +zJ$$

D'où une énergie interne totale

$$U = N^+\varepsilon^+ + N^-\varepsilon^- = \frac{1+z}{2}N(-zJ) + \frac{1-z}{2}N(+zJ) = -Nz^2J$$

4.La température s'écrit :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\frac{\partial S}{\partial z}}{\frac{\partial U}{\partial z}}$$

$$\frac{\partial S}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}\left\{\frac{N}{2}k_B\left[2\ln 2 - (1+z)\ln(1+z) - (1-z)\ln(1-z)\right]\right\}$$

$$= \frac{N}{2}k_B\left[-1 - \ln(1+z) + 1 + \ln(1-z)\right] = \frac{N}{2}k_B\ln(\frac{1-z}{1+z}) = -Nk_B\arg th(z)$$

$$\frac{\partial U}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}(-Nz^2J) = -2NzJ$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\frac{\partial S}{\partial z}}{\frac{\partial U}{\partial z}} = \frac{-Nk_B \arg th(z)}{-2NzJ}$$

$$2Jz = k_B T \arg th(z)$$

On résout graphiquement cette équation : la solution est l'intersection de $y = 2Jz / k_B T$ et $y = \arg th(z)$: il existe toujours une solution z=0 (état paramagnétique : autant de spins dans les deux directions) mais également une solution z non nul si la pente de la droite est >1 donc si $T<T_C$ où $T_C = 2J / k_B$

On a donc une transition entre un état paramagnétique et ferromagnétique si J>0 (les spins veulent s'aligner) et si on est sous une température critique T_c liée à J

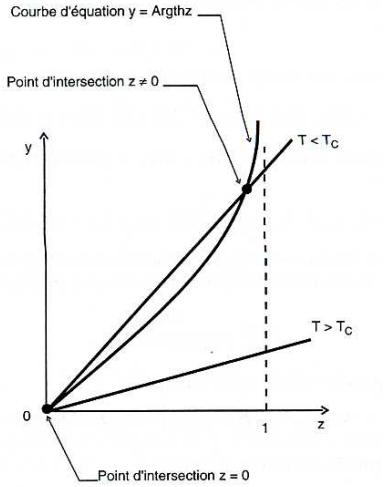


Figure 1

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

A partir de l'équation fondamentale $U = U(S,V,N)$ ou de l'équation fondamentale pour l'entropie 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,

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

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.

Commentaire absent du poly des élèves

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 de.

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

Commentaire absent du poly des élèves

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 $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}$.

Commentaire absent du poly des élèves

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

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

d'où $T_1 = T_2$

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

Commentaire absent du poly des élèves

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

Commentaire absent du poly des élèves

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 la pression 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

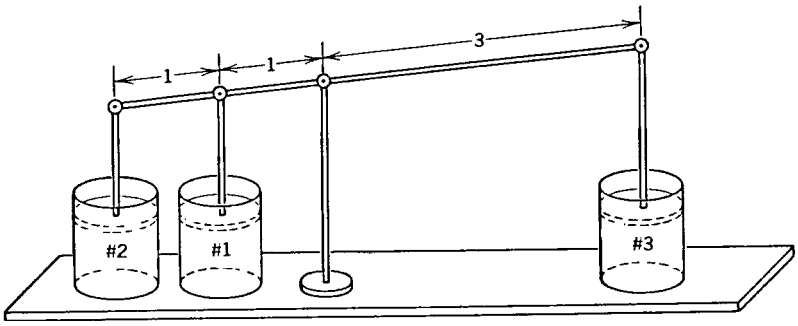
$$T_1 = T_2 \text{ et } p_1 = p_2$$

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

Exo des trois cylindres à piston

Trois cylindres de même section sont fermés par des pistons. Ils contiennent tous un gaz et les pistons sont connectés comme indiqué sur la figure avec des moments dans les rapports 1 :2 :3. Les cylindres sont en contact thermique les uns avec les autres (on peut supposer qu'ils sont séparés par des parois diathermes). Tout le système est isolé du reste de l'univers et aucune pression n'agit sur les surfaces externes des pistons.

Trouver le rapport entre les pressions et températures dans les trois cylindres.



Solution

The closure condition for the total energy is

$$\delta U^{(1)} + \delta U^{(2)} + \delta U^{(3)} = 0$$

and the coupling of the pistons imposes the conditions that

$$\delta V^{(2)} = 2\,\delta V^{(1)}$$

and

$$\delta V^{(3)} = -3\,\delta V^{(1)}$$

Then the extremal property of the entropy is

$$\delta S = \frac{1}{T^{(1)}}\,\delta U^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}}\,\delta U^{(2)} + \frac{1}{T^{(3)}}\,\delta U^{(3)} + \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}}\,\delta V^{(1)} + \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}}\,\delta V^{(2)} + \frac{P^{(3)}}{T^{(3)}}\,\delta V^{(3)} = 0$$

Eliminating $U^{(3)}$, $V^{(2)}$, and $V^{(3)}$

$$\delta S = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(3)}}\right)\delta U^{(1)} + \left(\frac{1}{T^{(2)}} - \frac{1}{T^{(3)}}\right)\delta U^{(2)} + \left(\frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} + 2\frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} - 3\frac{P^{(3)}}{T^{(3)}}\right)\delta V^{(1)} = 0$$

The remaining three variations $\delta U^{(1)}$, $\delta U^{(2)}$, and $\delta V^{(1)}$ are arbitrary and unconstrained, so that the coefficient of each must vanish separately. From the coefficient of $\delta U^{(1)}$ we find $T^{(1)} = T^{(3)}$, and from the coefficient of $\delta U^{(2)}$ we find $T^{(2)} = T^{(3)}$. Hence all three systems come to a common final temperature. From the coefficient of $\delta V^{(1)}$, and using the equality of the temperatures, we find

$$P^{(1)} + 2P^{(2)} = 3P^{(3)}$$

This is the expected result, embodying the familiar mechanical principle of the lever. Explicit knowledge of the equations of state would e le us to convert this into a solution for the volumes of the three systems.

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

Commentaire absent du poly des élèves
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 –μ/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.

Equilibres chimiques :
à faire Callen p.56 Gonczi p. 26

5. Autres formulations

Commentaire absent du poly des élèves

The word entropy was coined by Rudolf Clausius (1865) as a thermodynamic complement to energy. The en draws parallels to energy, while tropy derives from the Greek word τροπη, meaning change. Entropy is a macroscopic measure of the microscopic state of disorder or chaos in a system. Since heat is a macroscopic measure of microscopic random kinetic energy, it is not surprising that early definitions of entropy involve it. many formulations of the second law do not involve entropy at all; consider, for instance, the Clausius and Kelvin-Planck forms. Entropy is surely handy, but it is not essential to thermodynamics — one could hobble along without it. It is more critical to statistical mechanics,

The second law has no general theoretical proof. Except perhaps for a few idealized cases like the dilute ideal gas, its absolute status rests squarely on empirical evidence. As remarked

by Fermi [22] and echoed by others, "support for this law consists mainly in the failure of all efforts that have been made to construct a perpetuum mobile of the second kind."

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 thermo. Il considérait que souvent, les théories en physique visaient à décrire des comportements complexes à partir de processus simples (ex: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 thermo, où le principe d'augmentation de l'entropie mène à tout le reste.

Von Neuman : définition de l'entropie en mécanique quantique : $S = -k_B tr(\rho \ln \rho)$ où ρ est la matrice densité d'état
Carathéodory : il existe des fonctions S et T telles que δQ=TdS et on peut attribuer à chaque état d'équilibre des valeurs pour S et T.
For simple systems, Carath´eodory's principle is equivalent to the proposition that the differential form δQ := dU − δW possesses an integrable divisor, i.e., there exists functions S and T on the state space Γ such that δQ = TdS.
Thus, for simple systems, every equilibrum state can be assigned values for entropy and absolute temperature.

entropy is a quantitative macroscopic measure of microscopic disorder. It is the only major physical quantity predicated and reliant upon wholesale ignorance of the system it describes. This approach is simultaneously its greatest strength and its Achilles heel.

La deuxième loi de la thermodynamique a été formulée de nombreuses façons différentes, en général équivalents entre elles et qui reviennent toutes à décrire ce qu'est l'irréversibilité à travers l'entropie. Voici quelques unes de ces formulations :

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.

Exercice : démonstration de la formulation de Clausius

Démontrer la formulation de Clausius à partir du second principe, en considérant deux sources à températures différentes échangeant simplement de la chaleur entre elles et isolées de l'extérieur.

En effet, 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 $\eta=1$ 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

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \tag{1.2}$$

if the cycle is reversible; and

$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \tag{1.3}$$

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.

Commentaire absent du poly des élèves
Justification physique : si le système était à l'équilibre pour une énergie non minimale, on pourrait alors récupérer le surplus d'énergie sous forme de travail en maintenant l'entropie constante, puis redonner cette énergie sous forme de chaleur au système d'où augmentation de l'entropie. Donc l'entropie de départ n'était pas maximale.

Démo mathématique : Callen p.134

6. 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 cours 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)

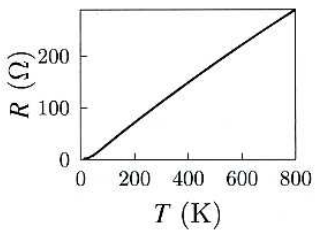


Fig. 4.2 The temperature dependence of the resistance of a typical platinum sensor.

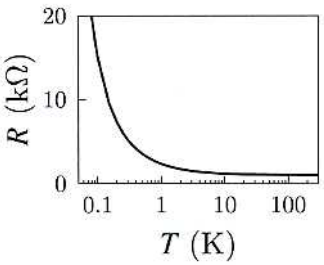


Fig. 4.3 The temperature dependence of the resistance of a typical RuO_2 sensor.

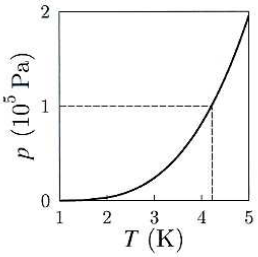


Fig. 4.4 The vapour pressure of ^{4}He as a function of temperature. The dashed line labels atmospheric pressure and the corresponding boiling point for liquid ^{4}He.

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 :

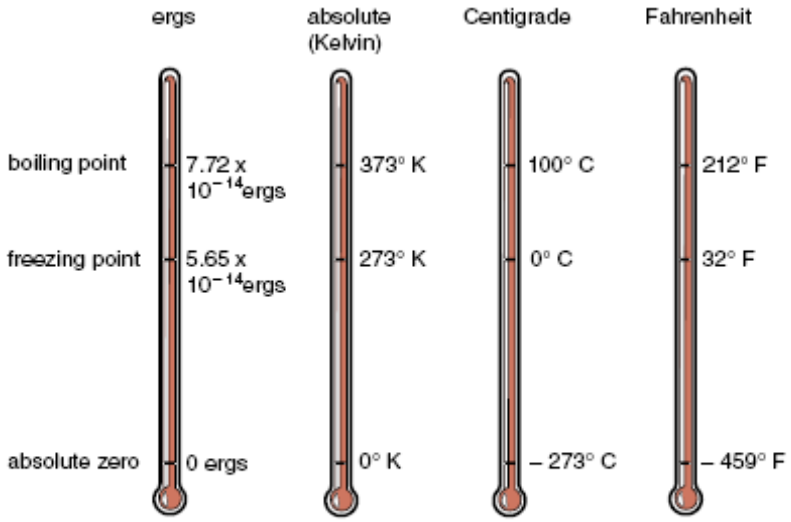


Figure 13b
Comparison of various temperature scales.

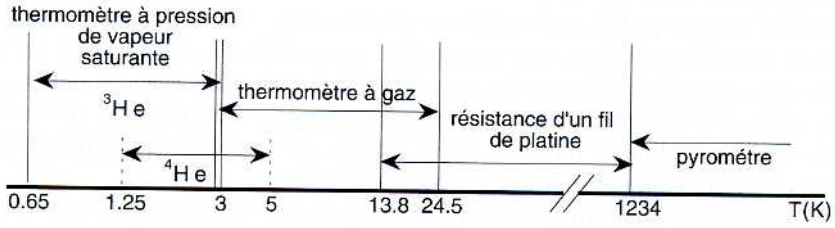
Une fois ce point fixe défini, il faut proposer une façon pratique de mesurer les températures commune à toute la communauté scientifique: c'est l'échelle internationale, définie par le Comité des Poids et Mesures. Elle doit à la fois préciser les températures de différents points fixes et la façon pratique 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 : $pV = nk_B T$

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 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

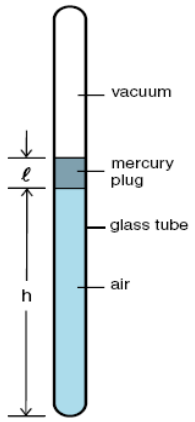
Thermomètres secondaires :

- 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)

etc...

Exercice: thermomètre à gaz

montrer comment ce thermomètre au mercure permet, connaissant la hauteur h, d'en déduire la température T de l'air piégé (à des constantes près).



Solution : dans l'air piégé sous le mercure qu'on suppose gaz parfait,

$$pV = nk_BT \text{ et } V = hS$$

où S est la section. Le mercure exerce un poids

$$mg = \rho(Sl)g$$

où ρ est la densité du mercure et l la hauteur. La pression exercée sur le gaz est donc la force par unité de surface, soit

$$p = \rho l g \text{ d'où } pV = \rho l ghS = nk_BT \text{ d'où}$$

$$T = \frac{\rho l ghS}{nk_B}$$

La température est donc proportionnelle à la hauteur h de la colonne d'air ce qui permet, en mesurant la hauteur du niveau de mercure, d'en déduire la température.

7. Les coefficients thermiques

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 $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

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

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

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

- 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) molaire 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.

Commentaire absent du poly des élèves

Le nom « chaleur spécifique » est malheureux car il reprend la fausse idée que la chaleur n'est pas une simple énergie mais un liquide spécifique (le calorique). « Capacité thermique » semble plus logique. Qu'est-ce que la capacité thermique apporte comme information sur le système ?

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 l'entropie. Plus C est élevée, plus l'entropie variera sous l'effet d'un changement de température.

- la capacité thermique molaire 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 ou volumiques). 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

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

$$-1 = \alpha V \frac{1}{p\beta} \frac{-1}{V\kappa_T} \text{ d'où } \alpha = \kappa_T p\beta$$

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

Exercice

on vous donne un thermomètre, une résistance électrique R, une source de courant et un ampèremètre. Proposer une méthode de mesure de la capacité thermique C_P de l'eau. Puis proposer une méthode de mesure de la capacité thermique C_P d'un solide quelconque en utilisant les éléments précédents.

Solution : on chauffe la résistance avec un courant qu'on mesure I : d'où un effet Joule avec une puissance en RI^2. On plonge cette résistance pendant une durée τ dans l'eau contenue elle-même dans un récipient. L'eau est sous pression atmosphérique constante donc on travaille ici à pression constante. La chaleur reçue par l'eau est

$$Q = RI^2\tau$$

Le premier principe se re-exprime ici avec l'enthalpie H qui est plus adaptée quand on a un problème à pression constante. On verra plus loin qu'on peut alors écrire $\delta Q = dH$ ou encore $\Delta H = Q$ (il n'y a pas de travail). Or à N et p fixés, on a

$$dH = C_P dT$$

D'où

$$\Delta H = Q = RI^2\tau = C_P(T_f - T_i)$$

La mesure de la température de l'eau qui passe de T_i à T_f permet d'en déduire C_P.

Pour le solide, on le chauffe avec la résistance à une température T_i^{solide} plus élevée que celle de l'eau qu'on notera T_i^{eau} . Pour l'ensemble {eau+solide+calorimètre} il n'y a pas d'apport de chaleur, juste un échange entre sous-systèmes, donc Q=0 et à la fin de l'expérience, ils auront la même température T_f d'où

$$\Delta H = \Delta H_{solide} + \Delta H_{eau} = Q = C_{P\,solide}(T_f - T_i^{solide}) + C_{P\,eau}(T_f - T_i^{eau})$$

Connaissant déjà $C_{P\,eau}$, on en déduit donc C_p du solide.

Le problème de la méthode évoquée dans cet exercice vient du mauvais contrôle des fuites thermiques subies par le solide lorsqu'il est d'abord chauffé puis plongé dans l'eau. En général, on mesure la capacité thermique d'un solide de façon différente. Le principe revient toujours à appliquer au solide une puissance thermique qui va, par un apport de chaleur, élever sa température, et à 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.

Dans les solides : une première méthode consiste à chauffer le solide en mesurant la puissance qu'on lui a apporté, donc la chaleur (comme dans l'exercice) 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 continuent 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.

Figures absente du poly des élèves

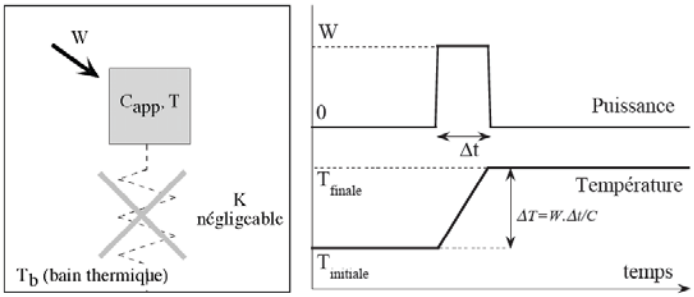


FIG. 3.1: Principe de la calorimétrie adiabatique, ici hors de toute transformation.
A gauche, schéma de principe. L'objet est considéré comme isolé de son environnement. Les liens thermiques qui le relient à l'extérieur (résumés ici par la conductivité thermique K) sont négligés.
A droite, comportement d'un système adiabatique : si l'on apporte une puissance constante W, la température va croître linéairement, avec une pente en $1/C_{app}$.

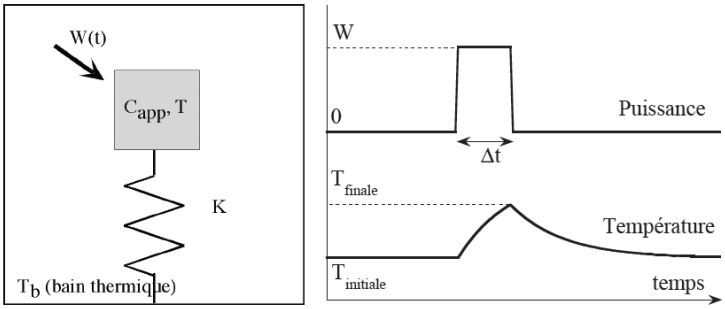


FIG. 3.2: Principe de la calorimétrie adiabatique, ici hors de toute transformation.
A gauche, schéma de principe. L'objet est relié thermiquement à son environnement par une conductivité thermique K.
A droite, comportement en présence d'une fuite K vers le bain (calorimétrie de relaxation) : l'évolution temporelle de la température est régie par une exponentielle $\exp(-t/\tau)$, avec $\tau = C/K$.

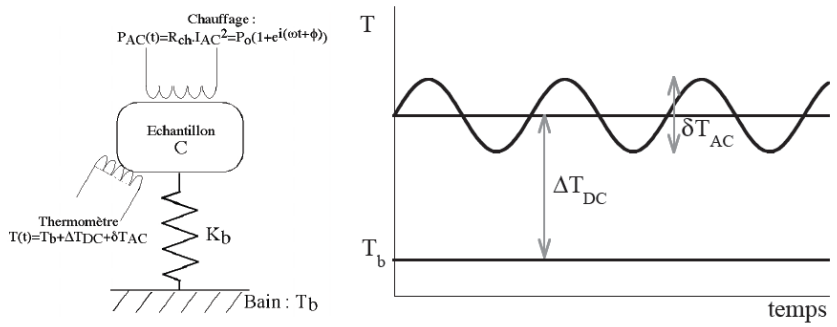
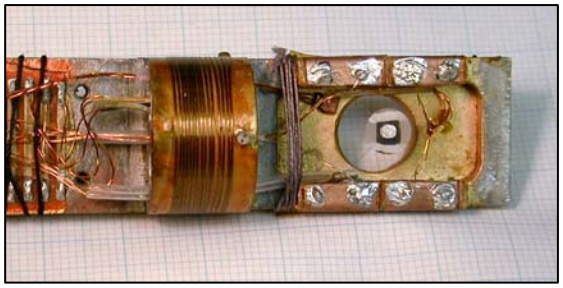
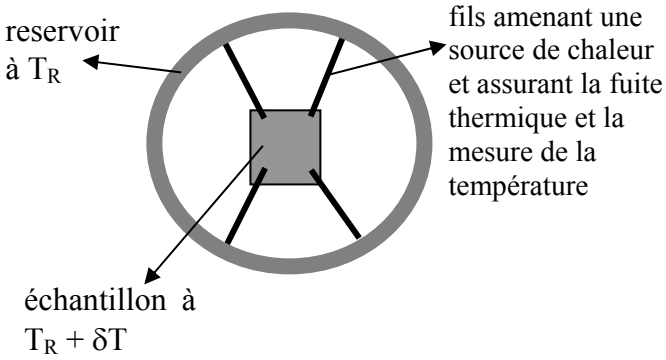


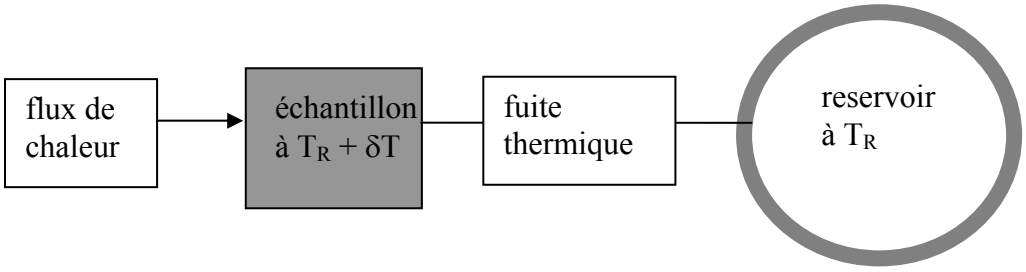
FIG. 3.7: Schéma de principe de la calorimétrie AC

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.

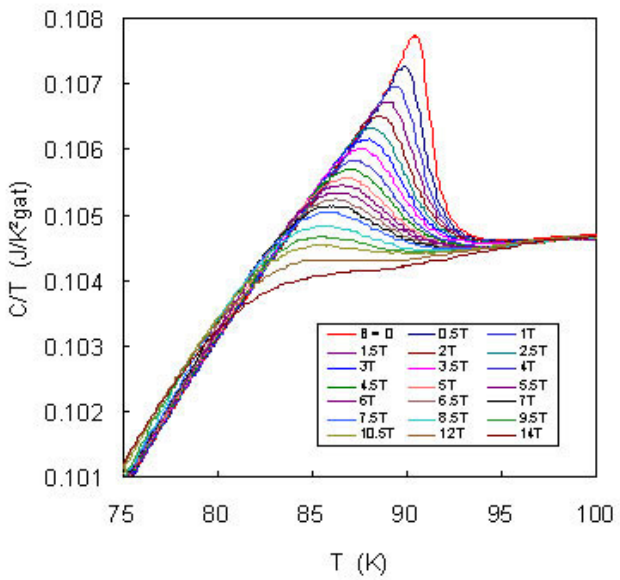
Figures absente du poly des élèves







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.

8. 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 :

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

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

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*** :

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

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 $SdT - Vdp + Nd\mu = 0$

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 $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Exercice d'application de cette stratégie : étude thermodynamique d'une barre élastique

On considère une barre élastique sur laquelle on fait agir une tension f (on ne la note pas F pour ne pas confondre avec l'énergie libre). Si la longueur à vide de la barre est L_0, alors la tension varie selon :

$$f = \alpha T(L - L_0)$$

où α est une constante positive caractéristique du matériau. On cherche à calculer comment la température et l'énergie et l'entropie de la barre évoluent quand on tire dessus. La thermodynamique va permettre d'évaluer ces variations en fonctions de coefficients thermiques caractéristiques de la barre. On définit ces coefficients de façon analogue aux capacités thermiques :

$C_L = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L$ est l'énergie à fournir pour élever la température de la barre de 1°C à L fixé

$\delta = T\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T$ est l'énergie à fournir pour agrandir la barre de 1m à T fixé

La stratégie consiste à

- exprimer les différentielles dU et dS fonction de C_L, δ et les autres caractéristiques de la barre.
- les simplifier pour pouvoir les intégrer, en utilisant des dérivées croisées.
- En déduire ΔU et ΔS
- Application : on fait subir à la barre les transformations suivantes :
  - au départ elle a une longueur à vide L_0 et une température T_0
  - on tire dessus de façon adiabatique réversible : elle passe à L_1 et T_1
  - on la relâche d'abord de façon adiabatique : elle passe à T_2 et L_2
  - puis on la laisse revenir à sa longueur d'équilibre L_0 cette fois-ci en contact thermique avec l'air ambiant donc à T_0.

  Calculer T_1 connaissant L_1

  Calculer T_2 et L_2

  Dans la dernière étape, calculer ce qu'elle reçoit/donne comme chaleur, et comment est modifiée l'entropie.

solution :

- **exprimer les différentielles dU et dS:**

On peut exprimer dS fonction des coefficients thermiques :

$$dS = \frac{C_L}{T}dT + \frac{\delta}{T}dL$$

Le travail lors d'un allongement est $\delta W = fdL$. d'où, grâce au premier principe, on déduit :

$$dU = \delta W + \delta Q = TdS + fdL = C_L dT + \delta dL + fdL$$

- **les simplifier pour pouvoir les intégrer, en utilisant des dérivées croisées.**

On ne peut pas intégrer dS car C_L dépend éventuellement de L et $\frac{\delta}{T}dL$ de T. Pour s'en sortir, on utilise les dérivées croisées appliquées à dU et dS :

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{C_L}{T}\right)}{\partial L}\right)_T = \left(\frac{\partial\left(\frac{\delta}{T}\right)}{\partial T}\right)_L \text{ pour dS d'où } \frac{1}{T}\frac{\partial C_L}{\partial L} = \frac{1}{T}\frac{\partial \delta}{\partial T} - \frac{\delta}{T^2} \text{ d'où } \frac{\partial C_L}{\partial L} = \frac{\partial \delta}{\partial T} - \frac{\delta}{T}$$

$$\left(\frac{\partial(C_L)}{\partial L}\right)_T = \left(\frac{\partial(\delta + f)}{\partial T}\right)_L \text{ pour dU d'où } \frac{\partial C_L}{\partial L} = \frac{\partial \delta}{\partial T} + \frac{\partial f}{\partial T}$$

On en déduit que $-\frac{\delta}{T} = \frac{\partial f}{\partial T}$ or $f = \alpha T(L - L_0)$ donc $-\frac{\delta}{T} = \alpha(L - L_0)$ ou encore $-\delta = f$

Il s'en suit que les deux termes qui posaient problème deviennent :

dépendance en L de C_L : $\left(\frac{\partial(C_L)}{\partial L}\right)_T = \left(\frac{\partial(\delta + f)}{\partial T}\right)_L$ =0 car $-\delta = f$ donc C_L ne dépend que de T

dépendance en T de $\frac{\delta}{T}dL$: $\frac{\delta}{T}dL = -\frac{f}{T}dL = -\alpha(L - L_0)dL$ donc ne dépend que de L

- **En déduire ΔU et ΔS**

Il n'y a donc plus de difficulté pour intégrer dS lors d'une transformation d'un état i à f:

$$dS = \frac{C_L}{T}dT + \frac{\delta}{T}dL = \frac{C_L}{T}dT - \alpha(L - L_0)dL$$

$$S_f - S_i = C_L \ln(\frac{T_f}{T_i}) - \frac{1}{2}\alpha(L_f - L_0)^2 + \frac{1}{2}\alpha(L_i - L_0)^2$$

et de même pour intégrer dU :

$$dU = C_L dT + \delta dL + fdL = C_L dT$$

$$U_f - U_i = C_L(T_f - T_i)$$

- Application :

Calculer T_1 connaissant L_1

La transformation est adiabatique et réversible donc à entropie constante d'où

$$S_f - S_i = C_L \ln(\frac{T_f}{T_i}) - \frac{1}{2}\alpha(L_f - L_0)^2 + \frac{1}{2}\alpha(L_i - L_0)^2 = 0$$

$$T_f = T_i \exp\left\{\frac{1}{C_L}\left[\frac{1}{2}\alpha(L_f - L_0)^2 - \frac{1}{2}\alpha(L_i - L_0)^2\right]\right\}$$

A.N. : si on tire de L_0 à $2L_0$, on obtient :

$$\frac{T_1}{T_0} = \exp\left\{\frac{1}{C_L}\left[\frac{1}{2}\alpha(2L_0 - L_0)^2 - \frac{1}{2}\alpha(L_0 - L_0)^2\right]\right\} = \exp\left\{\frac{\alpha L_0{}^2}{2C_L}\right\}$$

Calculer T_2 et L_2

Transfo Adiabatique donc pas de changement de chaleur. De plus, pas de travail effectué ici. Donc par le premier principe dU=δQ+δW=0 d'où

$$U_f - U_i = C_L(T_f - T_i) = 0$$

donc la température reste la même L'entropie créée alors vaut

$$S_f - S_i = -\frac{1}{2}\alpha(L_f - L_0)^2 + \frac{1}{2}\alpha(L_i - L_0)^2$$

Elle est positive : cette transformation est irréversible.

Dans la dernière étape, calculer ce qu'elle reçoit/donne comme chaleur, et comment est modifiée l'entropie.

La dernière étape se fait sans travail d'où par le premier principe on tire la chaleur dégagée :

$$U_f - U_i = W + Q = Q = C_L(T_0 - T_2)$$

L'entropie vaut alors

$$S_f - S_i = C_L \ln(\frac{T_0}{T_2}) - \frac{1}{2}\alpha(L_0 - L_2)^2 + \frac{1}{2}\alpha(L_0 - L_2)^2$$

III. 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 seuls 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.

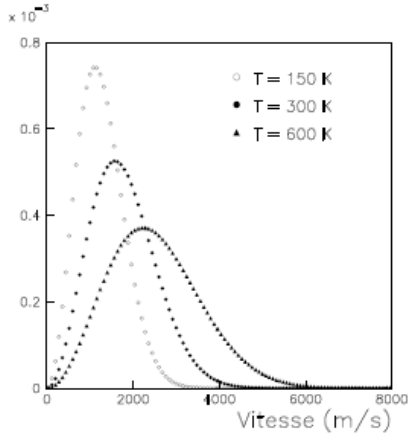


FIG. 2.1 – Distribution de probabilité du module de la vitesse de molécules d'hydrogène à plusieurs températures

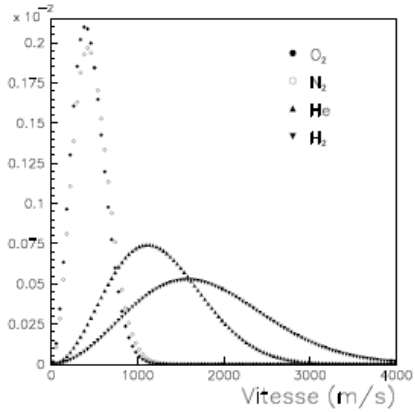


FIG. 2.2 – Distribution de probabilité du module de la vitesse de molécules de plusieurs gaz à T = 300 K

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 :

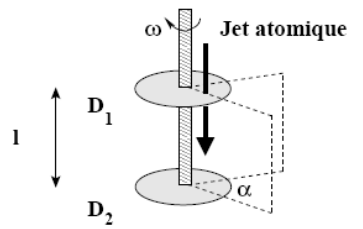
$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} EP(x)dx = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \alpha x^2 e^{-\frac{\alpha x^2}{k_B T}} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\alpha x^2}{k_B T}} dx} = \frac{1}{2}k_B T$$

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.

Commentaire absent du poly des élèves

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 $v=\omega L/\phi$ 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 $v^2\exp(-\ldots)$ car voir Effusion dans Blundell p.64 (les atomes qui sortent du trou du four ne sont pas représentatives de l'ensemble du four mais vont plus vite car elles vont vers le trou avec une vitesse v et ne subissent pas de choc contrairement aux autres. L'autre facteur v vient de la taille finie des fentes qui fait que moins de molécules passent quand il tourne plus vite. (Blundell p.50)

A faire en travail bibliographique pour expliquer le fonctionnement

PHYSICAL REVIEW VOLUME 99, NUMBER 4 AUGUST 15, 1955

Velocity Distributions in Potassium and Thallium Atomic Beams*†

R. C. Miller‡ and P. Kusch
Columbia University, New York, New York

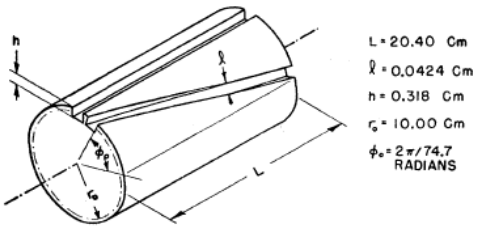


Fig. 1. Schematic diagram of velocity selector.

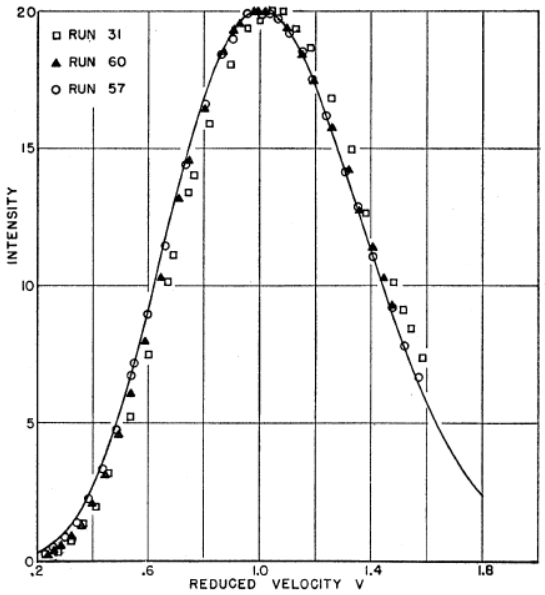


Fig. 4. Typical potassium velocity distributions. The vapor pressures in the ovens are given in Table II. Run 31 was made with thick oven slits and runs 57 and 60 with thin slits.

B. Loi des gaz parfaits

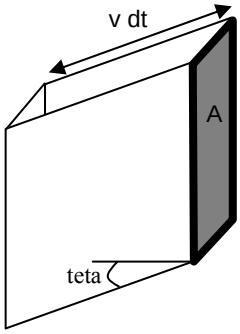
On cherche maintenant à déterminer la pression qu'exerce un gaz sur les parois du récipient qui le contient. Pour cela, on va évaluer la quantité de particules se déplaçant dans une direction, puis déterminer combien parmi celles-ci tapent sur la paroi par unité de temps et de

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.

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 θ+dθ est égale à l'angle solide dΩ=2πsinθdθ. 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 θ+dθ est alors

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

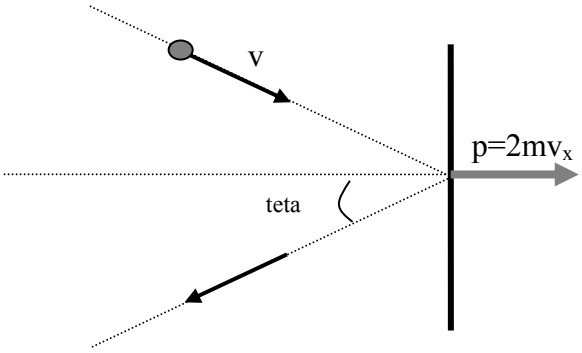
où ρ=N/V est la densité volumique du gaz, et le facteur 1/4π permet de bien normaliser dΩ (si tous les angles sont considérés, θ varie entre 0 et π et l'intégrale de dΩ=2πsinθdθ vaut 4π).
On cherche maintenant le nombre de particules qui vont taper une paroi d'aire A pendant un temps dt. Toutes les molécules 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 $Avdt\cos\theta\rho f(v)dv\frac{1}{2}\sin\theta d\theta$. D'où finalement on déduit ce même nombre par unité d'aire et de temps :

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

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



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 :

[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, $\vec{p} = m\vec{v_i} - m\vec{v_f} = 2m\vec{v_x} = 2mv\cos\theta$.

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

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

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

Or le nombre total de molécules dans un volume V est N=ρV, et $< v^2 >= 3k_B T/m$ par le théorème de l'équipartition, d'où

$pV = Nk_B T = nRT$	Equation d'état des gaz parfaits

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

Il est remarquable que la pression ne dépende finalement 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 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.

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

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

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.

Commentaire absent du poly des élèves

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.

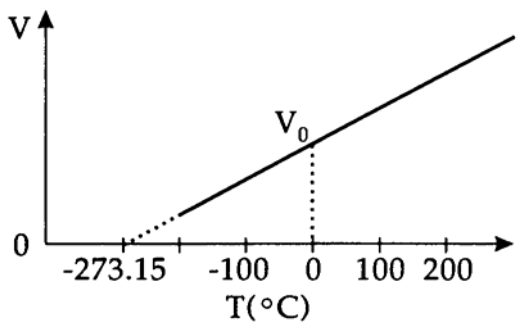


Figure 1.2. *VT* diagram of a dilute gas.

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

$$U = \frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2}Nk_BT$$

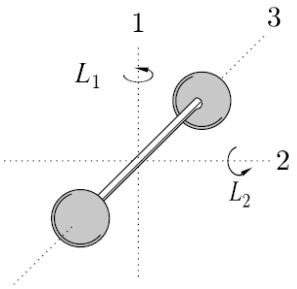
où on a posé n le nombre de moles et R tels que $nR = Nk_B$.

Commentaire absent du poly des élèves

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 :



$$\frac{L_1^2}{2I_1} + \frac{L_2^2}{2I_2}$$

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

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

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.

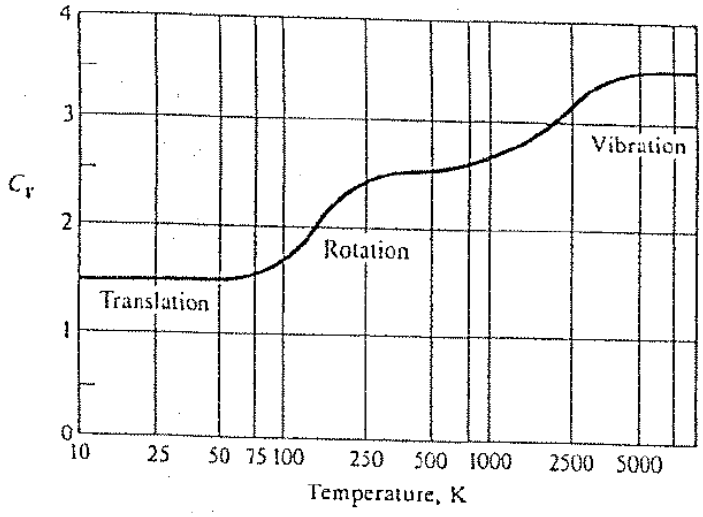
Ainsi, à température ambiante, on peut considérer la molécule comme rigide et il y a donc seulement trois degrés de liberté de translation selon les 3 axes et deux degrés de liberté de rotation donc au lieu de $\frac{3}{2}k_BT$ pour un gaz monoatomique, on aura ici $\frac{5}{2}k_BT$ d'où l'énergie interne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

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

Si la température est suffisamment élevée pour permettre les degré de liberté de vibration, ou si les molécules sont polyatomiques avec d'autres degrés de liberté, 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 température ambiante, 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*

Commentaire absent du poly des élèves

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

$$C_P \approx C_V \text{ (liquides et solides)}$$

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 :

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

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

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

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

Commentaire absent du poly des élèves

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 $pV = nRT$.

F. Transformations de gaz parfaits

On a traité dans les autres chapitres plusieurs types de transformation qui mettent en application le cas des gaz parfait, en utilisant l'énergie interne, l'entropie et l'équation d'état des gaz parfaits :

Détente isotherme d'un gaz parfait

voir le chapitre sur les principes

$$\Delta U = 0 \text{ et } W = -Q$$

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

Détente adiabatique d'un gaz parfait

$$Q = 0 \text{ et } dU = \delta W = -pdV = -\frac{nRT}{V} dV$$

$TV^{(\gamma-1)} = cste$ et $pV^{\gamma} = cste$	Loi de Laplace lors d'une détente adiabatique

$$W = -\Delta U = -C_V (T_f - T_i) = -C_V \left(\frac{P_f V_f}{nR} - \frac{P_i V_i}{nR} \right) = -C_V \frac{P_f V_f}{nR} \left(1 - \frac{V_i^{1-\gamma}}{V_f^{1-\gamma}} \right)$$

Détente de Joule (ou Joule-Gay Lussac)
Voir plus loin le chapitre sur le gaz de van der Waals (fluides réels)

Détente de Joule-Thomson (ou Joule-Kelvin)
Voir plus loin le chapitre sur l'enthalpie

G. Exercices sur la loi des gaz parfaits

Formation d'une étoile

Supposons qu'une étoile se forme à partir d'un nuage gazeux qui se condense. Pour qu'elle se forme, il faut que la gravité gagne sur les effets de pression et l'énergie interne du gaz (son énergie cinétique et de vibration et de rotation). En supposant le gaz parfait, écrire cette condition pour que l'énergie potentielle gravitationnelle domine l'énergie interne du nuage en fonction de sa masse M, de son nombre de particules N, de son rayon R et de sa température T.

Application numérique : un gaz d'hydrogène de masse celle du soleil (2.10^{30} kg) à T=10K de rayon celui du soleil R=7.10^{8} m peut-il se condenser en un soleil ?

Solution : il faut $M > \frac{3}{2} \frac{R k_B T}{mG}$ ce que satisfait le gaz d'hydrogène pour le soleil.

Formation d'une étoile : il faut qu'un nuage gazeux condense.
Il subit la gravité et a sa propre E_{cin}. Il faut qu'il soit assez dense pour que la gravité gagne sur les effets de pression, càd $|V_{gravité}| > U$

Si le gaz est une sphère de rayon R, de masse M, à la température T, constitué de N particules de masse $m = \frac{M}{N}$, alors

$$V_{gravité} \simeq -f\frac{GM^2}{R}$$ où f rend compte du profil de densité ($f = 3/5$ pour une sphère uniforme par expl

On prend $f \sim 1$

On a $U = \frac{3}{2} N k_B T$ car cq particule contribue pour $\frac{3}{2} kT$

$\Rightarrow$ formation de l'étoile si $\frac{GM^2}{R} > \frac{3}{2} N k_B T$ ~~$\Rightarrow M > M_{Jean}$~~

~~où $M_{Jean} = \sqrt{\frac{3}{2}\frac{N R k_B T}{G}} = \sqrt{\frac{3}{2}}$~~

$$\Rightarrow \frac{GM^2}{R} > \frac{3}{2}\frac{M}{m} kT \Rightarrow M > \frac{3}{2}\frac{R k_B T}{m G} = M$$

où M_J est la masse de Jean, càd la masse mini pour que le gaz s'écroule sous l'effet de la gravité.
Si $T \nearrow$ $E_{cin} \nearrow$ et c'est plus dur de provoquer l'effondrement

exple : gaz d'hydrogène de masse celle du soleil $\sim 2 \cdot 10^{30}$ kg à $T = 10$ K : est de rayon $R \sim R_{soleil} = 7\ 10^8$ m. est-il stable

$$M_J = \frac{3}{2}\frac{RkT}{mG} = \frac{1.5 \quad 7.10^8 \quad \overbrace{1.38\ 10^{-23}}^{k_B} \quad 10}{\underbrace{\frac{1}{6\ 10^{26}}}_{(\text{en kg})} \quad \underbrace{6.7\ 10^{-11}}_{G}} \sim 10^9\ 10^{-23}\ 10^1\ 10^{27}\ 10^{10}$$

m_H : 1g contient $6\ 10^{23}$ at.

$\sim 10^{24}$ kg $< M_{soleil}$

donc le soleil ~~est stable. ouf.~~ a bien pu se former.

Stabilité d'une étoile

Supposons qu'une étoile est une sphère de gaz parfait, qui subit sa gravité et la pression interne du gaz. Considérons un élément de volume compris entre r et r+δr de section δA.

- Etablir un bilan des forces agissant sur cet élément (force due à la pression p(r) et force due à la gravité g(r)).
- En déduire l'équation que doit satisfaire la pression p(r) dans l'étoile en fonction de sa densité ρ(r), de sa masse m(r).

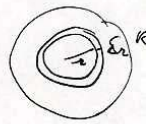
Solution : $\frac{dp(r)}{dr} = -\frac{G\rho(r)m(r)}{r^2}$

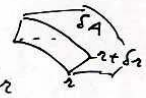
asti ②

Stabilité d'une étoile

Si on sup que l'étoile est une sphère gazeuse, elle subit sa gravité et sa pression interne.

Considérons ~~une cablette~~ un volume découpée entre ~~r~~ r et $r+\delta r$ de section δA





Elle subit une pression $p(r)$ en r et $p(r+\delta r)$ en $r+\delta r$

$$\approx \frac{dp}{dr}\delta r$$

d'où une force ~~p(r)~~ $p(r+\delta r)\,\delta A - p(r)\,\delta A = \frac{dp}{dr}\delta r\,\delta A$.

Elle subit l'attraction gravitationnelle de la sphère de rayon r en ~~dess~~ dedans ~~de volume~~ d'où une force $-m(r)g(r) = -\rho(r)\,\delta r\,\delta A\; g(r)$

densité

masse de l'élt $\delta A\,\delta r$ de volume

gravité créée par la sphère de rayon.

Il y a équilibre et donc stabilité de l'étoile si

gravité = forces de pression

$$\Rightarrow -\rho(r)\,g(r) = \frac{dp}{dr} \quad \text{avec} \quad g(r) = \frac{G\,m(r)}{r^2}$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dr} = -\rho(r)\frac{G\,m(r)}{r^2}$$

C'est l'éq° d'équilibre hydrostatique.

~~les effets de pression interne ↗ qd r ↗~~

$p \searrow$ qd $r \nearrow$

Une étoile doit satisfaire cette éq° pour être stable.

L'atmosphère

Première approche très naïve : en supposant une atmosphère isotherme constituée de gaz parfait, trouver la densité de molécules par unité de volume en fonction de l'altitude z.

Solution : $n(z) = n_0 \exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)$

Seconde approche moins naïve : l'atmosphère toujours supposée constituée de gaz parfait n'est pas supposée isotherme, mais on suppose qu'elle est constituée d'une succession de strates qui n'échangent pas de chaleur entre elles.

Considérer l'une de ces strates et sa transformation quand elle change d'altitude. En déduire comment la température de cette strate varie avec l'altitude.

Quels effets liés à la terre ce modèle néglige ?

Solution :

$$T = -\frac{mgR}{k_B} z + cste$$

Traitement de l'atmosphère :

en exo : demander de trouver $\frac{dT}{dz}$ ds un modèle adiab. avec un gaz parfait et effet unif^t de gravité. atm ①

* 1er modèle naïf : T cst → isotherme.
et gaz parfait

Le gaz subit la gravité mgz à une altitude z
d'où, par appl° de la dist° de Boltzmann, la proba $P(z)$ qu'une molécule soit en z est proportionnelle à $e^{-\frac{mgz}{kT}}$

⇒ densité de molécule / unité de vol $n(z) = n_0 e^{-mgz/kT}$

⚠ n n'est pas le nb de moles mais N/V

Autre façon de le voir : entre z et $z+dz$, il y a $n(z)dz$ molecules par unité d'aire qui creent en z une pression $dp = \frac{dF}{Aire} = -n dz \times mg$

$$dp = -\rho g dz$$

où $\rho = nm$ = masse / unité de vol = densité du gaz

or $p = nk_BT$ ⇒ $k_BT\, dn = -n dz\, mg$

car $n = \frac{N}{V}$ ⇒ $\frac{dn}{n} = -\frac{mg}{kT} dz$ ⇒ $n(z) = n_0 e^{-mgz/k}$

* modèle moins naïf : T non cst mais on traite l'atmosphère à une succession de strates qui n'échangent pas de chaleur entre elles.
Donc qd une parcelle change d'altitude, elle subit une détente ou une compression adiabatique ($\delta Q = 0$).

On a tjs $dp = -\underbrace{nmg\,dz = -\rho g dz}_{p = nk_BT} = -mg\frac{p}{k_BT} dz$

$$\Rightarrow T\frac{dp}{p} = -\frac{mg}{k_B} dz \quad ⊛$$

Comp° adiab. d'un gaz parfait : $pV^\gamma = cst$ ou $p^{1-\gamma}T^\gamma = cst$ ⇒ $(1-\gamma)\frac{dp}{p} + \gamma\frac{dT}{T}$ ($pV \sim T$)

⇒ $\frac{dp}{p} = \frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{dT}{T}$

On substitue dans ⊛ ⇒ $T\frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{dT}{T} = -\frac{mg}{k} dz$ ⇒ $\frac{dT}{dz} = -\frac{mg}{k_B}\left(\frac{\gamma-1}{\gamma}\right)$

On réécrit $\frac{\gamma-1}{\gamma} = \cancel{\frac{\frac{C_p}{C_v}-1}{\frac{C_v}{C_p}} = \frac{C_v-C_p}{C_v}} = \frac{\frac{C_p}{C_v}-1}{\frac{C_p}{C_v}} = \frac{C_p-C_v}{C_p} = \frac{R}{C_p}$ ⇒ $\frac{dT}{dz} = -\frac{mgR}{k_B}$

donc $\frac{dT}{dz} = -\alpha$

~~donc~~ On note $\alpha = \frac{mgR}{k_B}$ ~~la~~ qui donne la variation de T ~~pour~~ qd on s'élève dans l'atmosphère.

Pour de l'air sec, $\alpha = 9.7\,K/km$

Experimentalt: $\alpha \sim 7\,K/km$ car l'air n'est pas sec et qu'il y a des effets de chaleur latente dépensée pour évaporer les gouttes d'eau.

A basse altitude (<10km), ce modèle est faux car il y a ~~echanges~~ ~~de~~ transfert de chaleur avec la surface de la Terre et par absorption de l'énergie solaire $\Rightarrow \left|\frac{dT}{dz}\right|$ est + grand que α.

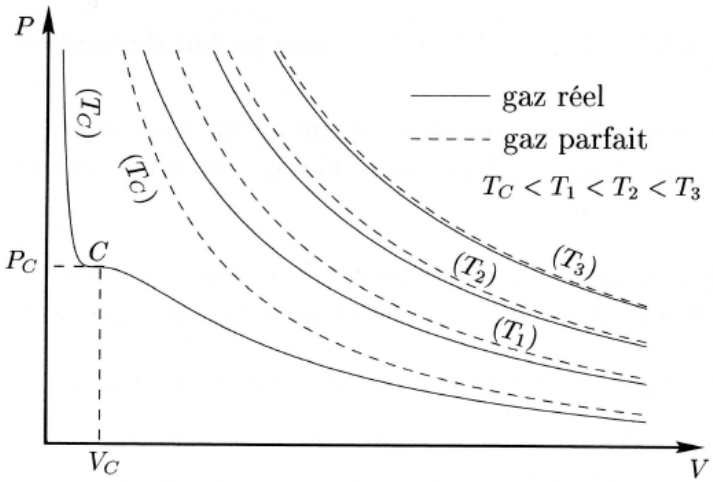
Qd ce gradiant est trop important, cela engendre de la convection

De plus, latéralement, il peut y avoir des effets liés à Coriolis qui engendrent les cyclones ou anticyclones qui transportent de l'énergie entre équateur & pôles.

IV. 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

Commentaire absent du poly des élèves

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

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 :

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.

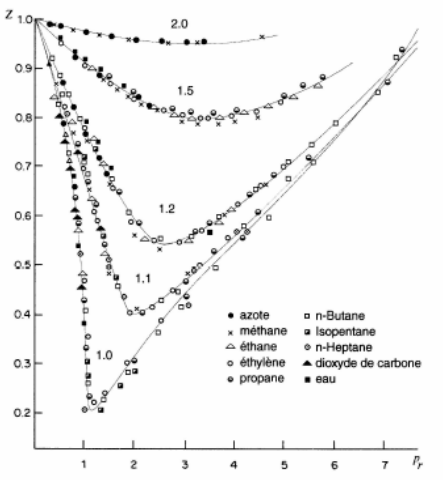


FIG. 6.3 – Facteur de compressibilité réduite Z_r de divers fluides en fonction de la pression réduite p_r pour plusieures valeurs de la température réduite T_r (figure extraire de [32])

Commentaire absent du poly des élèves

On peut revenir aux propriétés réelles d'un gaz d'après ce diagramme : par exemple quel est le volume massique du dioxyde de carbone à 37°C sous 55 atm ? On a p_c=73 atm et T_c=304 K d'où T_r=1.02 et p_R=0.755 d'où Z~0.7 d'où pV=ZnRT=0.7nRT d'où volume massique V/m=ZRT/pM=0.7*8.31*310/(55.10^5*44 10^{-3})=7.5 10^{-3} m^3/kg.

Pour décrire un gaz réel, on voit que Z tend vers 1 quand p tend vers 0 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* :

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_M} + \frac{C(T)}{V_M^2} + \frac{D(T)}{V_M^3} + \ldots$$
$$= 1 + B'(T)P + C'(T)P^2 + D'(T)P^3 + \ldots$$

Développement du Viriel

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

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

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 :

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

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 :

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

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

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 :

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

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V}$$

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.

Commentaire absent du poly des élèves

Exemple de comportement de B dans l'argon :

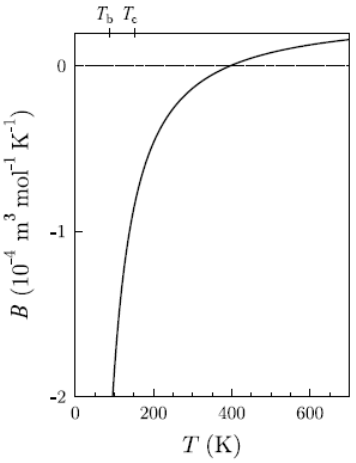


Fig. 26.9 The temperature dependence of the virial coefficient $B(T)$ in argon. Argon has a boiling point at atmospheric pressure of $T_b = 87$ K and the critical point is at $T_c = 151$ K and $p_c = 4.86$ MPa.

Nature des forces d'interaction dans un gaz

A grande distance, dans un gaz neutre, les forces intermoléculaires ne sont pas coulombiennes mais de type van der Waals. 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 $1/r^7$. Elle peut 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 :

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

où p est le moment dipolaire, r la distance entre molécules, C_K une constante

- 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 :

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

où χ_B est la polarisabilité de la molécule B.

- 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

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

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 qui 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^2/V^2 où a est une constante caractéristique de la force des interactions.

Commentaire absent du poly des élèves

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^2 changera de $-an^2dV/V^2$. On peut imaginer ce changement comme équivalent à l'effet d'une pression effective dite moléculaire p_m qui mènerait au même changement d'énergie, soit $-p_m dV = -an^2dV/V^2$ 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)

Commentaire absent du poly des élèves
Quand on utilise une bombe de déodorant, elle se refroidit. Autrement dit, lorsqu'un gaz sous pression s'échappe d'un récipient via un petit orifice, la température du gaz dans le récipient décroît dans certaines conditions. Pourquoi ?

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.

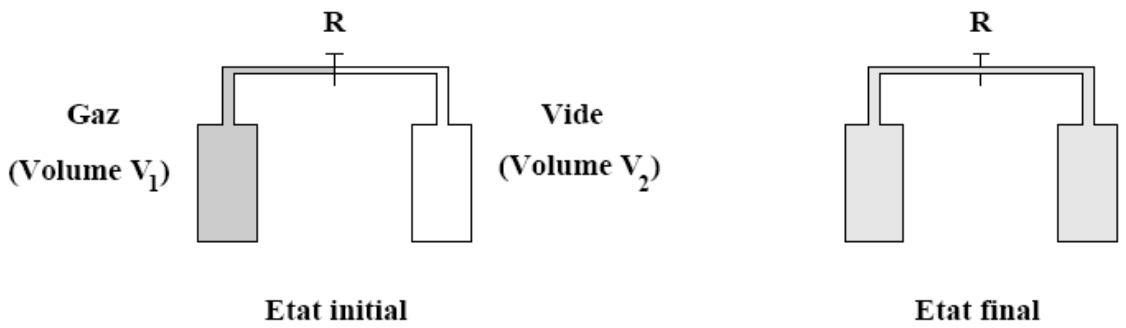


FIG. 6.14 – Principe de l'expérience de Joule - Gay-Lussac

Au cours d'une telle détente, aucun travail n'est effectué ($\delta W=0$). L'enceinte étant isolée thermiquement de l'extérieur, aucun échange de chaleur avec extérieur n'a lieu ($\delta Q=0$). 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 :

Elle est traitée dans le chapitre sur l'enthalpie.

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) :

$$pV = nRT \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3} \qquad \text{Equation d'état de Carnaham-Sterling}$$

où η est le rapport entre le volume des billes et le volume total du liquide.

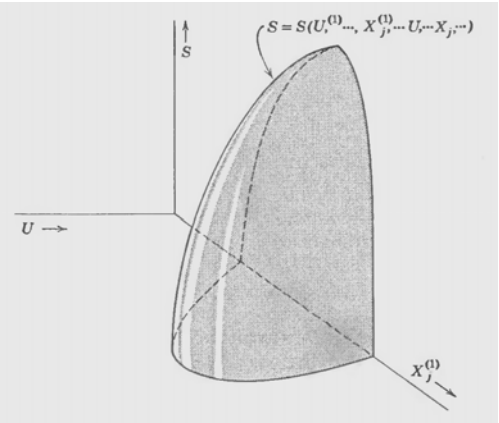
Expérimentalement, les liquides ont une compressibilité de l'ordre de 10^{-9} Pa^{-1} alors que les gaz ont 10^{-5} Pa^{-1}. Ils ont une dilatation deux à dix fois plus faible que les gaz (où $\alpha \sim 3\ 10^{-3}\ K^{-1}$). Leur capacité thermique molaire est de l'ordre de qq 10 J/mole/K, plus grande que celle des gaz (il est plus difficile de chauffer un liquide qu'un gaz).

V. 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 $(\partial S/\partial U)_{V,N,\ldots} = \frac{1}{T} > 0$ 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.*

Commentaire absent du poly des élèves

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 long 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

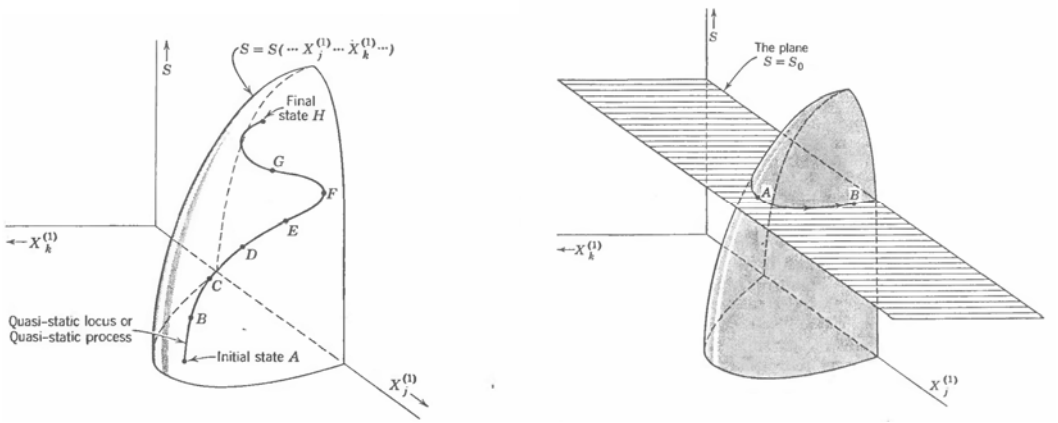
Exercice : critère pour un processus quasistatique

On enferme de l'air dans un cylindre de diamètre 5cm, de longueur 10cm. On tire sur un piston qui forme une paroi du cylindre. En deçà de quelle vitesse du piston on pourra approximer le processus comme étant quasi statique ?

Solution : microscopiquement, lorsqu'on tire sur le piston, la densité du gaz va chuter dans le voisinage immédiat du piston. Puis, par mouvement des molécules dans le gaz et propagation via des flux hydrodynamiques, cette chute va progressivement s'homogénéiser dans tout le volume (processus d'hydrodynamique). Le temps mis par le gaz pour que sa densité s'homogénéise est justement le temps τ auquel il faudra comparer le temps mis par le piston pour se déplacer. Typiquement, cette inhomogénéité initiale se répand à la vitesse du son. Imaginons qu'après un rebond sur les parois, cette inhomogénéité s'atténue et qu'un état d'équilibre est atteint. Alors on peut écrire $\tau=V^{1/3}/c$. Si le mouvement du piston est bien plus lent que ce temps τ, alors le processus est quasireversible.

$\tau = V^{1/3}/c = \left(0.1 * \pi * 0.05^2/4\right)^{1/3}/300 = 0.2\,m\sec$ donc le temps typique d'homogénéisation du gaz est de 0.2 msec. Si le piston se déplace à une vitesse v, il faut qu'il parcourt une distance significative à l'échelle du volume en un temps bien plus long que τ. Typiquement, il doit parcourir 0.1 cm plus lentement que 0.2 msec donc plus lentement que 5 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.

Commentaire absent du poly des élèves

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.

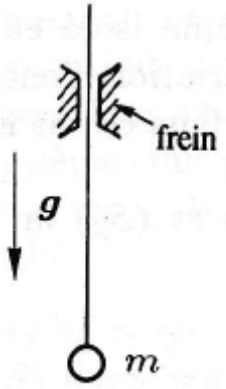


Fig. 4.3

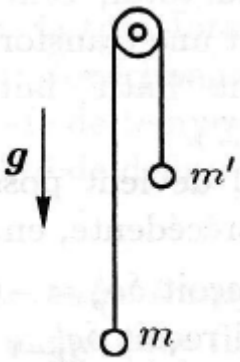


Fig. 4.4

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

A discuter en cours.

Commentaire absent du poly des élèves

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 lévolution 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) .

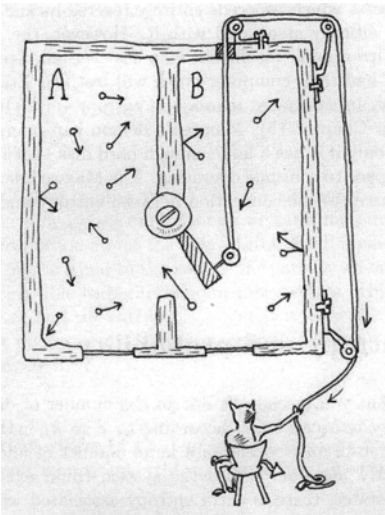
Le démon de Maxwell

A discuter en cours.

Commentaire absent du poly des élèves

Le paradoxe du démon et sa résolution sont là aussi reliées à la compréhension de l'entropie via la théorie de l'information.

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.

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. Expansion 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 expansion, $V_2 > V_1$ donc $\Delta Q > 0$: il y a de la chaleur absorbée par le gaz.

2. Expansion 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

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

$\frac{1}{\gamma - 1} \ln \frac{T_2}{T_1} = -\ln \frac{V_2}{V_1}$ 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

$pV^{\gamma} = cste$

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

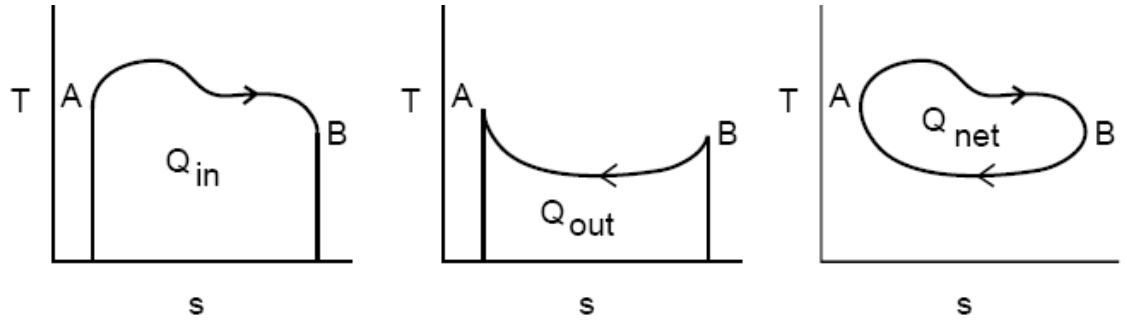
		Abscisse	Ordonnée
Diagramme de Clapeyron	(*)	Volume	Pression
Diagramme d'Amagat	(*)	Pression	Pression × Volume
Diagramme entropique	(*)	Entropie	Température
Diagramme de compressibilité	(*)	Pression	Facteur de compressibilité
Diagramme de Mollier		Entropie	Enthalpie
Diagramme polytropique		Entropie	ln (Température)
Diagramme des frigoristes		Enthalpie	ln (Pression)

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).



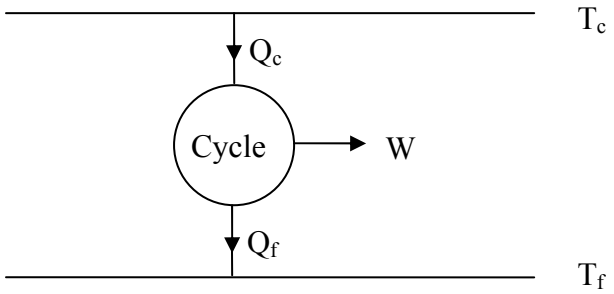
Représentation dans un diagramme de Clapeyron p-V

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) :



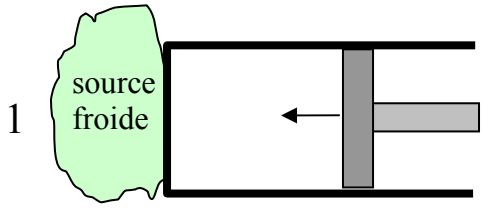
2. Cycle de Carnot

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

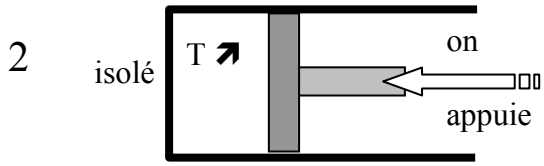
de Carnot, une sorte de recette parfaite pour un moteur ditherme. Comprendre ce cycle et en quoi il est parfait nous permettra de mieux comprendre ce qu'est l'entropie, ce qu'est l'irréversibilité, et comment mesurer une température. Il constituera également un premier modèle pour les machines thermiques 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 corps de température différente*. 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 :

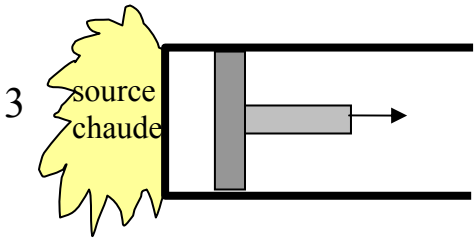
1. Prendre le gaz (chaud) et le mettre en contact avec la source froide en laissant le piston libre jusqu'à ce que le gaz atteigne la température T_{Froid}: le volume du gaz va s'ajuster librement en se comprimant (isotherme). CD



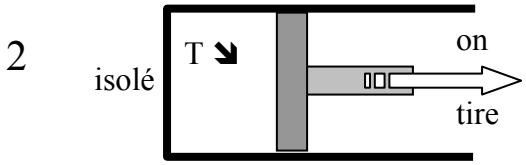
2. Isoler le cylindre, et appuyer sur le piston jusqu'à ce que sa température atteigne T_{Chaud} (adiabatique). DA



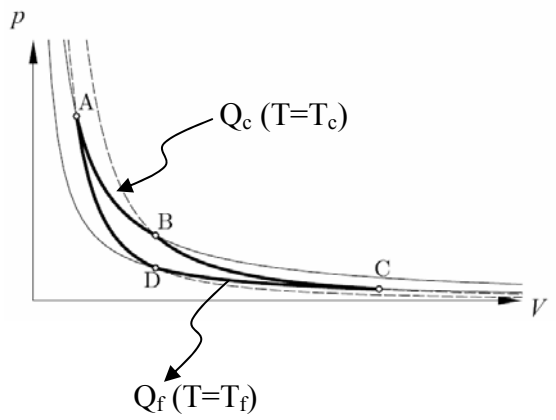
3. Le mettre alors en contact avec la source chaude et laisser le piston libre (isotherme). Le gaz va se détendre et pousser le piston, et produire ainsi du travail. AB

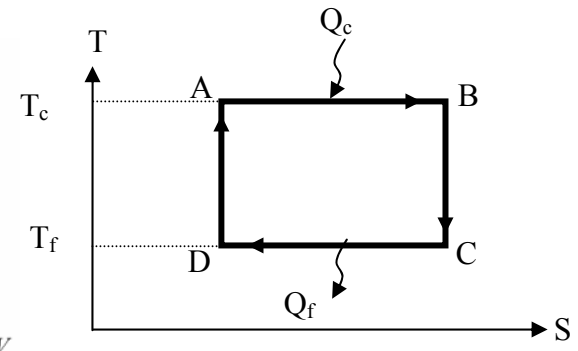


4. Isoler le cylindre, et tirer sur le piston jusqu'à ce que sa température atteigne T_{Froid}, suffisamment doucement pour avoir un processus adiabatique. BC



5. Reprendre le cycle





Commentaire absent du poly des élèves

L'astuce de ce cycle est d'éviter de mettre deux corps de températures différentes en contact. Pourquoi produit-il du travail moteur ? On dépense un travail dans l'étape 2 pour pousser le piston et on en gagne dans l'étape 4 en le laissant se détendre. Mais le travail dans 2 est plus faible que celui dans 4 car le travail est en pdV et la pression est plus faible en 2 qu'en 4 car la température du gaz est plus faible. 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.

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.

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).

Commentaire absent du poly des élèves

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.

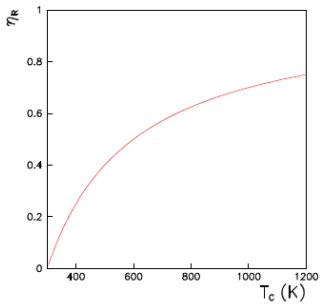


FIG. 9.6 – Efficacité théorique η_R d'un moteur thermique ditherme réversible en supposant que la température de source froide est $T_F = 300$ K

Exercice : le cycle de Carnot pour le gaz parfait

Calculer le travail et la chaleur transférés à chaque étape du cycle pour un gaz parfait monoatomique. On rappelle que

$$S = N * cste + k_B N \ln\left[\left(\frac{N}{N_0}\right)^{-5/2}\left(\frac{U}{U_0}\right)^{3/2}\left(\frac{V}{V_0}\right)\right] = n * cste + nR\ln\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\left(\frac{N_0}{N}\right)\left(\frac{V}{V_0}\right)\right]$$

Solution :

Pendant l'expansion isotherme AB, on peut directement calculer Q_{AB} en utilisant ce qu'on a déjà calculé pour l'expansion isotherme d'un gaz parfait ou bien en utilisant $Q = T_c \Delta S$:

$$Q_{AB} = nRT_c \ln\frac{V_B}{V_A}$$

et un travail obtenu par le premier principe (car ΔU=0):

$$W_{AB} = -T_c NR \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

Pendant l'expansion adiabatique BC, on a montré que $TV^{(\gamma-1)} = cste$ d'où ici le changement correspondant de volume s'exprime :

$$\frac{T_C}{T_f} = \left(\frac{V_C}{V_B}\right)^{(1-\gamma)}.$$

On retrouve ce changement de volume par l'entropie S : elle dépend de T via U linéaire en T, donc S est en $T^{3/2}V$. L'expansion étant adiabatique réversible, il n'y a pas production de chaleur (Q_{BC}=0) ni changement d'entropie d'où : $T_c^{3/2}V_B = T_f^{3/2}V_C$. Le travail correspondant vaut

$$W_{BC} = U_C - U_B = \frac{3}{2}NR(T_f - T_c)$$

Pendant la compression isotherme CD,

$$\Delta Q = nRT_f \ \ln\frac{V_D}{V_C}$$

Pendant la compression adiabatique DA,

$$\frac{T_f}{T_c} = \left(\frac{V_A}{V_D}\right)^{(1-\gamma)}$$

Le bilan final donne :

$$W = W_{AB} + W_{BC} + W_{CD} + W_{DA} = -T_c NR\ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) + \frac{3}{2}NR(T_f - T_c) - T_f NR\ln\left(\frac{V_D}{V_C}\right) + \frac{3}{2}NR(T_c - T_f)$$

On remarque que $V_D / V_A = V_C / V_B$ donc $W_{CD} = -T_f NR\ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right)$

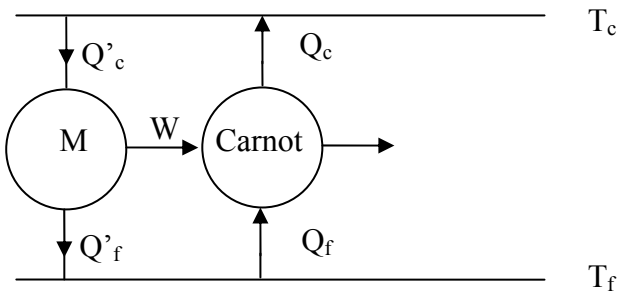
$$W = -T_c NR\ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) - T_f NR\ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) = (T_f - T_c)NR\ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) < 0$$

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

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

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, $|W / Q_c^{'}| > |W / Q_c|$ donc $|Q_c^{'}| < |Q_c|$. D'après le premier principe, puisqu'au cours du cycle, il n'y a pas de variation de l'énergie U,

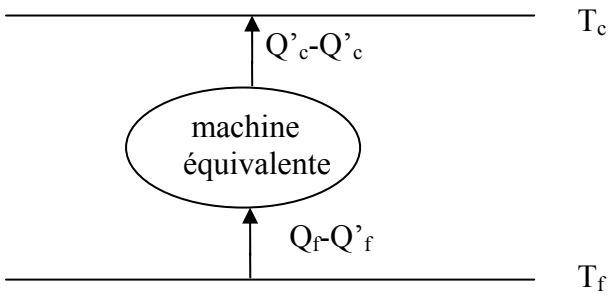
$$|W| = |Q_c^{'}| - |Q_f^{'}| = |Q_c| - |Q_f|$$

D'où

$$|Q_c^{'} - Q_c| = |Q_f^{'} - Q_f|$$

Donc $|Q_c^{'}| < |Q_c|$ implique $|Q_c - Q_c^{'}| > 0$ et $|Q_f| - |Q_f^{'}| > 0$

Si on regarde le schéma du cycle, on voit que $Q_c - Q_c^{'}$ est la chaleur donnée à la source chaude et $Q_f - Q_f^{'}$ 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 :

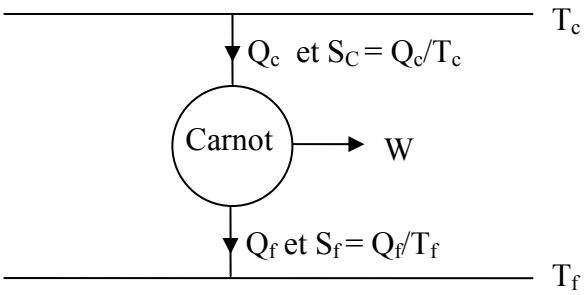


C'est opposé au deuxième principe de la thermodynamique (version de Clausius). D'où la démonstration par l'absurde que le cycle de Carnot est bien le plus efficace possible.

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.

Commentaire absent du poly des élèves

Plus généralement, on peut reformuler les cycles dithermes en fonction de l'entropie. La source chaude transfert une entropie au système $S_C = |Q_C| / T_C$ alors que la source froide récupère $S_f = |Q_f| / T_f$. La création de travail n'engendre ni perte ni gain d'entropie par contre :



Pour un cycle réversible, il entre autant d'entropie qu'il en sort dans le système, soit $Q_f / T_f = Q_c / T_c$ et le travail fourni par le cycle est, par conservation de l'énergie,

$$W = Q_c - Q_f = \left(1 - \frac{T_f}{T_c}\right) Q_c$$

On retrouve l'efficacité de ce moteur réversible $\eta = 1 - T_f / T_c$.

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.

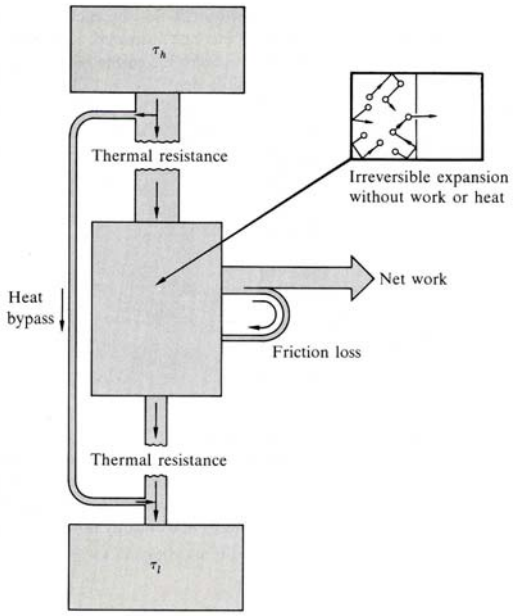
D'où vient l'irréversibilité et la production supplémentaire d'entropie ? Comme le montre la figure suivante (extrait de Kittel), il peut y avoir par exemple :

- les contact thermique 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 »)

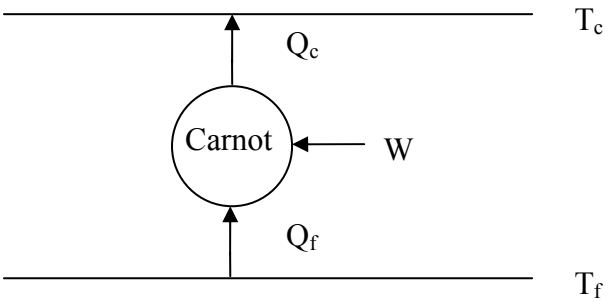
- le gaz utilisé (ou le médium) subit une détente irréversible sans produire du travail (« irréversible expansion »)



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 :

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

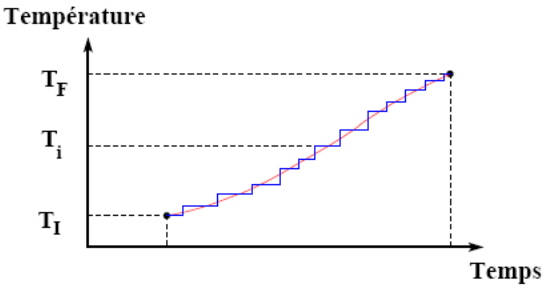
Et la variation d'entropie de chaque source est

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

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

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

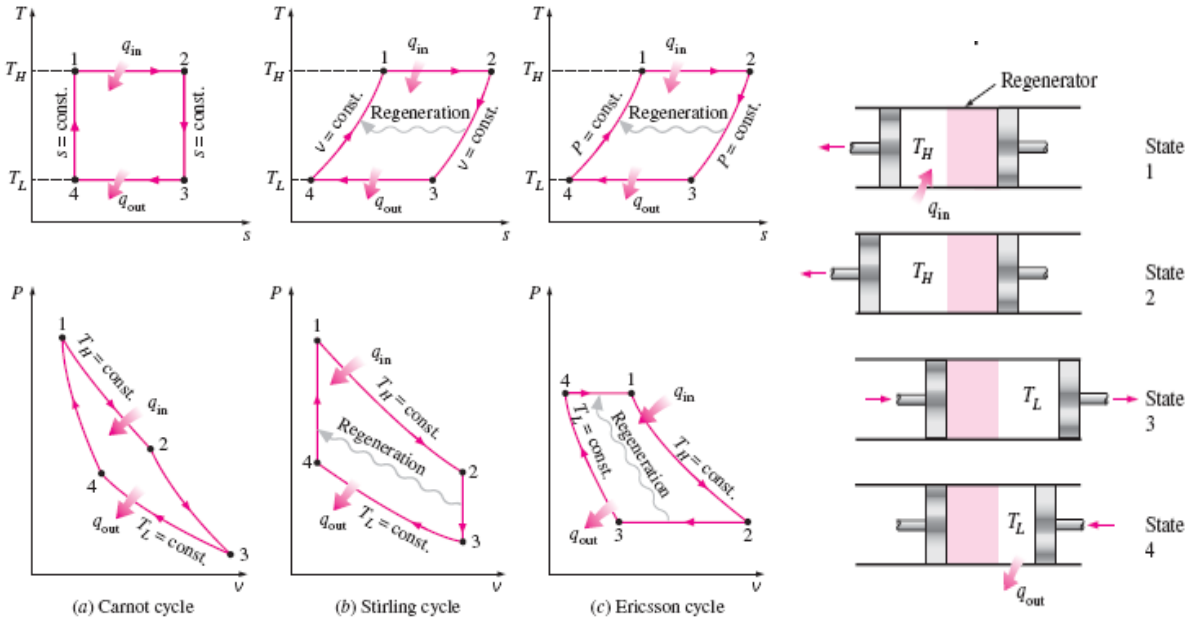
Dans ce cas, on peut modéliser une variation en température par une succession de paliers à des températures T_i c'est-à-dire une succession infinie de transformations isothermes en contact avec une infinité de réservoirs T_i :



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 :

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

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

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

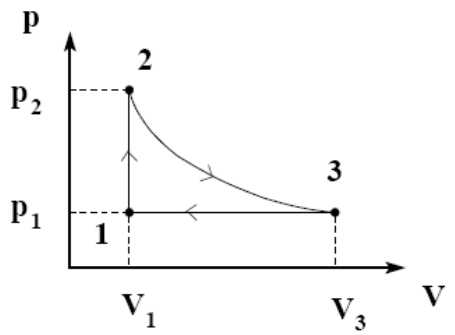
L'efficacité vaut

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

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 → 2 $V_1 = V_2$ $\quad Q_{12} = U_2 - U_1 = \frac{3}{2}NR(T_2 - T_1)$ $\quad W_{12} = 0$

2 → 3 $\quad Q_{23} = 0$ $\quad W_{23} = U_3 - U_2 = \frac{3}{2}NR(T_3 - T_2)$

$3 \rightarrow 1 \quad p_1 = p_3 \qquad nRT_1/V_1 = nRT_3/V_3 \qquad W_{31} = p_3V_3 - p_1V_1 = nR(T_3 - T_1)$

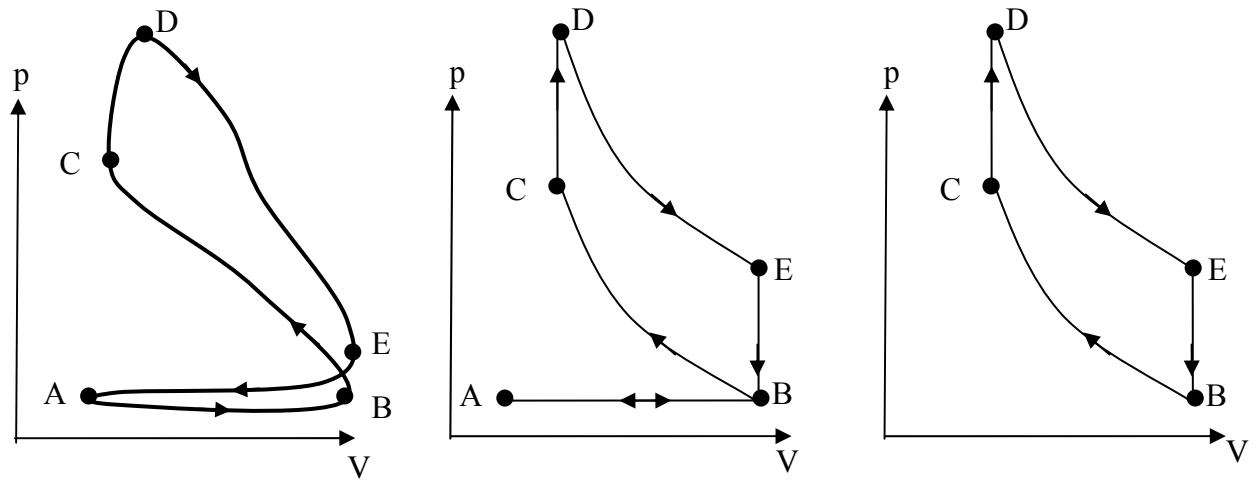
On cherche l'efficacité :

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

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

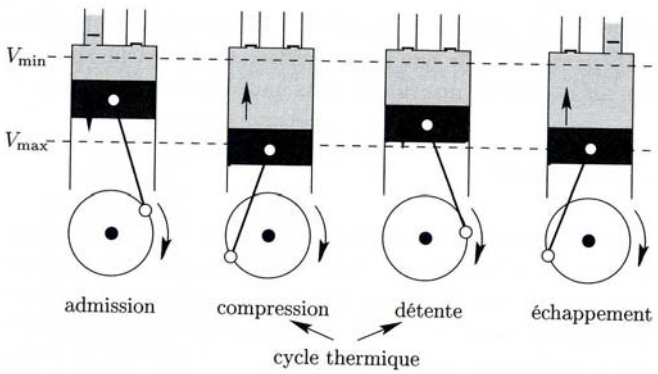
Cycle de Beau de Rochas ou d'Otto

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).

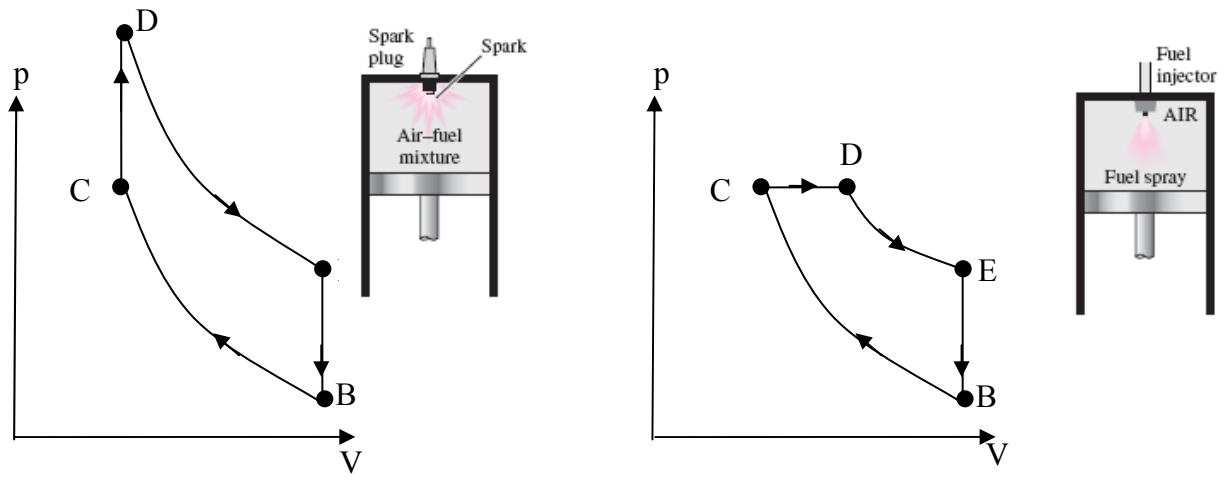
Quatrième temps EA : **échappement**. La soupape s'ouvre et les gaz s'échappent dans l'air d'où baisse du niveau du piston.

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.

Pompes thermiques

Commentaire absent du poly des élèves

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.

Les pompes thermiques dans les maisons utilisent la chaleur récupérée dans le sol (via des tubes horizontaux ou verticaux à quelques mètres de profondeur) ou bien dans des nappes souterraines. C'est le réciproque du frigidaire et le fonctionnement est semblable.

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.

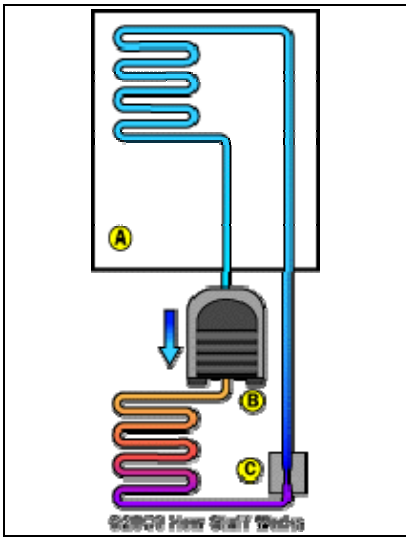
Le réfrigérateur à fréon

Commentaire absent du poly des élèves

Comment marche un frigo ?

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.



A Inside the refrigerator
B Compressor
C Expansion valve

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.

6.2.b Le réfrigérateur à fréon

– Le schéma de principe de la machine est représenté sur la figure 7. Le fluide qui évolue est un fréon : il subit quatre évolutions successives AB, BM, MN et NA formant le cycle $ABMN$ représentée sur le diagramme de Clapeyron de la figure 8.

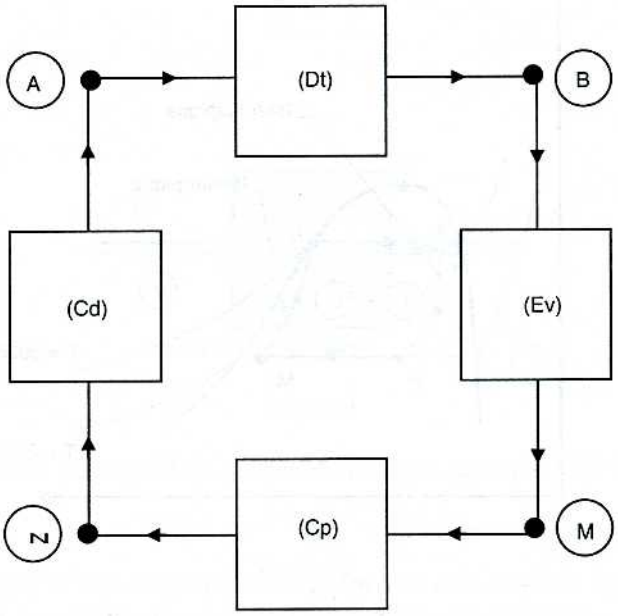


Figure 7

Globalement, le circuit contient une quantité donnée de fréon : le système est *fermé* et nous pourrons donc utiliser les résultats du paragraphe 6.1.c.2. En revanche, chacune des évolutions AB, BM, MN et NA a lieu dans une partie distincte de la machine, se comportant comme un système *ouvert* pour lequel nous supposerons que le régime est stationnaire et que les variations d'énergie mécanique sont négligeables. Ainsi :

i) le fréon initialement dans l'état A, subit une détente de Joule-Kelvin AB dans le détendeur (Dt) jusqu'à l'état B, ce qui fait baisser sa température ; cette détente a déjà été étudiée en 5.2.d.3.

ii) puis le fréon subit l'évolution BM dans l'évaporateur (Ev) où il se vaporise partiellement à pression et température constantes jusqu'à l'état M en recevant un transfert thermique de la source froide dont la température $T_F = 268$ K est supérieure à sa température $T_B = T_M = 263$ K ; la source froide est constituée du contenu du réfrigérateur, c'est-à-dire des aliments qu'on désire y conserver à $T_F = 268$ K soit encore $t_F = -5$ °C ;

iii) le fréon subit ensuite une compression MN dans un compresseur (Cp) calorifugé de l'état M à l'état N, ce qui lui permet de se réchauffer jusqu'à la température $T_N = T_A = 303$ K ;

iv) enfin, le fréon subit dans le condenseur (Cd) l'évolution NA isobare et isotherme ; il se condense totalement jusqu'à l'état A en fournissant un transfert thermique à la source chaude dont la température $T_C = 298$ K est inférieure à la température du fréon $T_A = T_N = 303$ K ; la source chaude est constituée de l'air de la pièce où est placé le réfrigérateur.

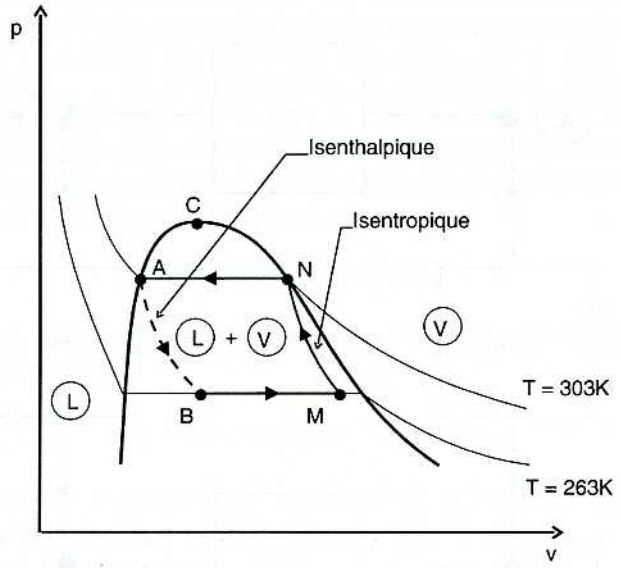


Figure 8

– Les données concernant les états A, B, M et N du fluide sont rassemblées dans le tableau suivant :

	A	B	M	N
p en bar	7,5	2,2	2,2	7,5
T en K	303	263	263	303
x	0	0,24	0,98	1

On donne en outre les enthalpies massiques de vaporisation aux deux températures utiles : $l_{263} = 159$ kJ.kg^{-1} et $l_{303} = 139$ kJ.kg^{-1}.

A l'aide de ces données, nous nous proposons de calculer l'efficacité de cette machine frigorifique ditherme et de la comparer à l'efficacité de Carnot. Pour cela, nous raisonnons sur une durée τ correspondant au transfert d'un kilogramme de fréon à travers chacun des éléments du système.

– Notons (Σ) le système *ouvert* constitué de l'évaporateur et du fluide qu'il contient ; associons lui le système *fermé* (Σ^*) constitué à l'instant t de (Σ) et du kilogramme de fluide qui va y entrer, et à l'instant $t + \tau$ de (Σ) et du kilogramme de fluide qui en est sorti (cf. figure 9).

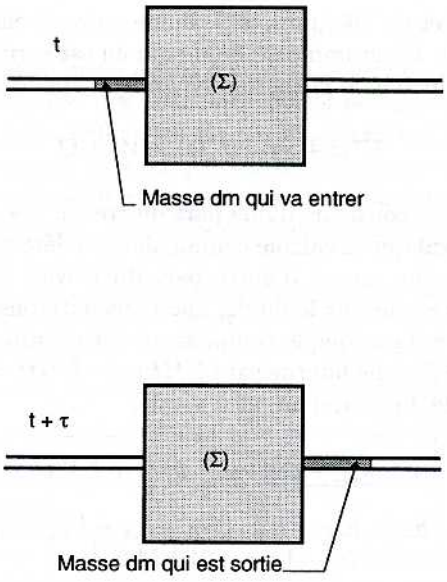


Figure 9

Le premier principe de la thermodynamique appliqué à (Σ^*) s'écrit :

$$U^*(t+\tau) - U^*(t) = W + Q_F \ .$$

Le travail W est uniquement celui des forces de pression en amont et en aval ; il se calcule comme dans la détente de Joule-Kelvin :

$$W = p_B \ v_B - p_M \ v_M$$

La variation d'énergie interne vaut $U^*(t+\tau) - U^*(t) = u_M - u_B$ comme dans la détente de Joule-Kelvin, et il vient :

$$u_M - u_B = p_B \ v_B - p_M \ v_M + Q_F \quad \text{puis} \quad Q_F = h_M - h_B$$

Le long de l'isotherme $T_M = T_B$, la variation d'enthalpie élémentaire vaut :

$$\mathrm{d}h = l_{263} \ \mathrm{d}x$$

Cette relation s'intègre pour fournir $h_M - h_B$ et donc Q_F :

$$h_M - h_B = (x_M - x_B) \ l_{263} \quad \text{et} \quad Q_F = h_M - h_B = 118 \ \mathrm{kJ.kg^{-1}}$$

– Le même calcul prévaut dans le condenseur où le titre massique en vapeur évolue de $x_N = 1$ à $x_A = 0$:

$$Q_C = h_A - h_N = (x_A - x_N) \ l_{303} = -l_{303} = -139 \ \mathrm{kJ.kg^{-1}}$$

– Enfin, notons (Σ) le système ouvert constitué du compresseur et du fluide qu'il contient ; associons lui le système fermé (Σ^*) constitué à

l'instant t de (Σ) et du kilogramme de fluide qui va y entrer, et à l'instant $t+\tau$ de (Σ) et du kilogramme de fluide qui en est sorti (cf. figure 9).

Le premier principe de la thermodynamique appliqué à (Σ^*) s'écrit :

$$U^*(t+\tau) - U^*(t) = W + Q$$

Le travail W est constitué d'une part du travail des forces de pression en amont et en aval qui se calcule comme dans la détente de Joule-Kelvin et vaut $p_M\ v_M - p_N\ v_N$ et d'autre part du travail utile exercé par le moteur du compresseur sur le fluide, que nous noterons W_u. Le transfert thermique Q est nul puisque le compresseur est calorifugé.

La variation d'énergie interne vaut $U^*(t+\tau) - U^*(t) = u_N - u_M$ comme dans la détente de Joule-Kelvin, et il vient :

$$u_N - u_M = p_M\ v_M - p_N\ v_N + W_u + 0$$

$$\begin{aligned} W_u &= h_N - h_M = h_N - h_A + h_A - h_B + h_B - h_M \\ &= 139 + 0 - 118 = +21 \text{ kJ.kg}^{-1} \end{aligned}$$

Le travail W_u est positif : nous vérifions bien que la machine frigorifique est réceptrice.

– Nous obtenons ensuite l'efficacité de la machine :

$$\boxed{e = \frac{Q_F}{W} = 5,6}$$

L'efficacité de Carnot correspondant aux sources froide à T_F= 268 K et chaude à T_C= 298 K vaut d'après 6.1.c.2 :

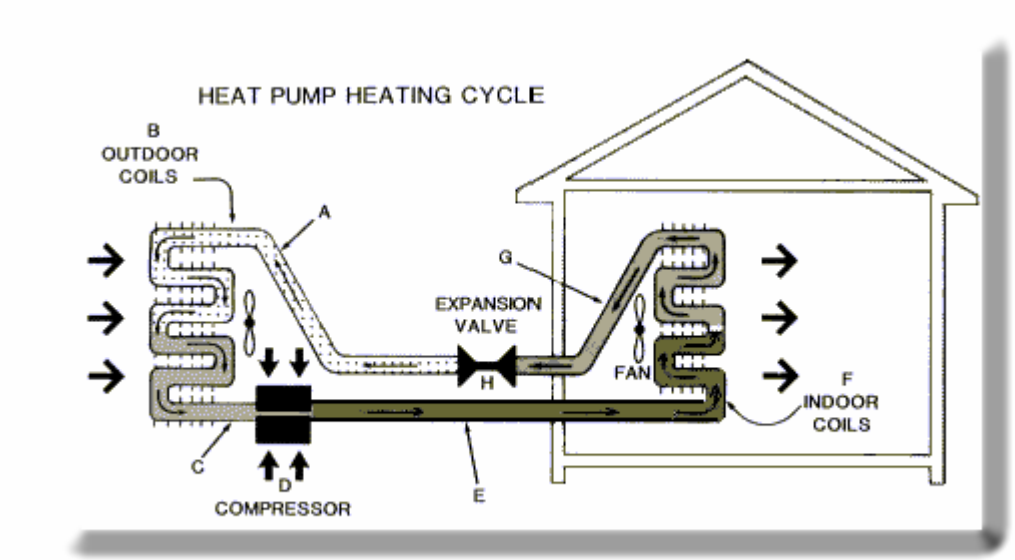
$$\boxed{e_C = \frac{T_F}{(T_C - T_F)} = 8,9}$$

L'efficacité réelle est donc inférieure à l'efficacité de Carnot : nous en concluons que le fonctionnement du réfrigérateur est globalement irréversible.

Nous pouvons préciser les origines diverses de l'irréversibilité en examinant chacun des éléments de la machine frigorifique : la détente de Joule-Kelvin AB dans le détendeur est irréversible à cause des frottements ; les échanges thermiques BM et NA dans l'évaporateur et le condenseur sont irréversibles car le fréon n'est pas à la température de la source au cours de ces échanges ; enfin, le lecteur pourra vérifier en calculant $s_N - s_M$ avec la méthode du paragraphe 5.2.d.3 que l'évolution MN dans le compresseur calorifugé est elle aussi irréversible, sans doute à cause des frottements.

La pompe à chaleur

Inverse du frigidaire : interêt d'enterer dans le sol le tube côté froid : le sol est plus chaud que l'extérieur en hiver donc quand même plus interessant, même si il est plus froid que la maison. Si on trouve une nappe d'eau souterraine, interessant aussi car meilleure conductivité thermique que la terre, donc meilleur contact thermique avec le gaz de circulation.



At point A the refrigerant is a cold liquid, colder than the outdoor air. The refrigerant flows to the outdoor coil (point B). This coil is a "heat exchanger" with a large surface area to absorb heat from the air into the colder refrigerant. The heat added to the refrigerant causes the fluid to vaporize, so this heat exchanger is called the "evaporator coil" during the heating cycle. When materials change state (in this case from liquid to gas), large amounts of energy transfer take place. At point C the refrigerant is a cool gas, having been warmed and vaporized by the outdoor air. It is too cool to warm the house, so that's where the compressor (point D) comes in. The compressor raises the pressure of the gas. When that happens, the gas temperature rises. One way to think about it is that the compressor concentrates the heat energy. The compressor is often thought of as the "heart" of the heat pump, since it does most of the work of forcing heat "uphill." The compressor also forces the now hotgas (point E) further into the cycle. The indoor coil (point F) is where the refrigerant gives up its heat to the indoor air. A fan blows air past the indoor coil to distribute heat to the house. This cools the refrigerant to the point where much of it condenses, forming a liquid. In the heating season, the indoor coil is called the "condenser coil." This change of state results in a large transfer of heat energy. The warm mixture of liquid and gas (point G) continues through the cycle to point H, the expansion device (sometimes called a "metering device"). This device reduces the pressure, causing the refrigerant, to become cold again - cold enough so that it is once again ready to absorb heat from the cool outdoor air and repeat the cycle.

La machine à vapeur

Le premier cycle diphasique utilisé l'a été dans le cadre de la machine à vapeur. Ce 1er moteur n'a plus qu'un intérêt historique puisque c'est en cherchant à l'améliorer que **Carnot** a donné la 1ère formulation du 2ème principe. Dans cette machine, l'agent thermodynamique est de l'eau qui est vaporisée dans une chaudière (figure 9.27). La vapeur est ensuite amenée à un cylindre muni d'un piston. La vapeur en se détendant, repousse le piston. Dans les premières machines à vapeur, celle-ci était ensuite rejetée dans l'atmosphère. Dans des versions plus élaborées (figure 9.27), la vapeur est récupérée puis liquifiée dans un condenseur, avant que l'eau liquide ne soit renvoyée vers la chaudière. De plus, la liquéfaction dans le condenseur provoque une baisse de la pression du coté opposé à l'admission ; cette dépression aspire le piston et contribue à augmenter le rendement.

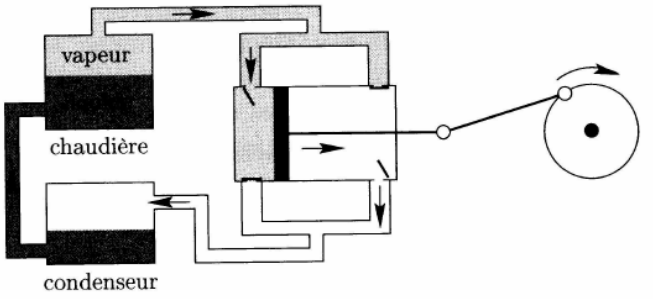


FIG. 9.27 – Schéma typique d'une machine à vapeur moderne. Le dispositif d'admission de la vapeur dans le cylindre permet d'envoyer la vapeur de part et d'autre du piston

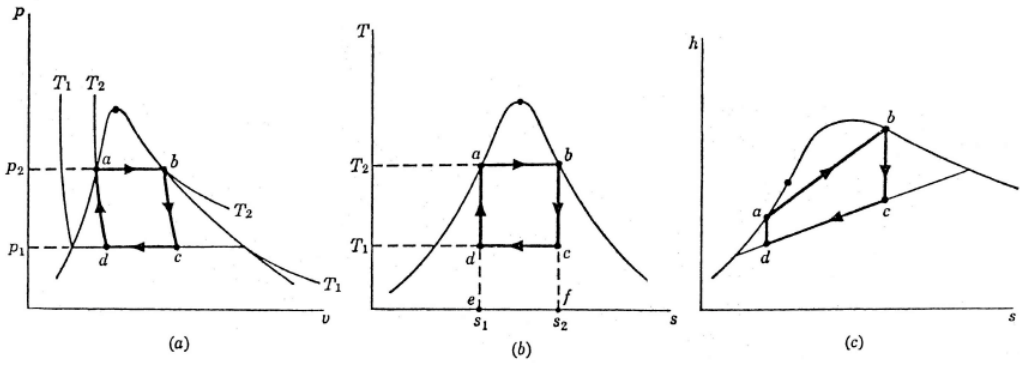


FIG. 9.28 – Cycle de Carnot entièrement contenu dans la zone de coexistence, exprimé dans différents diagrammes : diagramme de Clapeyron (gauche), diagramme entropique (centre) et diagramme de Mollier (droite) - Figure extraite de [8]

Cycle de Rankine

Le cycle de carnot appliqué au vapeurs condensables décrit au paragraphe précédent a une efficacité maximale car les transferts thermiques se font à température constante. Malheureusement, ce cycle est difficilement réalisable car il est difficile de comprimer isentropiquement selon $d \rightarrow a$ un mélange de deux phases.

Pour contourner cette difficulté, on réalise plutôt ce cycle comme indiqué sur la figure 9.29. La différence vient de la transformation $d \rightarrow a$ qui est maintenant constituée d'une compression isentropique $d \rightarrow e$ n'agissant que sur une seule phase suivie d'une transformation isobare $e \rightarrow a$ pour amener l'agent thermodynamique au point de saturation. Un tel cycle est appelé *cycle de* ***Rankine***.

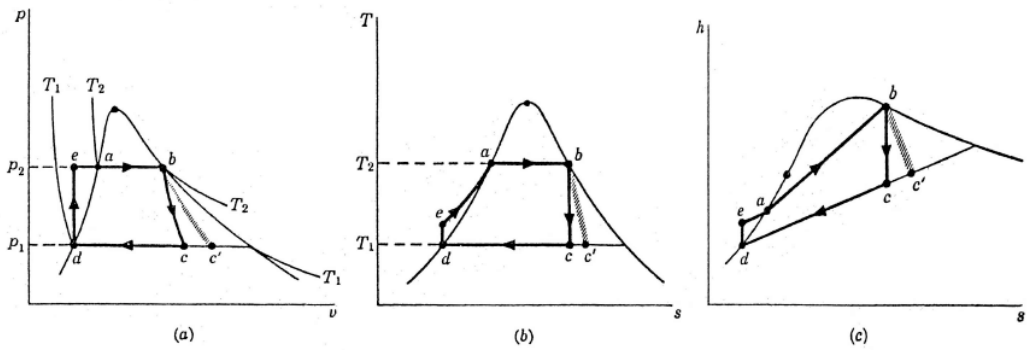


FIG. 9.29 – Cycle de Rankine, exprimé dans différents diagrammes : diagramme de Clapeyron (gauche), diagramme entropique (centre) et diagramme de Mollier (droite) - Figure extraite de [8]

1-2 Isentropic compression in a pump
2-3 Constant pressure heat addition in a boiler
3-4 Isentropic expansion in a turbine
4-1 Constant pressure heat rejection in a condenser

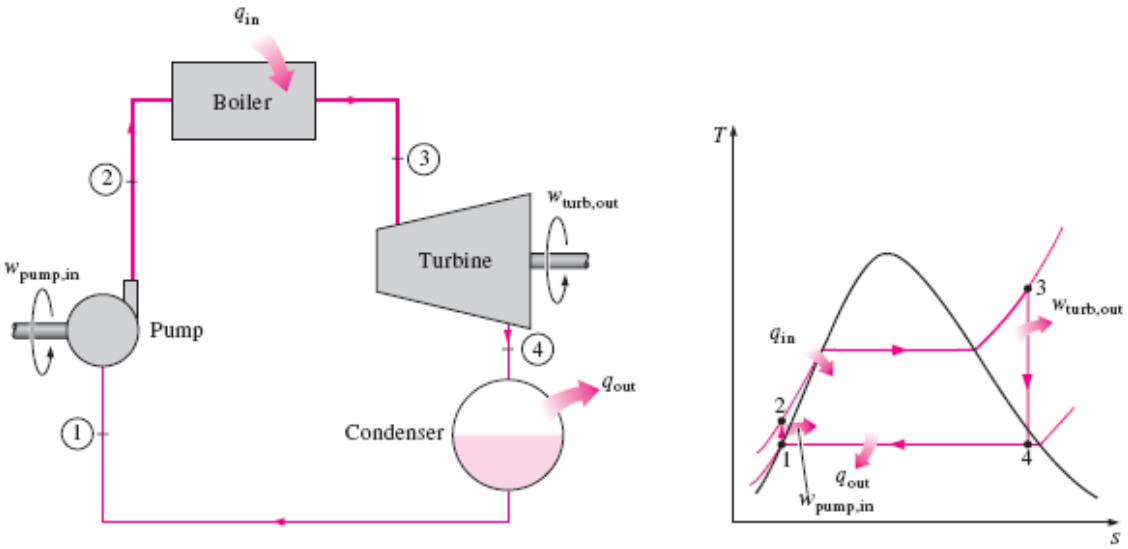


FIGURE 10–2

The simple ideal Rankine cycle.

VI. Potentiels Thermodynamiques

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

1. Définition et sens physique

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. Voilà pourquoi on veut une nouvelle fonction semblable à U ou S, possédant elle aussi une équation fondamentale en fonction des variables du système, mais dont l'entropie S est absente. Par contre, on aimerait remplacer cette variable extensive S par une variable intensive significative dans le cas présent, à savoir la température. Pour cela on utilise une transformation de Legendre : on part de l'énergie interne U(S,V,N) qu'on va transformer pour l'exprimer en fonction de la température. On appelle le résultat de cette tranformation l'énergie libre F dite de Helmoltz.

On part de $T = \frac{\partial U}{\partial S}$ et on pose

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

d'où

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

Vérifions alors ce que devient la seconde loi pour l'entropie totale du système s et du réservoir R :

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

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

$$S_{R+s} = S_R(U_R) + \frac{\partial S_R}{\partial U_R}(-U_s) + S_s(U_s)$$
$$= S_R(U_R) - \frac{U_s}{T} + S_s = S_R(U_R) - \frac{F}{T}$$

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. 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 Voilà aussi pourquoi on a ici choisi comme variable spécifique dans la transformation de Legendre la température T : cette température est ici bien définie par le réservoir et ne variera pas dans le cas considéré.

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

Commentaire absent du poly des élèves
F peut être interprété comme le travail disponible à température constante : $\delta W_{reversible} = -dF$. D'où l'idée de l'appeler énergie libre : c'est ce qui est libre pour être transformé en travail à température constante. voir Callen 158

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:

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

2. Annexe mathématique : 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) :

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

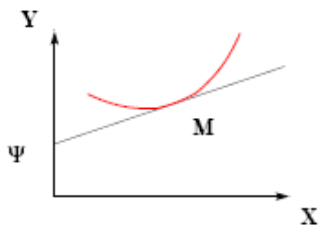


FIG. A.1 – Une transformation de Legendre remplace chaque point M par sa pente P et son ordonnée à l'origine Ψ

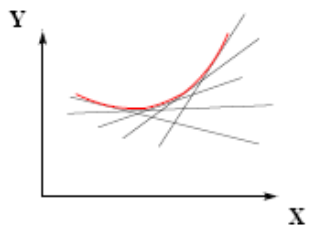


FIG. A.2 – Une transformation de Legendre revient à remplacer une courbe par la famille de ses tangentes

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.

B. L'enthalpie H

1. Définition et sens physique

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.

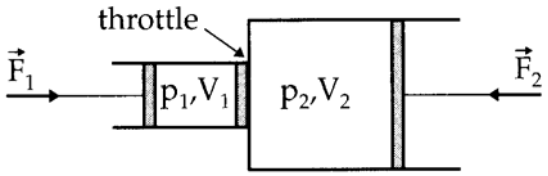
Commentaire absent du poly des élèves
Note : L'enthalpie correspond à la quantité de chaleur potentiellement disponible pour le système en contact avec un réservoir de pression : $\delta Q = dH$. Quand on ajoute de la chaleur dans un système à pression constante, cela apparaît comme une augmentation 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. Joule-Thomson voir Callen 161

2. Utilisation de l'enthalpie : détente de Joule-Thomson

On a déjà vu différentes détentes de gaz précédemment (détente de Joule, détente isotherme). 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 l'expansion 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.

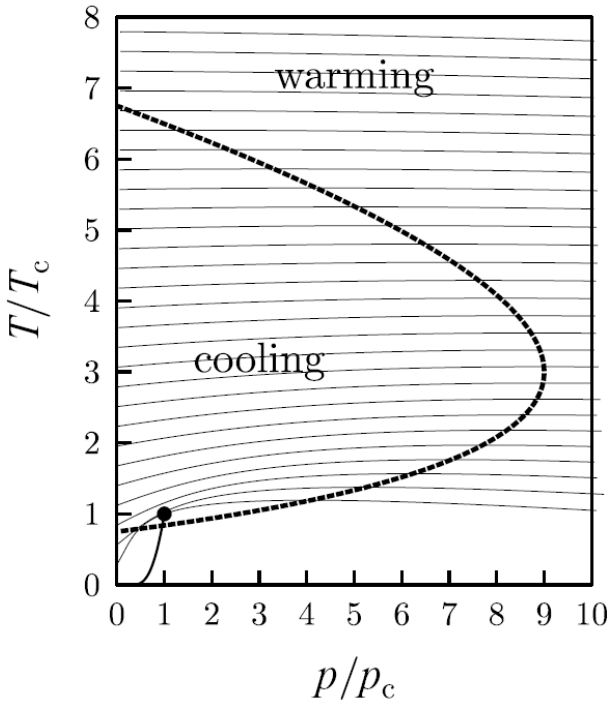
En général, μ_{JT} dépend de la température et ne devient positif qu'en dessous d'une température dite d'inversion définie par

$$\mu_{JT} = 0 \quad \Rightarrow \quad T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = 0 \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T}$$

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 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.



	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

Exercice : calcul du coef de Joule Thomson pour un gaz réel :

Callen p.165 Exemple 2 ou Greiner p.114
Ici il prend δ au lieu de μ_{JT} et pour van de Waals, il utilise Nb au lieu de b et Nb au lieu de V et b

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

$$pV=nRT-\frac{a}{V}+pb+\frac{ab}{V^2}$$

$$V=\frac{nRT}{p}-\frac{a}{pV}+b+\frac{ab}{pV^2}$$

On remplace à l'ordre zéro V par RT/p (en supp. b<<V et a négligeable)

$$pV=nRT-\frac{a}{V}+pb+\frac{ab}{V^2}$$

$$V=\frac{nRT}{p}-\frac{a}{nRT}+b+\frac{pab}{(nRT)^2}$$

$$\alpha_{JT}=\frac{1}{C_P}\left(T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P-V\right)=\frac{1}{C_P}\left(T\frac{nR}{p}+\frac{a}{nRT}-2\frac{pab}{(nRT)^2}-\frac{nRT}{p}+\frac{a}{nRT}-b-\frac{pab}{(nRT)^2}\right)$$

$$\alpha_{JT}=\frac{1}{C_P}\left(\frac{2a}{nRT}-3\frac{pab}{(nRT)^2}-b\right)$$

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 $\alpha_{JT}=0$

Valeurs théoriques résultant de ce modèle pas aberrantes :

For nitrogen, for instance, we have $a = 0.141\ \mathrm{m^6\ Pa\ mol^{-2}}$ and $b = 0.03913 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{m^3\ mol^{-1}}$. At room temperature and a pressure $p = 10^7$ Pa Equation (4.145) yields $\delta_{\mathrm{theo}} = 0.188°\mathrm{C}/10^5$ Pa, while the measured value is $\delta_{\mathrm{exp}} = 0.141°\mathrm{C}/10^5$ Pa.

On voit dans cet exo que la température d'inversion varie comme a qui mesure la force des interactions entre molécules.

3. 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) 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.

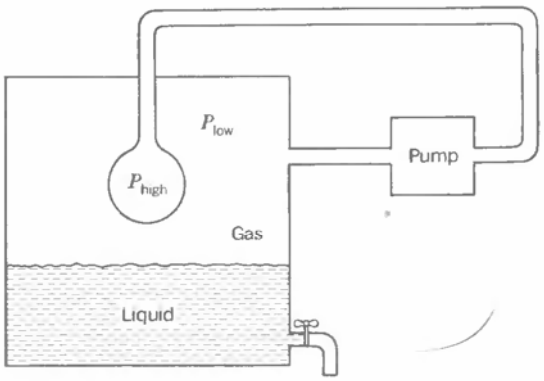


FIGURE 6.3
Schematic apparatus for liquefaction of a gas by throttling process. The pump maintains the pressure difference ($P_{high} - P_{low}$). The spherical termination of the high pressure pipe is a porous ceramic shell through which the gas expands in the throttling process.

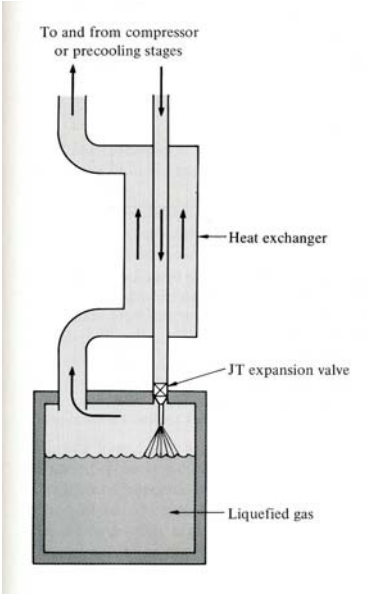
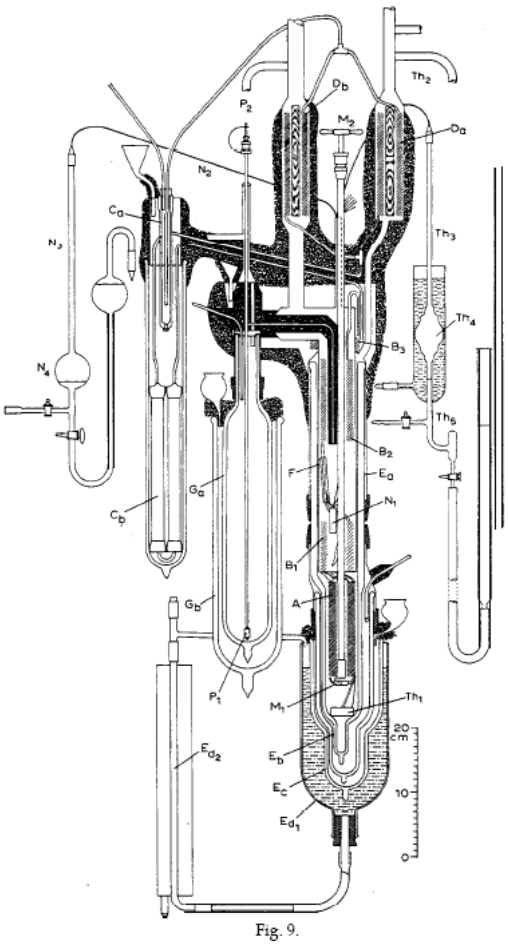


Figure 12.3 The Linde cycle. Gas is liquefied by combining Joule-Thomson expansion with a counterflow heat exchanger.

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).

C. 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 $-p = \dfrac{\partial F}{\partial V}$ 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:

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

Commentaire absent du poly des élèves
Application : réactions chimiques : voir plus loin pour les équilibres et voir aussi Callen p.167 Application : la bulle de savon : voir exposé et Diu

COMPLÉMENT 5.A

Équilibre d'une bulle de savon dans l'atmosphère

Nous examinons ici une bulle de savon, et cherchons son équilibre dans l'atmosphère — thermostat à la température T_0 et réservoir de volume à la pression p_0. Le degré hygrométrique de l'air ambiant est supposé suffisant pour que l'évaporation de la bulle (principale cause de son éclatement) soit négligeable pendant l'expérience. On néglige aussi les effets de la pesanteur.

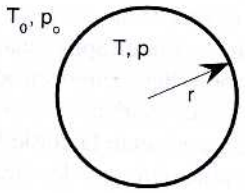


FIGURE 5A.1
Schéma d'une bulle en équilibre dans l'atmosphère.

Nous allons raisonner sur le système que constitue la bulle et l'air qu'elle renferme. Les *paramètres extérieurs*, qui resteront fixés tout au long de l'argument, regroupent évidemment T_0 et p_0, mais aussi la quantité d'eau qui forme la bulle (évaporation négligeable) et la quantité d'air qu'elle contient (aucune passage à travers ses parois). L'énergie interne du système peut être écrite comme la somme des énergies internes de la bulle et de l'air intérieur ; il en est de même pour l'entropie :

$$U = U_a + U_b\,, \qquad S = S_a + S_b\,. \tag{A.1}$$

Comme T_0 et p_0 restent fixées de l'extérieur, l'équilibre du système correspond au minimum de son *enthalpie libre externe* (§ 1, p. 185)

$$\overline{G}_0 \mathrel{\widehat{=}} \overline{U} - T_0\,S + p_0\,V \tag{A.2}$$

par rapport aux variables internes. Celles-ci sont les énergies U_a et U_b de l'air et de la bulle — que nous remplacerons par les entropies S_a et S_b —, ainsi que le volume de l'air enfermé et l'aire de la bulle.

L'accroissement infinitésimal $d\overline{U}$ de l'énergie interne se décompose en deux contributions, celle $d\overline{U}_a$ de l'air intérieur et celle $d\overline{U}_b$ de la bulle. La première s'exprime comme

$$d\overline{U}_a = T_a\,dS_a - p\,dV \tag{A.3}$$

(T_a désigne la température de l'air enfermé et p sa pression à l'intérieur de la bulle), et la seconde comme

$$d\overline{U}_b = T_b\,dS_b + \gamma\,d\Sigma \tag{A.4}$$

(Σ représente l'aire de la surface qui sépare la bulle liquide de l'air environnant et γ, positif, note le coefficient de tension superficielle de l'eau savonneuse dans l'air). La différentielle du potentiel $\overline{G}_0$ prend la forme

$$d\overline{G}_0 = (T_a - T_0)\, dS_a + (T_b - T_0)\, dS_b + (p_0 - p)\, dV + \gamma\, d\Sigma\,. \qquad \text{(A\_5)}$$

Mais, pour une bulle sphérique, *le volume intérieur V et l'aire Σ sont reliés* : si r désigne le rayon de la bulle [1] :

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \qquad \textit{et} \qquad \Sigma = 2 \times 4\pi r^2\,, \qquad \text{(A\_6)}$$

de sorte que

$$dV = 4\pi r^2\, dr\,, \qquad d\Sigma = 16\pi r\, dr\,. \qquad \text{(A\_7)}$$

Ceci se reflète dans la différentielle du potentiel :

$$d\overline{G}_0 = (T_a - T_0)\, dS_a + (T_b - T_0)\, dS_b + 4\pi r^2 (p_0 - p + \frac{4\gamma}{r})\, dr\,. \qquad \text{(A\_8)}$$

Il s'ensuit que, à l'équilibre (minimum de $\overline{G}_0$ par rapport aux trois variables internes indépendantes S_a, S_b et r),

$$T_a = T_0\,, \qquad T_b = T_0\,, \qquad \text{(A\_9)}$$

et

$$p = p_0 + \frac{4\gamma}{r}\,. \qquad \text{(A\_10)}$$

L'équilibre suppose donc, évidemment, une température uniforme dans le système, fixée par le thermostat extérieur. D'autre part la relation (A_10), associée à l'équation d'état du gaz, détermine le rayon d'équilibre de la bulle. Cette dernière relation, concernant les pressions, porte le nom de « *loi de Laplace* » [2]. Le coefficient γ étant positif, la pression p à l'intérieur de la bulle est supérieure à la pression p_0 imposée de l'extérieur. Ceci est compréhensible : la tension superficielle tend à réduire la surface de la bulle ; pour que celle-ci se maintienne en place, il est nécessaire que la pression intérieure excède la pression extérieure.

Reste pourtant un point à élucider. Dans le raisonnement précédent, nous avons supposé la bulle sphérique. Pourtant, cette forme n'est pas imposée de l'extérieur ; elle relève elle aussi de « variables internes » dont le système « choisit » la valeur, et doit donc se dégager de la minimisation du potentiel, compte tenu des contraintes extérieures. Cependant il s'agit ici d'une infinité de variables internes, en fait d'une continuité, c'est-à-dire d'une « fonction interne », en quelque sorte. Le potentiel $\overline{G}_0$ se présente comme une « fonctionnelle » de cette fonction associée à la forme de la bulle. Mais la méthode reste toujours la même dans son principe : il faut minimiser le potentiel $\overline{G}_0$. On sera donc amené à effectuer ce que l'on appelle une « dérivée fonctionnelle », pour rechercher

1. La surface de séparation entre l'eau savonneuse et l'air est double : l'une vers l'intérieur et l'autre vers l'extérieur. D'où le facteur 2 dans l'expression de Σ.
2. La condition (A_10) traduit l'équilibre mécanique de la bulle ; on peut donc aussi la démontrer par un raisonnement purement mécanique.

la fonction-forme qui annule cette dérivée. Le cas qui nous occupe s'avère en réalité assez simple. On peut en effet y utiliser le théorème suivant, que démontre formellement la dérivation fonctionnelle, mais qui est bien connu : « parmi tous les objets de même volume, c'est la sphère qui offre la surface la plus faible ».

Pour mieux comprendre le problème et sa solution, reprenons l'expression (A.5) de $d\overline{G}_0$, mais en y traitant cette fois le volume V et l'aire Σ comme des variables indépendantes. Cette expression implique que

$$\left.\frac{\partial \overline{G}_0}{\partial \Sigma}\right|_{S_a, S_b, V} = \gamma .$$

Comme le coefficient γ est *positif*, le potentiel $\overline{G}_0$ apparaît comme une *fonction croissante de* Σ. Par conséquent, pour un volume donné V, le minimum de $\overline{G}_0$ s'obtiendra pour Σ minimale, c'est-à-dire pour une bulle sphérique. Reste ensuite à choisir le volume de cette sphère — ou son rayon, ce qui revient au même — ; c'est l'objet du calcul qui a conduit à l'équation (A.10).

D. 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 $\mu = \dfrac{\partial F}{\partial N}$ 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:

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

E. 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

$$\Omega = U - TS - \mu N = -pV$$
$$d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$$

F. 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 :

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

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

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

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

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

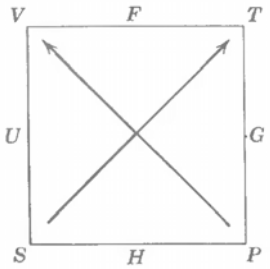
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\mu} \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu} \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial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

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.

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, 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.

(Applications : p.190 Callen et Greiner p.110 et Callen p.277)
On peut montrer que :

$$C_p = C_V + TV\frac{\alpha^2}{\kappa}$$

In this relation only quantities which are easy to determine appear.

VII. Transitions de phase

A. Conditions de stabilité

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 .

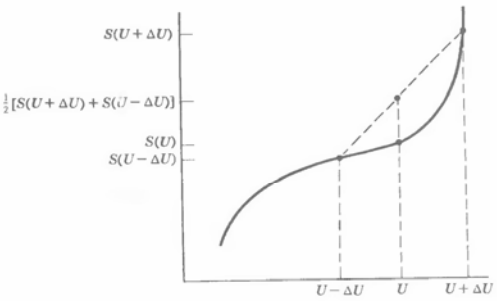
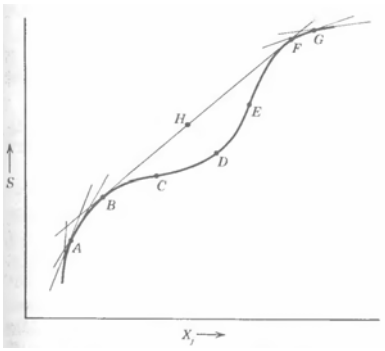


FIGURE 8.1
For a convex fundamental relation, as shown, the average entropy is increased by transfer of energy between two subsystems; such a system is unstable.

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.

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} \leq 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} \geq 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_{S,N} \leq 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_{P,N} \geq 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_{P,N} \leq 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{T,N} \leq 0$$

B. Le principe de LeChatelier-Braun

Ce principe 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.

Commentaire absent du poly des élèves
Exemple : un 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 :

$$dP_1^f \, dP_1^{r \text{ dû à } X2} \leq 0 \qquad \textit{principe de LeChatelier Braun}$$

C. Transitions du 1er ordre

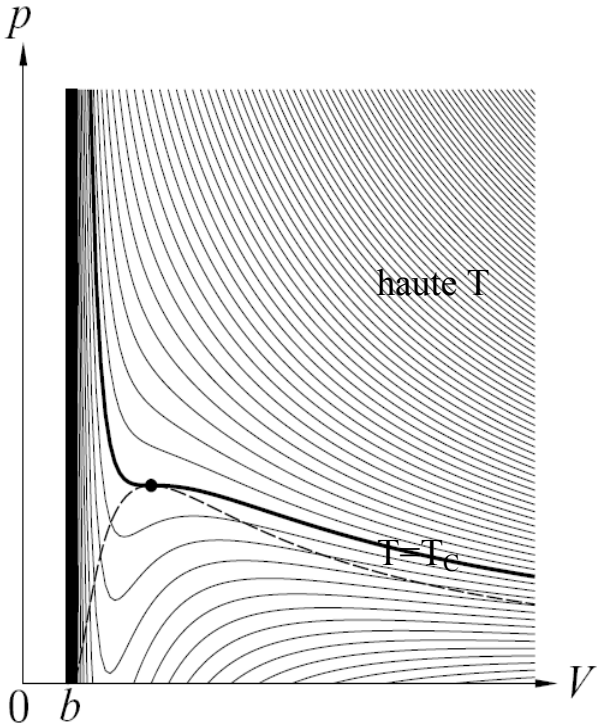
Lorsqu'il y a instabilité dans un système, c'est à dire qu'on se trouve dans des régions linéaires des diagrammes correspondant aux équations fondamentales, le système subit une transition de phase. Cette transition se traduit par de fortes fluctuations. Elle est dite du 1er ordre car le système va transiter entre deux régions séparées dans l'espace des configurations thermodynamiques. Si les états entre lesquels le système transite étaient contigus, on appellerait cela une transition du second ordre. Nous verrons plus loin dans la classification d'Ehrenfest qu'une transition de 1er ordre se traduit par une discontinuité de l'entropie, à l'inverse d'une transition de 2nd ordre.
Le bon potentiel thermodynamique à prendre en compte est celui de Gibbs, G, car il concerne le cas d'un système en contact avec un réservoir à la fois pour la température et la pression. Une transition de phase entre différents états 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). Il y a stabilité si le potentiel de Gibbs G(T,p,N) est minimum. Les transitions de phase du premier ordre ont lieu quand le potentiel de Gibbs présente des minimums multiples.

1. Un exemple : un gaz de van der Waals

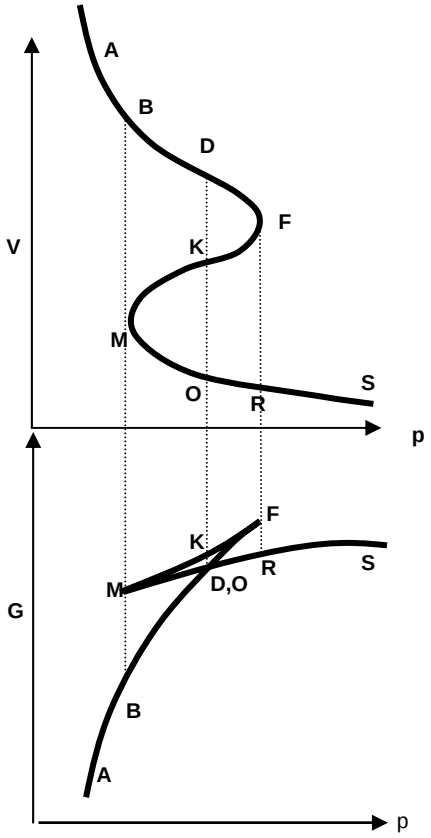
Une autre façon d'appréhender les transitions est de représenter les isothermes dans un diagramme p-V de Clapeyron. Prenons l'exemple d'un gaz de van der Waals :

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

Les isothermes sont représentées ci-contre (des hautes températures en haut vers les basses en bas).



Leur 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. 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 sous 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 sont possibles et il y aura transition de phase avec équilibre entre ces deux phases disjointes dans l'espace des configurations.



Examinons plus précisément la transition de phase en se concentrant cette fois sur le potentiel de Gibbs, pertinent quand on travaille à pression et température constantes fixées par un réservoir (par exemple de l'eau dans une casserolle : pression atmosphérique et température imposée par le gaz). 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

$$G = F + pV = f(T) - RT\ln(V-b) - \frac{a}{V} + pV$$

Le système veut minimiser G, et va donc aller de S à A en passant par D et non pas M ou F. Mais pour une même valeur minimum de G en D, il peut exister deux volumes possibles correspondant aux points D et O. En D, il y a donc cette même coexistence de phase entre gaz et liquide, alors qu'il y a seulement du gaz de D à A et du liquide de S à D.

Si on parvient à éviter toute fluctuation dans le liquide, on peut parcourir la ligne SM métastable, 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).

Commentaire absent du poly des élèves

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

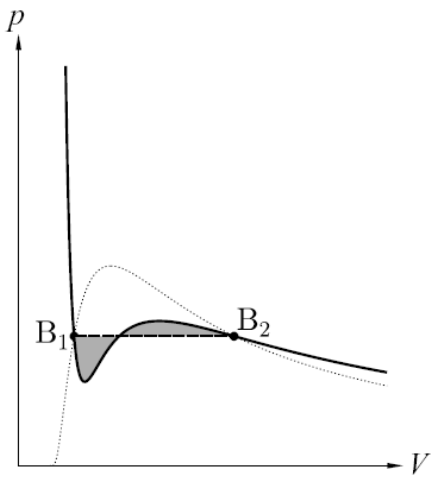
Construction de Maxwell : on peut alors proposer une construction géométrique qui permet de trouver où se trouvent les points B_1 et B_2 sur un diagramme de Clapeyron p,V. En effet, on peut exprimer $G(p(B_2))$ fonction de $G(p(B_1))$:

$$G(p_{B_2},T) = G(p_{B_1},T) + \int_{B_1}^{B_2} \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp$$

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 deux zones grisées sur la figure soient égales.



Commentaire absent du poly des élèves

Complément sur la surfusion

On peut faire un petit modèle pour étudier la surfusion en considérant une boule sphérique d'eau solide dans un liquide et en étudiant sa stabilité près de la transition de phase. On suppose que l'eau liquide est dans un volume sphérique de rayon R et la boule de rayon r. On veut écrire l'énergie libre typique : à température donnée, c'est plutôt F qu'on choisira comme potentiel thermodynamique. F est additive, et proportionnelle au volume concerné, donc on peut écrire :

$$F = F_{liq} + F_{sol} = \frac{4}{3}\pi r^3 f_{sol} + \frac{4}{3}\pi(R^3 - r^3) f_{liq} + 4\pi r^2 A$$

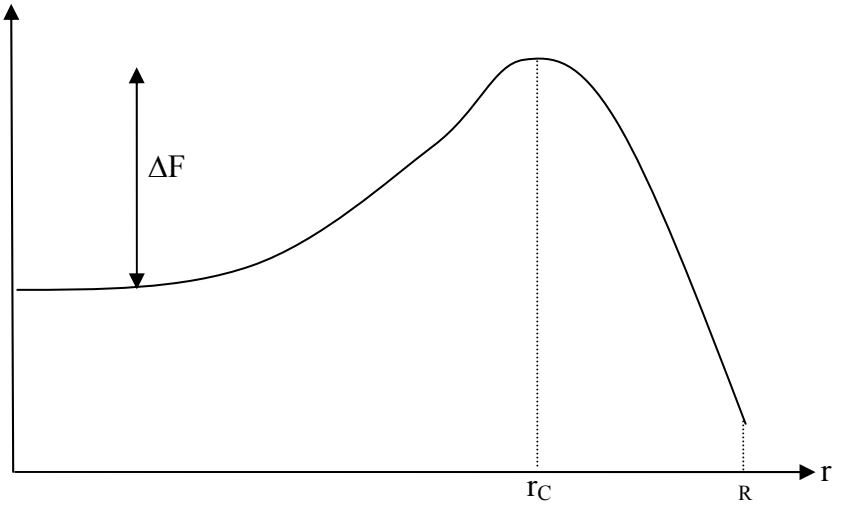
où le dernier terme traduit l'interface liquide/solide et l'énergie nécessaire pour décrire la modification des liaisons chimiques à la surface du solide.
On cherche à tracer F(r) pour comprendre où le système est stable.

$$\frac{dF}{dr} = 4\pi r^2 (f_{sol} - f_{liq}) + 8\pi r A$$

$$\frac{d^2F}{dr^2} = 8\pi r (f_{sol} - f_{liq}) + 8\pi A$$

On suppose que $f_{sol} < f_{liq}$ car l'énergie associée au liquide est plus élevée. La dérivée s'annule en r=0 et pour r_c tel que $r_c = -2A/(f_{sol} - f_{liq})$ et dans ce cas, la dérivée seconde vaut

: $8\pi r(f_{sol} - f_{liq}) + 8\pi A = -8\pi(f_{sol} - f_{liq})2A/(f_{sol} - f_{liq}) + 8\pi A = -8\pi A$ alors qu'elle est positive en r=0. D'où la forme de F :



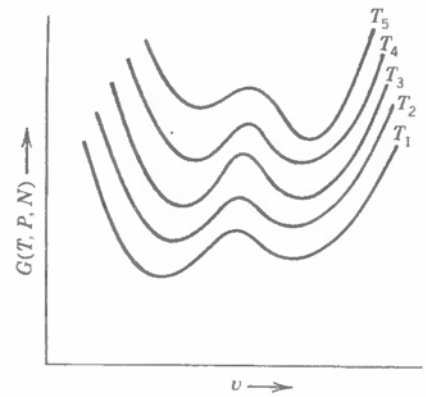
En r=R, tout le volume est solide et il est entièrement liquide en r=0, les deux situations étant stable. Cependant, il est plus stable en solide qu'en liquide.
Si on part d'un état complètement surfondu, en r=0, le système est liquide. Même si l'état solide est plus stable, il ne deviendra vraiment solide que si on fournit au moins ΔF énergie au système pour le faire passer la barrière. Cette énergie minimale à fournir vaut

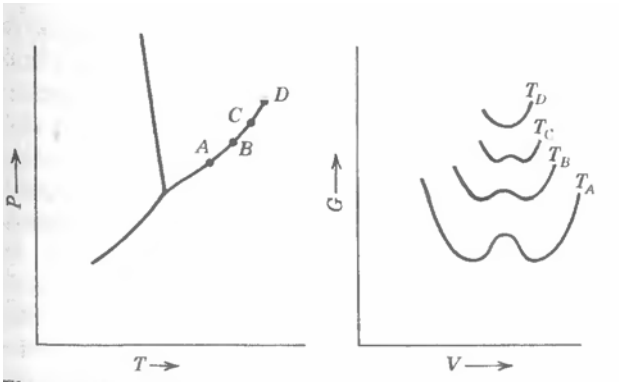
$$\Delta F = F(r = r_C) - F(r = 0) = \frac{4}{3}\pi r_c^{\,3} f_{sol} + \frac{4}{3}\pi(R^3 - r_c^{\,3}) f_{liq} + 4\pi r_c^{\,2} A - \frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{16\pi A^3}{3(f_{liq} - f_{sol})}$$

Si on ne fournit pas suffisament d'énergie, alors pour $r<r_C$, les boules solides ne sont pas stables et fondent au profit du liquide, évoluant vers r = 0.

2. La transition de phase et le potentiel de Gibbs

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.

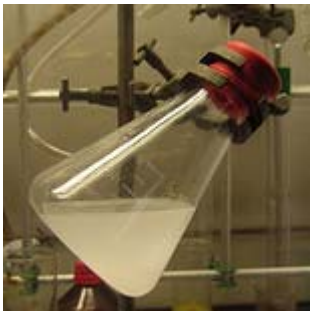




Lorsqu'on se déplace sur la ligne de transition entre deux phases, les deux phases sont équivalentes du point de vue thermodynamique, c'est-à-dire que les deux minimums ont la

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.

D. 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).

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. 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

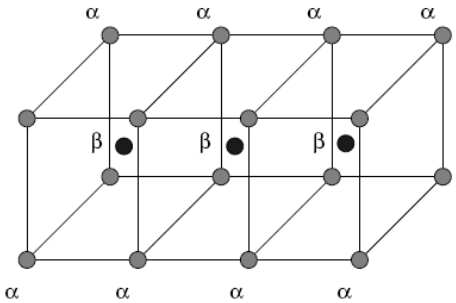


FIG. 7.26 – L'alliage Cu-Zn tend à former un système ordonné à basse température : tous les atomes de cuivre occupent les sites α, tandis que les atomes de zinc occupent les sites β. A haute température, les deux types d'atomes se répartisent indifféremment sur les sites α et β. En augmentant la température, 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 :

$$G(T,M) = A_0(T) + \alpha(T)M^2 + \frac{1}{2}\beta(T)M^4 + ...$$

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

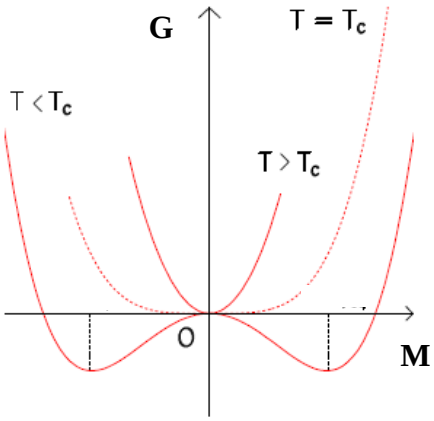
$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial M^2}\right)_T (M = \sqrt{-\alpha/\beta}) = 2\alpha + 6\beta M^2 = -4\alpha > 0$$

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 :

$$si \quad T < T_C \quad G = A_0(T) - \frac{a^2}{2\beta_c}(T - T_C)^2$$

$$si \quad T > T_C \quad G = A_0(T)$$

$$si \quad T < T_C \quad S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) = -\frac{dA_0(T)}{dT} + \frac{a^2}{\beta_c}(T - T_C)$$

$$si \quad T > T_C \quad S = -\frac{dA_0(T)}{dT}$$

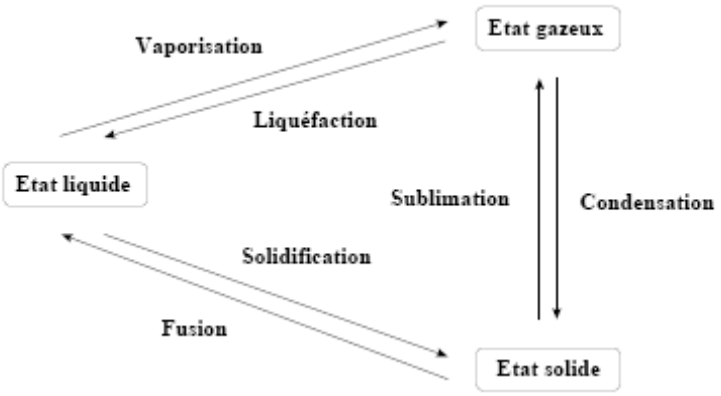
$$si \quad T < T_C \quad C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -T\frac{d^2 A_0(T)}{dT^2} + T\frac{a^2}{\beta_c}$$

$$si \quad T > T_C \quad C_p = -T\frac{d^2 A_0(T)}{dT^2}$$

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). 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. Pour corriger cette théorie de Landau, il faut faire appel à des techniques de groupe de renormalisation que nous ne traiterons pas. La théorie de Landau a cependant le mérite de montrer simplement et qualitativement les comportements typiques près de T_C.

VIII. Etats et équilibres d'un corps pur

Un corps pur existe sous trois phases : solide, liquide et gaz. 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.

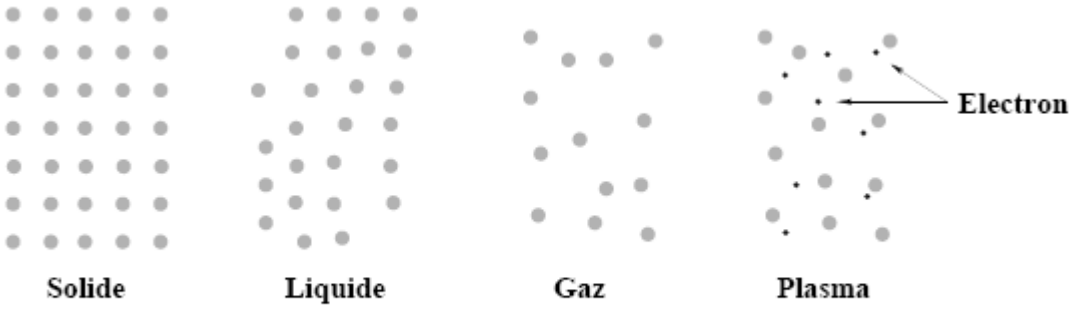


FIG. 7.5 – Les quatre principaux états physiques de la matière

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.

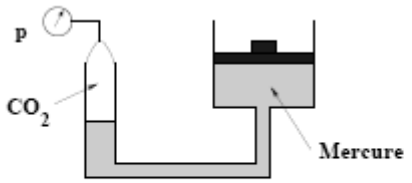


FIG. 7.1 – Principe expérimental de l'expérience d'Andrews. L'ensemble baigne dans un thermostat qui permet de fixer la température T du gaz

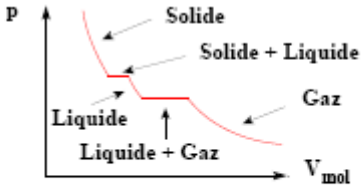


FIG. 7.2 – Courbe schématique représentant l'évolution de la pression et du volume molaire du CO_2

Nous n'étudions plus ici l'origine d'une transition de phase, mais plus spécifiquement l'état du corps pendant qu'il subit cette transition. Nous étudions pour l'instant le cas d'un seul corps pur, qu'on dit alors en équilibre monophasé.

A. équilibres d'un corps pur sous plusieurs phases

1. Les différents équilibres possibles

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. En effet, lors d'une telle 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 :

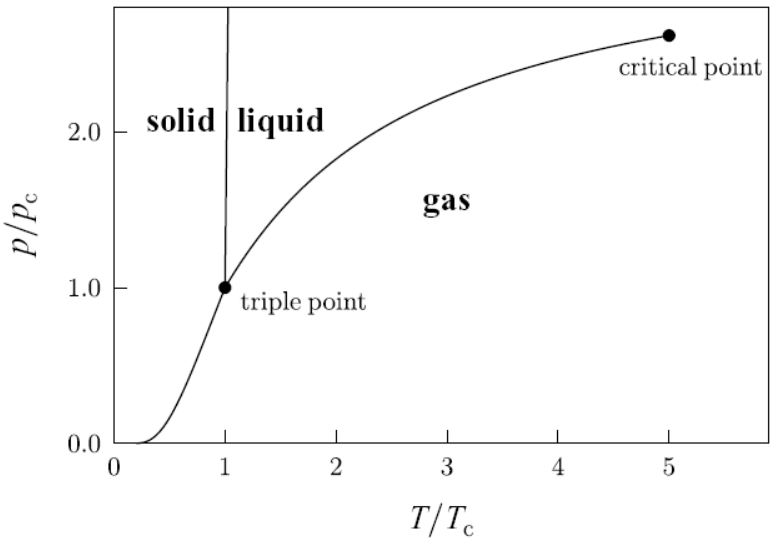
$$dU = 0 = TdS - pdV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = 0 + 0 + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 = (\mu_1 - \mu_2)dN_1$$

$$\mu_1(T,p) = \mu_2(T,p)$$

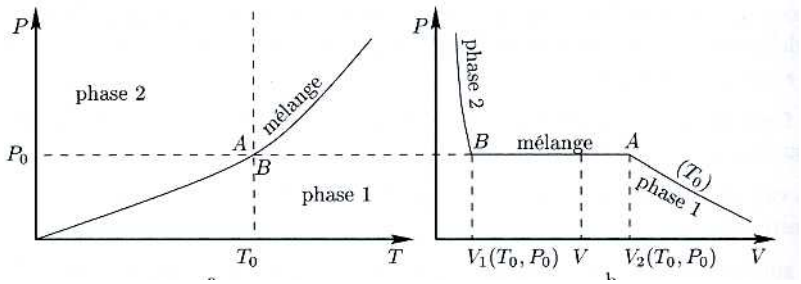
On peut généraliser ce résultat au cas où trois phases coexistent :

$$\mu_1(T,p) = \mu_2(T,p) = \mu_3(T,p)$$

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 :



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 complexe :

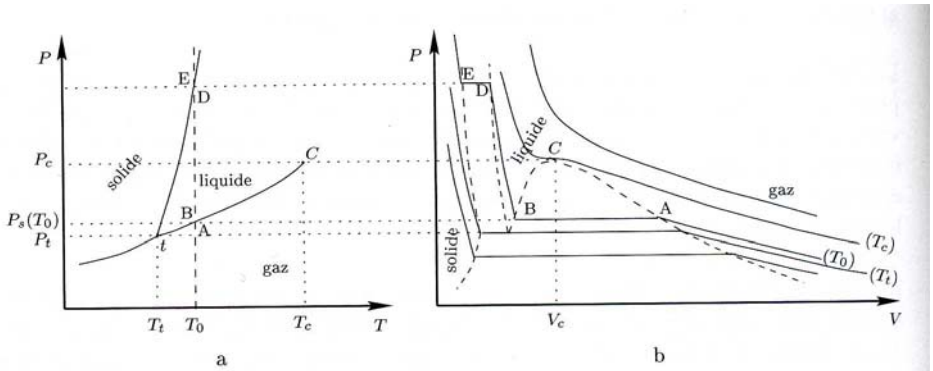


FIGURE 7.3: Correspondance entre le plan de Clapeyron et le plan (T, P)

Les trois phases coexistent à un point unique, appelé point triple dont quelques valeurs sont rappelées ici :

	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

Quelques points critiques et points triples

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 :

On peut aussi les représenter en trois dimensions pour avoir à la fois le diagramme p,V et p,T :

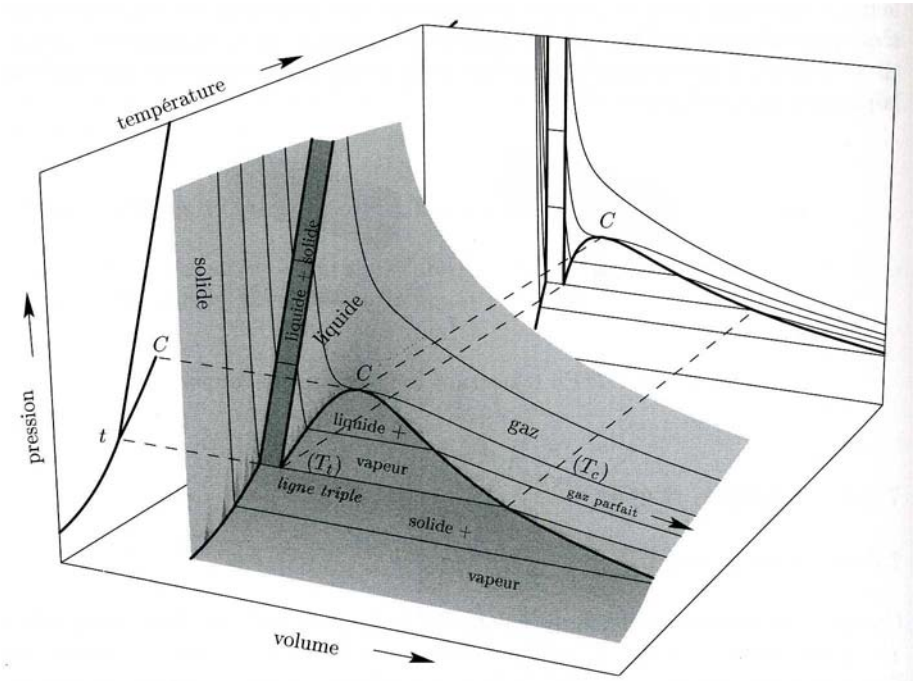
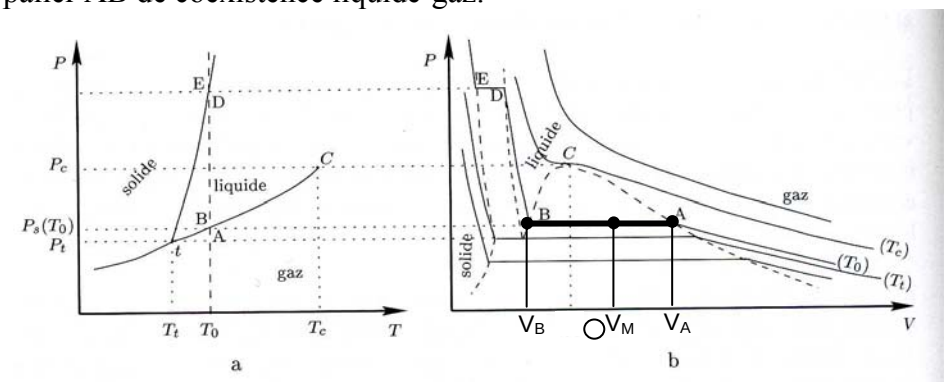


FIGURE 7.8: Surface d'état, cas général

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 :

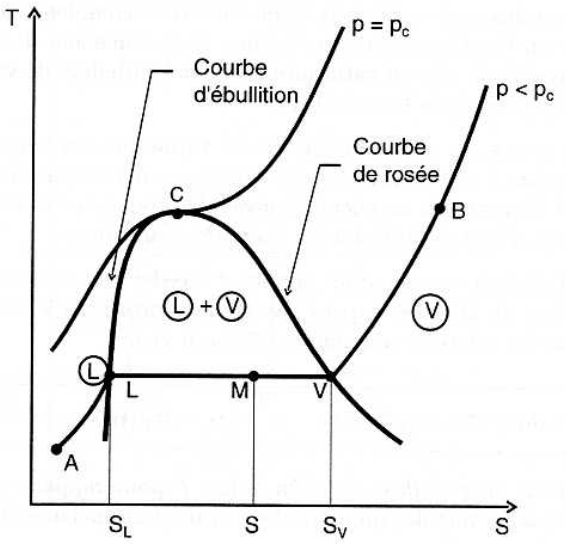
$$x_{gaz} = \frac{v - v_{liq}}{v_{gaz} - v_{liq}} = \frac{MB}{AB}$$

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

$$x_{gaz} = \frac{s - s_{liq}}{s_{gaz} - s_{liq}} = \frac{LM}{LV}$$



Exercice : Mélange eau-glace (Gonczi)

Dans un récipient thermiquement isolé contenant une masse M_l d'eau à la température $T_l \geq T_0 = 0°\mathrm{C}$ (et sous la pression atmosphérique), on place un bloc de glace de masse M_g à la température initiale $T_g \leq T_0$. Suivant les conditions initiales, le système évolue vers l'un des trois états suivants à la température T_f : soit on a du liquide pur si $T_f > T_0$, soit de la glace pure si $T_f < T_0$, soit un équilibre entre les deux phases si $T_f = T_0$.

On appelle L la chaleur latente massique de fusion de la glace, C_l et C_g les capacités thermiques massiques du liquide et de la glace (supposées indépendantes de la température).

1. Expliquer qualitativement dans quels cas on obtient chacun des trois états finals possibles.

2. La transformation est-elle réversible ? Donner sans calculs le signe de la variation de l'entropie du système.

3. Déterminer les conditions initiales conduisant aux trois cas ; donner l'expression des températures finales et des variations d'entropie correspondantes. Contrôler dans chaque cas le signe de la variation d'entropie (on utilisera le fait que $\forall x > 0$, $\ln x \geq 1 - 1/x$).

4. Application numérique : $M_l = 1$ kg, $M_g = 500$ g, $T_l = 20°\mathrm{C}$, $T_g = 0°\mathrm{C}$, $C_l = 4,2\ \mathrm{kJ.kg^{-1}.K^{-1}}$ et $L = 336\ \mathrm{kJ.kg^{-1}}$.

Solution :

1. Si la masse initiale d'eau liquide est importante ou si elle est suffisamment chaude, la glace fond entièrement et $T_0 < T_f < T_l$. Si, au contraire, la masse de glace est importante et froide, l'eau liquide gèle entièrement et $T_g < T_f < T_0$. Dans un cas intermédiaire, on obtient un équilibre eau-glace à $T_0 = 0°\mathrm{C} = T_f$.

2. Les températures des deux composantes initiales du système étant différentes, l'ensemble n'est pas à l'équilibre au moment du contact. On est donc en présence d'une transformation irréversible. L'ensemble étant thermiquement isolé, son entropie augmente (Second Principe, table 3.1 page 55).

3. Les transferts thermiques et la variation d'entropie de la glace et de l'eau liquide sont donnés par les relations 5.33 et 5.34 page 103 (transformations réversibles ou non). De plus, la transformation se produisant à pression extérieure constante (pression atmosphérique), les transferts thermiques entre liquide et glace sont égaux aux variations d'enthalpie (section 6.2 page 136). L'ensemble étant thermiquement isolé, la variation totale d'enthalpie est nulle. Examinons les trois cas possibles.

• Dans l'état final on n'a que de l'eau liquide ($T_f \geq T_0$). La transformation peut se décomposer en quatre étapes (fictives) dont l'ensemble a même état initial et même état final que la transformation réelle :

– augmentation de la température de la glace de T_g à $T_0 = 0°\mathrm{C}$: variation d'enthalpie $M_g C_g (T_0 - T_g)$, variation d'entropie $M_g C_g \ln \dfrac{T_0}{T_g} > 0$

– fusion complète de la glace à T_0 : variation d'enthalpie $M_g L$ (définition de la chaleur latente, relations 7.6 et 7.7 page 158), variation d'entropie $M_g \dfrac{L}{T_0} > 0$

– augmentation de T_0 à T_f de la température du liquide formé : variation d'enthalpie $M_g C_l (T_f - T_0)$, variation d'entropie $M_g C_l \ln \dfrac{T_f}{T_0} > 0$

– refroidissement du liquide initial de T_l à T_f : variation d'enthalpie $M_l C_l (T_f - T_l)$, variation d'entropie $M_l C_l \ln \dfrac{T_f}{T_l} < 0$.

Comme la variation totale d'enthalpie est nulle

$$\Delta H = M_g C_g (T_0 - T_g) + M_g L + M_g C_l (T_f - T_0) + M_l C_l (T_f - T_l) = 0$$

Ceci donne l'expression de la température finale

$$T_f = \frac{M_l C_l T_l + M_g C_l T_0 - M_g L + M_g C_g (T_g - T_0)}{C_l (M_l + M_g)}$$

La condition $T_f \geq T_0$ est satisfaite si M_g, M_l, T_g et T_l sont tels que $\frac{M_l}{M_g} \geq \frac{C_g(T_0 - T_g) + L}{C_l(T_l - T_0)}$.

La variation totale d'entropie est $\Delta S = M_g C_g \ln \frac{T_0}{T_g} + M_g \frac{L}{T_0} + M_g C_l \ln \frac{T_f}{T_0} + M_l C_l \ln \frac{T_f}{T_l}$. On peut vérifier que $\Delta S > 0$. En effet, comme $\ln x > 1 - 1/x$ (si $x \neq 1$),
$\Delta S > M_g C_g (1 - \frac{T_g}{T_0}) + M_g \frac{L}{T_0} + M_g C_l (1 - \frac{T_0}{T_f}) + M_l C_l (1 - \frac{T_l}{T_f})$ et puisque $T_0 \leq T_f$,
$\Delta S > \frac{1}{T_f}[M_g C_g (T_0 - T_g) + M_g L + M_g C_l (T_f - T_0) + M_l C_l (T_f - T_l)] = \frac{\Delta H}{T_f} = 0$.

• Dans l'état final on n'a que de la glace ($T_f \leq T_0$). Cette fois il faut remonter la température de la glace de T_g à T_f, abaisser la température du liquide de T_l à T_0, geler ce liquide à T_0 et abaisser la température de la glace ainsi formée de T_0 à T_f. La variation totale d'enthalpie est $\Delta H = M_g C_g (T_f - T_g) + M_l C_l (T_0 - T_l) - M_l L + M_l C_g (T_f - T_0) = 0$.

La température finale est $T_f = \frac{M_g C_g T_g + M_l C_g T_0 + M_l L + M_l C_l (T_l - T_0)}{C_g (M_l + M_g)}$ et la condition $T_f \leq T_0$ donne $\frac{M_l}{M_g} \leq \frac{C_g(T_0 - T_g)}{C_l(T_l - T_0) + L}$.

La variation totale d'entropie est $\Delta S = M_g C_g \ln \frac{T_f}{T_g} + M_l C_l \ln \frac{T_0}{T_l} - M_l \frac{L}{T_0} + M_l C_g \ln \frac{T_f}{T_0}$. Comme dans le cas précédent (avec $T_0 \geq T_f$) on a

$$\begin{aligned}
\Delta S &\geq M_g C_g (1 - \frac{T_g}{T_f}) + M_l C_l (1 - \frac{T_l}{T_0}) - M_l \frac{L}{T_0} + M_l C_g (1 - \frac{T_0}{T_f}) \\
&= \frac{1}{T_0}[M_l C_l (T_0 - T_l) - M_l L] + \frac{1}{T_f}[M_g C_g (T_f - T_g) + M_l C_g (T_f - T_0)] \\
&= \frac{1}{T_0}[M_l C_l (T_0 - T_l) - M_l L)] + \frac{1}{T_f}[\Delta H + M_l L + M_l C_l (T_l - T_0)] \\
&\geq \frac{1}{T_0}[M_l C_l (T_0 - T_l) - M_l L + \Delta H + M_l L + M_l C_l (T_l - T_0)] = \frac{\Delta H}{T_0} = 0
\end{aligned}$$

• Dans l'état final on a un équilibre eau-glace ($T_f = T_0 = 0°C$). Soit ΔM_l la variation de la masse de liquide. Deux cas sont possibles :

– La masse finale de glace est inférieure à la masse initiale, la masse de liquide a augmenté, $0 \leq \Delta M_l \leq M_g$. La variation d'enthalpie liée à la fusion de la glace est $L \Delta M_l \geq 0$.

– La masse finale de glace est supérieure à la masse initiale, la masse de liquide a diminué, $\Delta M_l \leq 0$ et $0 \leq -\Delta M_l \leq M_l$. La variation d'enthalpie liée à la solidification du liquide est $-L(-\Delta M_l) = L \Delta M_l \leq 0$.

Dans les deux cas la variation totale d'enthalpie est $M_g C_g (T_0 - T_g) + M_l C_l (T_0 - T_l) + L \Delta M_l = 0$ ce qui donne $\Delta M_l = \frac{M_g C_g (T_g - T_0) + M_l C_l (T_l - T_0)}{L}$.

Le cas où $0 \leq \Delta M_l \leq M_g$ se produit si $\frac{C_g(T_0 - T_g)}{C_l(T_l - T_0)} \leq \frac{M_l}{M_g} \leq \frac{C_g(T_0 - T_g) + L}{C_l(T_l - T_0)}$.

Le cas où $0 \leq -\Delta M_l \leq M_l$ se produit si $\frac{C_g(T_0 - T_g)}{C_l(T_l - T_0) + L} \leq \frac{M_l}{M_g} \leq \frac{C_g(T_0 - T_g)}{C_l(T_l - T_0)}$.

Dans les deux cas la masse finale de liquide est $M_l + \Delta M_l$ et la masse finale de glace est $M_g - \Delta M_l$. Les deux domaines de valeurs de M_l/M_g se raccordent en $\frac{C_g(T_0 - T_g)}{C_l(T_l - T_0)}$ quand $\Delta M_l = 0$ c'est-à-dire quand les masses de liquide et de glace restent inchangées (les transferts thermiques ne servant

qu'à égaliser les températures sans transition de phase). On vérifie aussi qu'on obtient le raccord avec les cas $T_f \geq T_0$ et $T_f \leq T_0$.

La variation totale d'entropie est

$$\begin{aligned}\Delta S &= M_g C_g \ln\frac{T_0}{T_g} + M_l C_l \ln\frac{T_0}{T_l} + \Delta M_l \frac{L}{T_0} \\ &= M_g C_g \ln\frac{T_0}{T_g} + M_l C_l \ln\frac{T_0}{T_l} + M_g C_g(\frac{T_g}{T_0} - 1) + M_l C_l(\frac{T_l}{T_0} - 1) \\ &= M_g C_g \left[\ln\frac{T_0}{T_g} - (1 - \frac{T_g}{T_0})\right] + M_l C_l \left[\ln\frac{T_0}{T_l} - (1 - \frac{T_l}{T_0})\right]\end{aligned}$$

Comme $\ln x \geq 1 - 1/x$ les deux termes entre crochets dans l'expression de ΔS sont positifs (ou nuls) et donc $\Delta S \geq 0$.

4. $\frac{C_g(T_0 - T_g)}{C_l(T_l - T_0) + L} = 0$, $\frac{C_g(T_0 - T_g)}{C_l(T_l - T_0)} = 0 < \frac{M_l}{M_g} = 2 < \frac{C_g(T_0 - T_g) + L}{C_l(T_l - T_0)} = \frac{336}{4,2 \times 20} = \frac{336}{84} = 4.$
L'état final est donc le troisième étudié : température finale $T_f = 0°C$, masse de glace fondue $\Delta M_l = \frac{4,2 \times 1 \times 20}{336} = \frac{84}{336} = 0,25$ kg. La masse finale de glace est 250 g et la masse finale d'eau liquide est 1,250 kg.

Exercice : la cocotte minute (Gonczi)

EXERCICE 7.2 Autocuiseur

Dans tout l'exercice on assimilera la vapeur d'eau et l'air à des gaz parfaits.

Un autocuiseur est un récipient destiné à porter de l'eau liquide à une température supérieure à sa température habituelle d'ébullition (100°C) afin de réduire le temps de cuisson des aliments.

Initialement, l'autocuiseur (de volume $V_t = 10$ l) contient de l'air sec à la température $T_0 = 20°C$ et sous la pression atmosphérique ($P_0 = 10^5$ Pa). On y verse une masse $M = 100$ g d'eau à la même température et on le ferme.

1. Sachant que la pression de vapeur saturante de l'eau à T_0 est $P_s(T_0) = 0,024$ atm, montrer que si la masse M d'eau était entièrement vaporisée dans l'état $(P_s(T_0), T_0)$, la vapeur occuperait un volume très supérieur à V_t. En déduire une très bonne approximation du volume d'eau évaporée dans le récipient ainsi que le volume V occupé par le mélange air-vapeur d'eau. Indiquer l'emplacement, dans le plan de Clapeyron, du point représentatif de l'état de la masse M d'eau.

2. Le couvercle de l'autocuiseur est percé d'un orifice de section $s = 2$ mm^2 muni d'une soupape constituée d'une masse $m = 40$ g. Quand la pression dans le récipient est insuffisante, la masse m bouche l'orifice ; quand elle est suffisante, la masse m se soulève et dégage l'orifice. On chauffe l'ensemble. Comment est représentée la transformation dans le plan de Clapeyron ? Quelle est la pression du mélange air-vapeur d'eau au moment de l'ouverture de la soupape ? Quelle est la pression partielle de l'air ? L'eau liquide est-elle en ébullition ?

3. Entre 80°C et 150°C la pression de vapeur saturante de l'eau à la température θ est approximativement donnée par la loi empirique $P_s(\theta) = (\theta/100)^4$ où P_s est en atmosphères et θ en °C. Etablir l'équation vérifiée par θ à l'ouverture de la soupape ; trouver une solution approchée de cette équation en essayant des valeurs entre 110°C et 120°C. Quelle masse d'eau s'est évaporée ? Que se passe-t-il si l'on retire la masse m ? Que se passe-t-il si, la soupape étant en place, on continue à chauffer l'ensemble ? Que se passe-t-il si alors on arrête de chauffer (soupape en place), le récipient n'étant pas thermiquement isolé ?

4. Si l'on n'avait pas mis d'eau au départ, à quelle température la soupape se serait-elle ouverte ?

Solution :

1. Si $\mu = 18$ g est la masse molaire de l'eau, le nombre de moles placées dans le récipient est M/μ et le volume occupé en cas de vaporisation complète à la température T_0 sous la pression $P_s(T_0)$ serait $V_0 = \frac{nRT_0}{P_s(T_0)} = \frac{100}{18}\frac{8,32 \times 293}{0,024.10^5} = \frac{8,32 \times 2,93}{1,8 \times 2,4} = 5,6 \text{ m}^3 = 5600 \text{ l} \gg V_t = 10$ l : pour que l'eau soit entièrement vaporisée il faudrait que le récipient ait un volume de 5600 l. La masse de vapeur qui occuperait seule le volume V_t dans les mêmes conditions est $M\frac{V_t}{V_0} = M\frac{10}{5600} = \frac{M}{560}$ qui occuperait, sous forme liquide, un volume $\frac{v}{560}$ où v est le volume initial de l'eau liquide ($v = 0,1$ l pour $M = 100$ g). On peut donc négliger le volume de liquide évaporé et dire que le volume de liquide est $v = 0,1$ l. Le volume occupé par le mélange air-vapeur d'eau est donc $V = V_t - v = 9,9$ l.

Le point représentatif de l'état de l'eau se trouve sur le palier de vaporisation de l'isotherme $T_0 = 20°$C. Son ordonnée est $P_s(T_0) = 2,4.10^{-2}$ atm et son abscisse $V = 9,9$ l.

2. La transformation se fait à volume constant V_t. Elle est représentée, à partir de l'état initial précédent, par un segment vertical dans le sens d'une augmentation de la température donc de la pression.

Quand la masse m se soulève (température T) il y a équilibre entre la pression exercée par le milieu extérieur (atmosphère et masse m) et la pression intérieure (air et vapeur d'eau) : $P_0 + \frac{mg}{s} = P_{\text{air}}(T) + P_s(T)$. Or, le volume étant constant, $\frac{P_{\text{air}}(T)}{P_{\text{air}}(T_0)} = \frac{P_{\text{air}}(T)}{P_0} = \frac{T}{T_0}$. La pression partielle de l'air est donc $P_{\text{air}}(T) = P_0\frac{T}{T_0}$. On a alors

$$P_0 + \frac{mg}{s} = P_0\frac{T}{T_0} + P_s(T)$$

La pression exercée par la masse m est $\frac{mg}{s} = \frac{4.10^{-2} \times 9,81}{2.10^{-6}} \simeq 2.10^5$ Pa $= 2$ atm. A l'ouverture de la soupape, la pression intérieure est donc de 3 atm. A cause de la présence de l'air dans le récipient, la pression totale est supérieure à la pression de vapeur saturante : l'eau ne bout pas (section 7.6.2 page 164).

3. En exprimant toutes les pressions en atmosphères, l'équation précédente s'écrit avec les valeurs numériques : $1 + 2 = 1 \times \frac{\theta + 273}{293} + \left(\frac{\theta}{100}\right)^4$ ou $\left(\frac{\theta}{100}\right)^4 + \frac{\theta + 273}{293} = 3$. Pour $\theta = 110$ le premier membre de cette équation vaut 2,77, pour $\theta = 120$, il vaut 3,41, pour $\theta = 115$ il vaut 3,07 et pour $\theta = 113$ il vaut 2,95. On peut donc prendre pour solution $\theta = 114°$C soit $T = 387$ K. Pour porter le liquide à une température supérieure à T il suffit d'augmenter la masse de la soupape. Le nombre de moles de vapeur d'eau est donné par $n = \frac{P_s(T)V}{RT} = \frac{(1,14)^4 \times 10^5 \times 9,9.10^{-3}}{8,32 \times 387} = \frac{(1,14)^4 \times 9,9}{8,32 \times 3,87} = 0,52$ mole soit une masse de $0,52 \times 18 = 9,3$ g (cette masse correspond à une diminution du volume d'eau liquide de 9,3 cm^3 très inférieure au volume V que l'on peut encore considérer comme constant).

Si l'on retire la soupape, la pression chute brutalement jusqu'à la pression atmosphérique qui est inférieure à la pression de vapeur saturante à la température $T = 114°$C : l'eau bout tant que sa température est supérieure à 100°C.

Si, la soupape étant en place, on continue à chauffer, du gaz (air et vapeur d'eau) s'échappe afin que la pression intérieure reste égale à la pression extérieure (atmosphère et soupape). La température reste constante, le gain thermique ne servant qu'à vaporiser du liquide. Si ensuite on arrête de chauffer, la température diminue, la pression aussi et la soupape se referme ; la pression partielle de vapeur d'eau diminue par retour à l'état liquide (gouttes sur les parois intérieures du récipient) et la pression de l'air diminue par simple diminution de température. Lorsque l'ensemble revient à la température initiale T_0, la pression intérieure est inférieure à la pression atmosphérique car une partie du gaz s'est échappée : il faut ménager une entrée d'air pour pouvoir retirer le couvercle.

4. La pression $P = 3$ atm est atteinte pour une température T telle que $\frac{T}{T_0} = \frac{P}{P_0} = 3$ soit $T = 3T_0 = 3 \times 293 = 879$ K$=606°$C.

Exercice : détente Joule-Kelvin d'un fréon dans un frigo (Olivier et Gié)

– Dans une machine frigorifique, un fréon [27] subit une détente de Joule-Kelvin de l'état (A) à l'état (B) ; x désignant le titre en vapeur,

on donne T_A= 303 K, $p_A = \Pi(T_A)$= 7,5 bars, $x_A = 0$ et T_B= 263 K, $p_B = \Pi(T_B)$= 2,2 bars, l'enthalpie de vaporisation à T= 263 K notée l_{263}= 159 kJ.kg^{-1} et la capacité thermique massique du fréon liquide $c = 0,96$ kJ.kg^{-1}.K^{-1} supposée indépendante de la température.

Nous cherchons à calculer le titre massique en vapeur x_B dans l'état final et la variation d'entropie massique du fluide Δs_{AB}.

– Représentons les états A et B dans un diagramme de Clapeyron sur la figure 9 ; l'évolution réelle AB ne peut pas être figurée sur ce diagramme car les états intermédiaires ne sont pas des états d'équilibre et sont inconnus puisque l'évolution n'est pas quasi-statique.

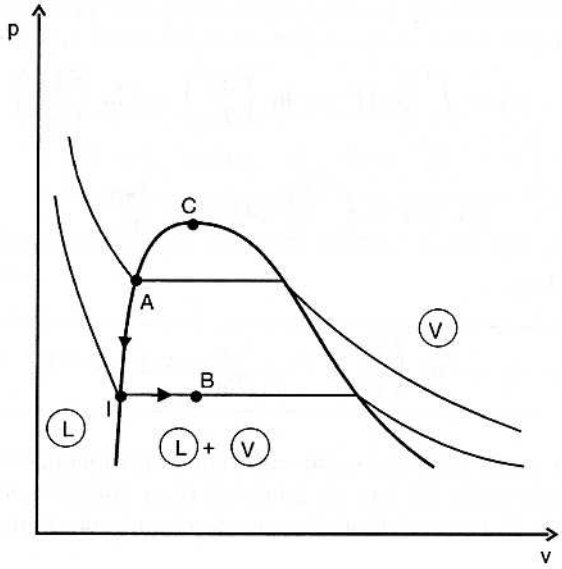


Figure 9

Pour exprimer le caractère isenthalpique de l'évolution AB, nous devons exprimer la variation d'enthalpie $h_B - h_A$. L'enthalpie étant une fonction d'état, cette variation d'enthalpie ne dépend pas du chemin suivi entre A et B. Considérons le chemin particulier AIB représenté sur la figure 9, où AI est une évolution le long de la courbe d'ébullition, le long de laquelle le système est dans l'état liquide et IB une évolution isobare, isotherme réversible à la température T_B.

Dans l'approximation du fluide "incompressible" de volume négligeable, nous avons :

$$h_I - h_A = \int_A^I c \, \mathrm{d}T = c(T_I - T_A) = c(T_B - T_A) \quad \text{car} \quad T_I = T_B$$

D'autre part, au cours de la transition de phase IB à la température T_B nous avons :

$$h_B - h_I = \int_I^B l_v \, \mathrm{d}x = x_B \, l_{263}$$

L'évolution étant isenthalpique, $h_B - h_A = 0$, et nous pouvons écrire :

$$h_B - h_I + h_I - h_A = c(T_B - T_A) + x_B\, l_{263} = 0$$

Nous obtenons ainsi le titre en vapeur inconnu :

$$\boxed{x_B = \frac{c(T_A - T_B)}{l_{263}} = 0,24}$$

– Procédons de même pour calculer la variation d'entropie massique $s_B - s_A$:

$$s_I - s_A = \int_A^I \frac{c}{T}\,\mathrm{d}T = c\,\ln\left(\frac{T_I}{T_A}\right) = c\,\ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right)$$

$$s_B - s_I = \int_I^B \frac{l_{263}}{T_B}\,\mathrm{d}x = x_B\,\frac{l_{263}}{T_B}$$

D'où finalement :

$$\boxed{s_B - s_A = c\,\ln\left(\frac{T_B}{T_A}\right) + x_B\,\frac{l_{263}}{T_B} = 9,2\ \mathrm{J.K^{-1}.kg^{-1}}}$$

Nous avons vu en 4.4.c que cette variation d'entropie massique correspond à l'entropie créée S_c lors du transfert d'un kilogramme de fréon : avec $s_B - s_A > 0$, nous vérifions ici que *la détente de Joule-Kelvin est irréversible.*

2. 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) :

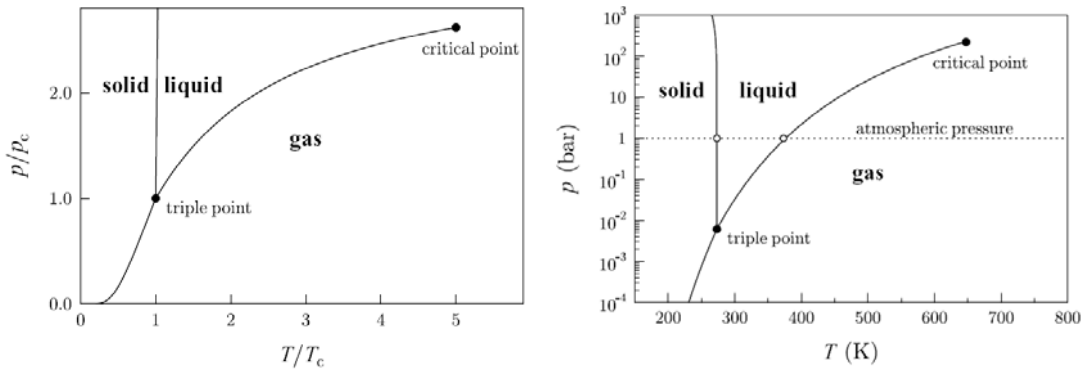


Diagramme usuel à gauche et diagramme de l'eau à droite :
la ligne solide-liquide est de pente différente.

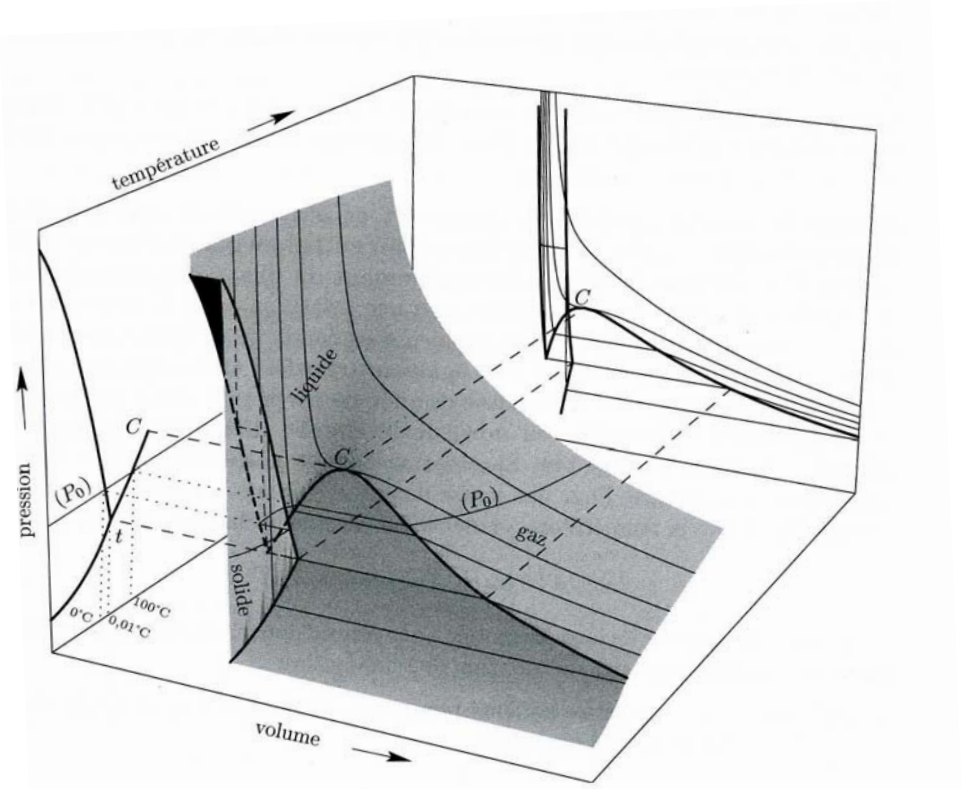
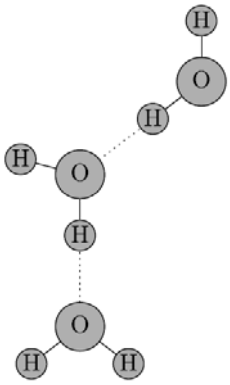


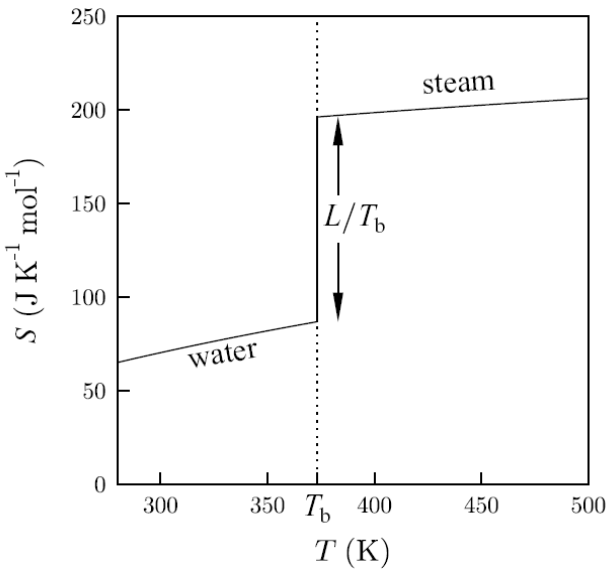
FIGURE 7.9: Surface d'état, cas particulier de l'eau



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 et de la façon dont les patins glissent : ils font localement fondre la glace. Cette particularité est due aux liens hydrogènes dans l'eau. L'électron autour de l'hydrogène est attiré par l'oxygène et laisse donc l'hydrogène plutôt H^+. L'hydrogène étant petit, cela revient à concentrer une forte charge positive localement. D'où finalement une structure assez ouverte pour la glace qui est peu dense.

3. La chaleur latente ou enthalpie de transition de phase

On appelle le supplément d'énergie nécessaire pour faire transiter le système entre deux phases la *chaleur latente* (de fusion, sublimation ou vaporisation) notée L. 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 :

$$\Delta H = \Delta(TS + N\mu) = T\Delta S + 0 + 0$$

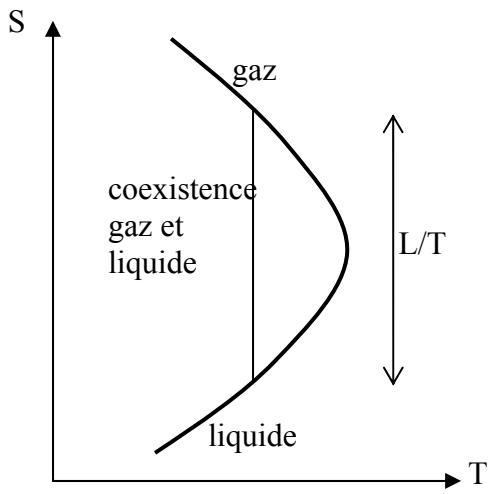
donc la chaleur latente s'identifie bien à la variation d'enthalpie lors de la transition :

$$L = \Delta H$$

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) :

$$\Delta S = \frac{L}{T} = S_2 - S_1$$

$$C_{phase\,2} - C_{phase\,1} = T\frac{dS_2}{dT} - T\frac{dS_1}{dT} = T\frac{d(S_2 - S_1)}{dT} = T\frac{d}{dT}\left(\frac{L}{T}\right) = T\left(\frac{1}{T}\frac{dL}{dT} - \frac{L}{T^2}\right)$$

d'où on déduit l'équation de Clapeyron :

$$C_{phase\,2} - C_{phase\,1} = \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}$$

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 :

$$L = T(S_2 - S_1) = T(V_2 - V_1)\frac{dp}{dT}$$

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).

Exercice : chaleur latente d'un gaz parfait.

Exprimer pour la vaporisation la chaleur latente en fonction de p et T seulement en supposant que le gaz obtenu est parfait.

$$L = T(V_2 - V_1)\frac{dp}{dT}$$

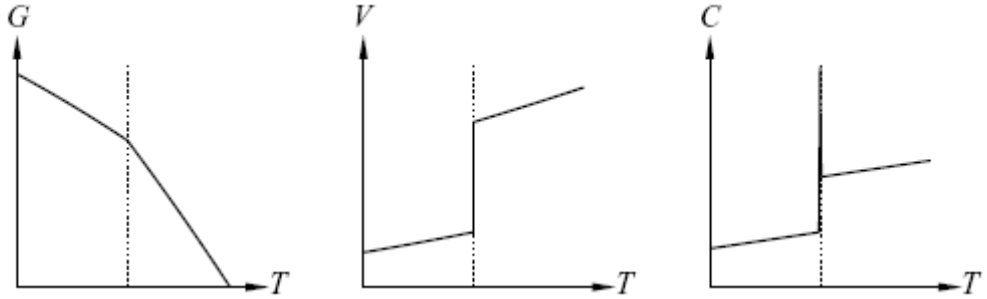
On utilise $pV = nRT$ et le fait que le gaz occupe un volume bien plus grand que le liquide, soit $V_2 >> V_1$ d'où :

$$L = T(V_2 - V_1)\frac{dp}{dT} \approx TV_{gaz}\frac{dp}{dT} \approx \frac{nRT^2}{p_s}\frac{dp_s}{dT}$$

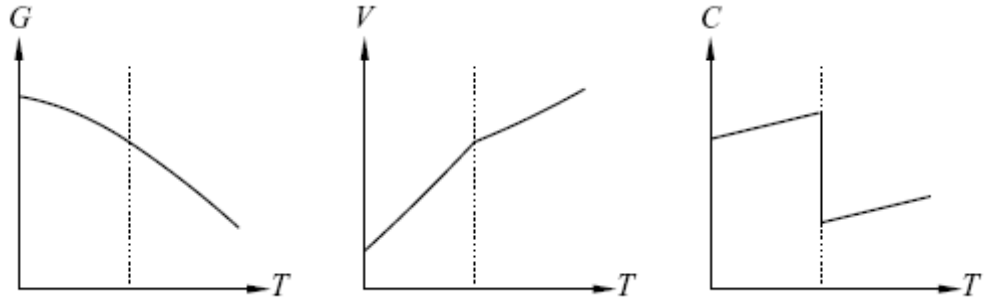
où p_s est la pression de vapeur saturante du gaz à la température T.

4. 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. Il existe d'autres 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 :
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).

B. équilibres entre plusieurs corps, équilibres chimiques

1. Coexistence de corps purs sans réaction chimique

Nous considérons maintenant non plus un seul corps pur mais un mélange de corps purs. Supposons que le système est composé de K 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 ?
Pour chaque phase, à l'équilibre,

$$dU^{i=1..P} = T^i dS^i - p^i dV^i + \sum_{k=1}^{K} \mu_k^i dN_k^i$$

où U^i dépend de S^i, V^i, $N_1^i, N_2^i ... N_K^i$ donc de K+2 variables.
Il y a P phases à chaque fois donc P(K+2) variables extensives nécessaires. Mais, à l'équilibre,

$T^1 = T^2 = ... = T^P$ d'où P-1 équations

$p^1 = p^2 = ... = p^P$ d'où P-1 équations

$\mu_k^1 = \mu_k^2 = ... = \mu_k^P$ d'où (P-1)K équations

Donc au total, P-1+P-1+(P-1)K=(P-1)(K+2) équations qui permettent d'éliminer (P-1)(K+2) variables. Il reste donc P(K+2)-(P-1)(K+2)=K+2 variables nécessaires. Enfin, parmi ces variables, P d'entre elles servent à déterminer la taille de chaque phase (comme par exemple les volumes V^i avec i de 1à P) d'où on déduit :

règle de Gibbs (ou règle de phases) : il faut K+2-P variables intensives pour déterminer l'équilibre thermodynamique

Exemples :
- de l'eau pure liquide : K=1, P=1 : K+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 : K=1, P=2 : K+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 : K=1, P=3 : K+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 273K.
- un mélange binaire de deux corps loin de leurs transitions respectives : K=2, P=1 : K+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.

2. 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, nous avons de plus :

$$\sum_i \mu_i \, dN_i = 0 \text{ d'où}$$

$$\sum_i \mu_i \, a_i dR = \sum_j \mu_j b_j dR$$

$$\sum_i \mu_i \, a_i = \sum_j \mu_j b_j$$

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.

IX. Diffusion et phénomènes de transport

Jusque là, nous nous sommes interessés à des situations d'équilibres thermodynamiques. Nous allons maintenant considérer les transformations qui relient entre eux ces états d'équilibre. C'est par exemple l'étude d'une barre qu'on chaufferait d'un côté seulement, d'où un gradiant de température. 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 pra 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.

Dans un premier temps, nous traiterons processus de diffusion. La théorie cinétique des gaz parfait permet de modéliser simplement certains phénomènes de diffusion, diffusion de particules, de chaleur, ou de viscosité. Les phénomènes de transport associés à ces diffusions sont à chaque fois provoquées par l'existence d'un gradiant (température ou potentiel chimique par exemple). Nous les décrirons, puis nous introduirons le formalisme nécessaire pour traiter d'effets couplés où plusieurs diffusions ont lieu simultanément.

A. Traitement des collisions

Nous supposons ici le cas d'un gaz parfait, avec un modèle naif 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

Notons P(t) la probabilité qu'une particule survive jusqu'à un temps t sans subir de collision. 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 :

proba qu'elle survive jusqu'à t+dt sans choc = Proba qu'elle survive jusqu'à t * proba qu'elle ne subisse aucun choc entre t et t+dt :

$$P(t+dt) = P(t) * \left(1 - n\sigma v dt\right)$$

$$P(t+dt) = P(t) * (1 - n\sigma v dt)$$
$$P(t) + \frac{dP}{dt}dt = P(t) - n\sigma v P(t) dt$$
$$\frac{1}{P}\frac{dP}{dt} = -n\sigma v$$
$$P(t) = e^{-n\sigma v t} \quad car \quad P(0) = 1$$

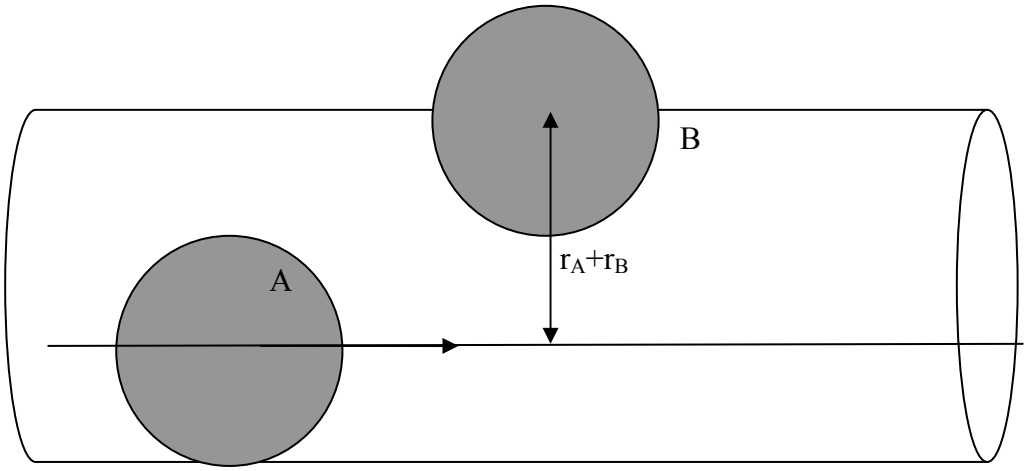
On peut en déduire le temps de parcours moyen τ entre deux collisions. La probabilité pour la molécule de survivre jusqu'à t est $P(t)$, puis de subir un choc entre t et t+dt est $n\sigma v dt$ d'où le temps de parcours moyen est

$$\tau = \int_0^\infty tP(t) n\sigma v dt = \int_0^\infty te^{-n\sigma v t} n\sigma v dt = \frac{1}{n\sigma v}\int_0^\infty xe^{-x}dx = \frac{1}{n\sigma v}$$

Section efficace σ

On peut calculer la section efficace σ dans un modèle de sphéres rigides : si une molécule A sphérique arrive 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 $\langle \vec{v_1} - \vec{v_2} \rangle$ ce qui fait finalement apparaître un facteur $\sqrt{2}$ qui importe peu dans cette approche déjà naive.

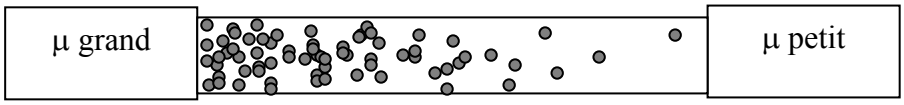
Ordres de grandeur

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 d'où n= 2. 10^{25} m^{-3}. La section vaut $\sigma=\pi d^2$ et d vaut en gros qq Angstrom, donc $\sigma\sim4\ 10^{-19}m^2$. Enfin, v~500m/s d'où $\tau=1/(500*4\ 10^{-19}*2\ 10^{25})=10^{-9}$ à 10^{-10} sec. Et $\lambda=\tau\ v\ \sim10^{-9}*500\sim10^{-7}$m. Une molécule subit une collision toutes les nanosecondes et parcourt entre deux collisions 0.1 μm.

B. Diffusion de particules

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.



La diffusion de particules ne provoquera un flux de particules que si il existe le long du système un gradiant de concentration de particules. 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.

1. Loi de Fick

La loi de Fick propose dans une approximation linéaire que le courant de particules J est proportionnel au gradient du nombre de particules:

$$\overrightarrow{J_n} = -D\vec{\nabla}n \quad \text{Loi de Fick}$$

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 $x+\lambda$):

$$J_n = \frac{1}{2}n(x-\lambda_x)\overline{v_x} \quad \text{depuis les x négatifs}$$

$$J_n = \frac{1}{2}n(x+\lambda_x)\overline{v_x} \quad \text{depuis les x positifs}$$

$$J_n(x) = \frac{1}{2}n(x-\lambda_x)\overline{v_x} - \frac{1}{2}n(x+\lambda_x)\overline{v_x} = -\frac{dn}{dx}\lambda_x\overline{v_x}$$

Si θ est l'angle par rapport à Ox, $\overline{v_x} = \overline{v}\cos\theta$ et $\lambda_x = \lambda\cos\theta$ d'où on calcule la moyenne en intégrant sur une demi calotte sphérique d'où, en mettant le bon facteur de normalisation pour que la moyenne de 1 valle 1, on trouve

$$\overline{v_x \lambda_x} = \frac{1}{2\pi}\int v\lambda \cos^2\theta 2\pi \sin\theta d\theta = \frac{1}{3}\bar{v}\lambda$$

On revient à trois dimensions :

$$J_n(x) = -D\vec{\nabla}n \quad où \quad D = \frac{1}{3}\lambda\langle v\rangle \qquad \text{Loi de Fick}$$

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 gradiant est alors faible. De même, si v est faible, les particules se déplacent lentement, et la diffusion est là aussi moins bonne. Puisque λ~1/n~1/p, D varie en inverse de la pression. De plus, λ~1/p~1/T et v^2~T donc D varie en $T^{3/2}$

Ordres de grandeur
Dans un gaz, D~λv~10^{-7}*500~10^{-5} $m^2.s^{-1}$
dans un liquide, D~10^{-9} $m^2.s^{-1}$ et dans un solide, D~10^{-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.

2. Equation de la 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 d'épaisseur compris entre x et x+dx, d'aire A entre t et t+dt. Le nombre de particules varie dans ce volume entre t et t+dt de :

$$dN = N(x,t+dt) - N(x,t) = Sdx\left[n(x,t+dt) - n(x,t)\right] = Sdxdt\frac{\partial n}{\partial t}$$

et il vient soit de particules entrant en x pendant dt, dont le nombre est $J_n(x,t)Sdt$, soit de 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 :

$$dN = J_n(x,t)Sdt - J_n(x+dx,t)$$

$$Sdxdt\frac{\partial n}{\partial t} = J_n(x,t)Sdt - J_n(x+dx,t)Sdt = -Sdtdx\frac{\partial J_n}{\partial x}$$

d'où la loi de conservation du nombre de particules et sa traduction à trois dimensions :

$$\frac{\partial J_n}{\partial x} + \frac{\partial n}{\partial t} = 0 \quad \text{ou, à 3D,} \quad divJ_n + \frac{\partial n}{\partial t} = 0$$

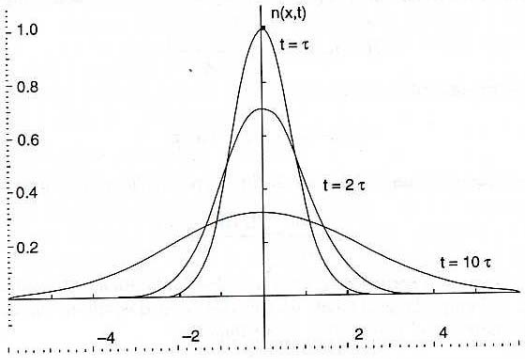
En y injectant la loi de Fick, il vient:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad \text{ou, à 3D,} \quad \frac{\partial n}{\partial t} = D\Delta n \quad \text{Equation de diffusion des particules}$$

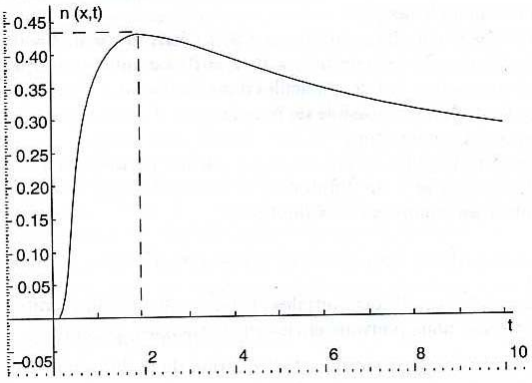
Ce type d'équation admet des solutions du type :

$$n(x,t) = \frac{N_0}{S\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

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.

C. 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 crèe un gradiant de potentiel chimique pour les particules chargées seulement. En effet, le potentiel chimique peut se généraliser pour une particule chargée de charge q :

$$\mu = \mu_{chimique} - q\phi$$

Là encore, il apparaît alors un transport de particules chargées pour contrebalancer ce gradiant d'où un courant électrique noté J_e (le même j que dans Maxwell : densité de courant volumique). La loi de diffusion est donc analogue à celle du transport de particules, et cette fois, le gradiant $\vec{\nabla}\mu$ fait apparaître $\vec{\nabla}\phi$ d'où :

$$\overrightarrow{J_e} = -\sigma\vec{\nabla}\phi = \sigma\vec{E} \quad \text{Loi d'Ohm}$$

où σ est la conductivité électrique en S.

D. 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

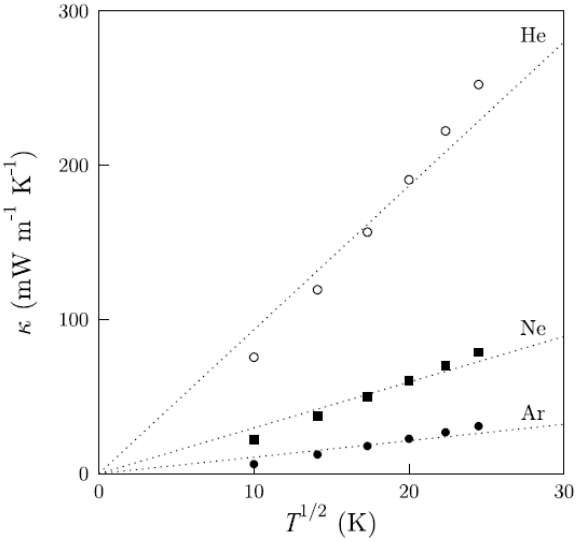
proposer une loi linéaire de type $\overrightarrow{J_U} = -\kappa\vec{\nabla}T$. Cependant, on préfère l'exprimer avec un transport de chaleur. Nous montrerons plus loin que le transport de chaleur est égal à celui d'énergie si il n'y a pas de flux de particules. D'où

$$\overrightarrow{J_Q} = -\kappa\vec{\nabla}T$$

Nous allons là encore montrer que la théorie cinétique des gaz permet de démontrer la loi de Fourrier et de déterminer κ. Au lieu d'un flux de particule du type $J_n = \frac{1}{2}n(x-\lambda_x)\overline{v_x}$, on a un flux de chaleur. Les molécules transportent de la chaleur ce que l'on peut mesurer par leur capacité thermique C, c'est-à-dire le flux d'énergie nécessaire pour changer leur température de 1°, la quantité d'énergie s'écrivant CdT. Il apparaît $nC_{molécule}=C_V$ d'où, au lieu de $-\frac{dn}{dx}\lambda_x\overline{v_x}$, on aura $-C_v\frac{dT}{dx}\lambda_x\overline{v_x}$ d'où

$$J_q(x) = -\kappa\vec{\nabla}T \quad où \quad \kappa = \frac{1}{3}C_v\lambda\langle v\rangle \quad \text{Loi de Fourier}$$

Dans un gaz, C est indépendant de la température, donc κ varie comme <v> donc en $\sqrt{T}$ comme le montre la figure.



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 10^2 W/m/K. C'est logique : 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 :

$$divJ_q + C\frac{\partial T}{\partial t} = 0$$

où C est la capacité thermique par unité de masse. On y injecte la loi de Fourier d'où:

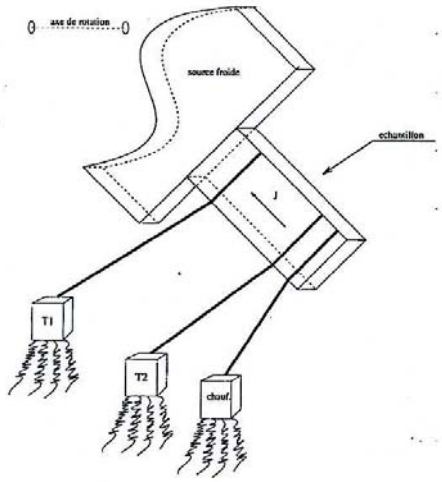
$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\kappa}{\rho C}\Delta T \quad \text{Equation de diffusion thermique, ou équation de la chaleur}$$

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 :

$$\frac{1}{T_{diff}} = \frac{\kappa}{\rho C L_{diff}^2}$$

Par exemple pour un métal de 10cm de long, $\kappa / \rho C = 10^{-4} m^2 s^{-1}$ donc le temps typique pour que la chaleur diffuse est $T_{diff} = L_{diff}^2 \rho C / \kappa = 0.1^2 / 10^{-4} = 100\,\text{sec}$ et pour un métal de 1m de long, $T_{diff} = L_{diff}^2 \rho C / \kappa = 1^2 / 10^{-4} = 3h$.

Mesure de la conductivité thermique

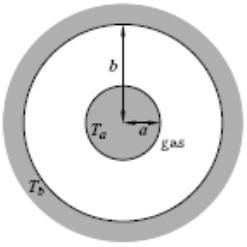


Dans un solide, il faut procéder au montage suivant : fixer une extrémité de l'échantillon à une source froide dont on maintient la température (un gros bloc de cuivre), et injecter un courant de chaleur J_q grâce à une résistance chauffante connectée à l'échantillon par un fil. Cela crèe un gradiant 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, poour 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 dîte de fil chaud qu'on peut mesurer de très basses pressions dans des dispositifs sous vide. 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. La jauge doit être au préalable calibrée sur une pression connue du gaz à mesurer ensuite.

Exercice : pertes thermiques dans une maison d'après Diu

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 gradiant 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.

Un exemple d'expérience récente

PRL **97,** 085901 (2006) PHYSICAL REVIEW LETTERS week ending 25 AUGUST 2006

Isotope Effect on the Thermal Conductivity of Boron Nitride Nanotubes

C. W. Chang,[1,5] A. M. Fennimore,[1] A. Afanasiev,[1] D. Okawa,[1] T. Ikuno,[1] H. Garcia,[1]
Deyu Li,[3] A. Majumdar,[2,4,5] and A. Zettl[1,4,5,*]

[1]*Department of Physics, University of California, Berkeley, California 94720, USA*
[2]*Departments of Mechanical Engineering and Materials Science and Engineering, University of California, Berkeley, California 94720, USA*
[3]*Department of Mechanical Engineering, Vanderbilt University, Nashville, Tennessee 37235, USA*
[4]*Materials Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California 94720, USA*
[5]*Center of Integrated Nanomechanical Systems, University of California, Berkeley, California 94720, USA*

(Received 17 February 2006; published 24 August 2006)

We have measured the temperature-dependent thermal conductivity $\kappa(T)$ of individual multiwall boron nitride nanotubes using a microfabricated test fixture that allows direct transmission electron microscopy characterization of the tube being measured. $\kappa(T)$ is exceptionally sensitive to isotopic substitution, with a 50% enhancement in $\kappa(T)$ resulting for boron nitride nanotubes with 99.5% ^{11}B. For isotopically pure boron nitride nanotubes, κ rivals that of carbon nanotubes of similar diameter.

using conventional arc methods. Individual tubes were placed on a custom designed microscale thermal conductivity test fixture using a piezodriven manipulator operated inside a scanning electron microscope. Details of the test fixture fabrication process have been published elsewhere [24]. In brief, the fixture incorporates independently suspended heat source and heat sink pads, with integrated Pt film resistors serving symmetrically either as heaters or sensors (i.e., thermometers). Nanotubes were bonded to the source or sink pads using trimethyl cyclopentadienyl platinum ($C_9H_{16}Pt$) for mechanical strength and to reduce contact thermal resistance.

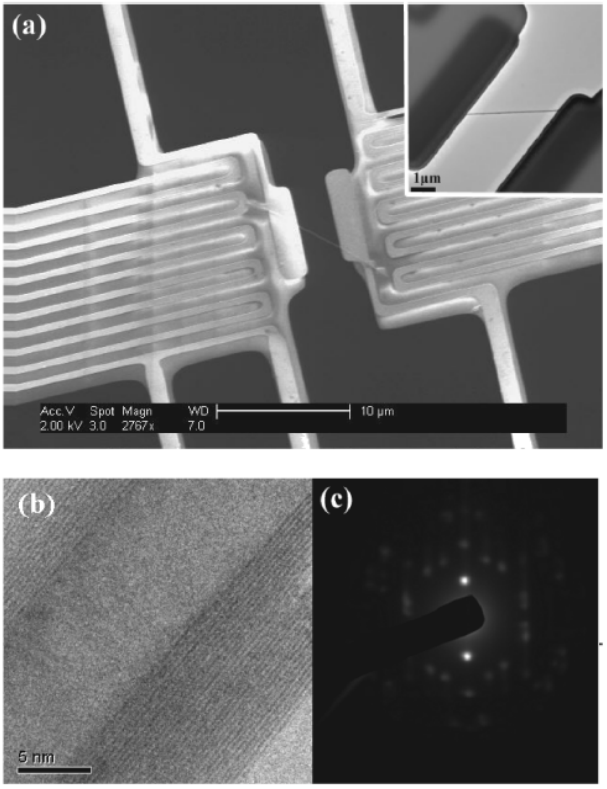


FIG. 1. (a) A scanning electron microscope image of the microfabricated test fixture with a boron nitride nanotube on it (scale bar = 10 μm). The inset shows the corresponding transmission electron microscope image of the same device (scale bar = 1 μm). (b) A high-resolution transmission electron microscope image of the boron nitride nanotube (scale bar = 5 nm). (c) The corresponding electron diffraction pattern of the boron nitride nanotube.

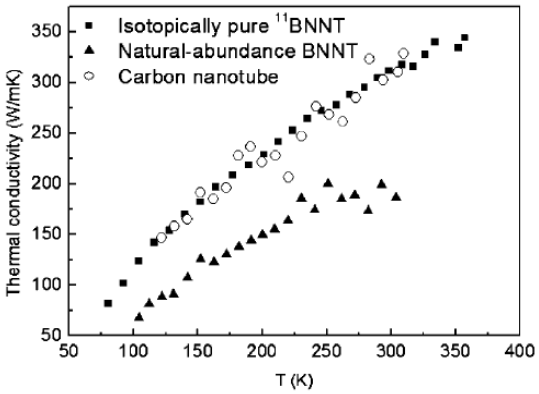
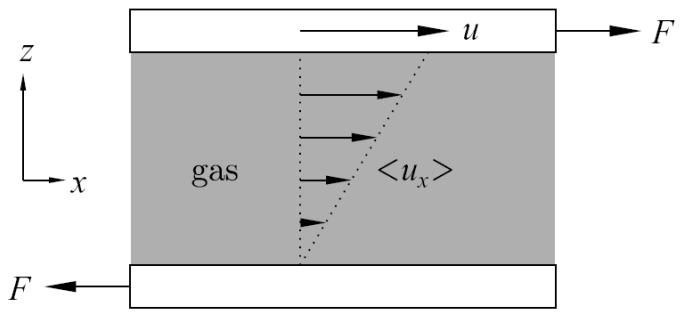


FIG. 2. The $\kappa(T)$ of a carbon nanotube (open circles), a boron nitride nanotube (BNNT, solid triangles), and an isotopically pure boron nitride nanotube (solid squares) with similar outer diameters.

In summary, a giant (~50%) thermal isotope effect has been observed for quasi-one-dimensional boron nitride nanotubes, supporting predictions that low-dimensional materials can have dramatic thermal isotope effects. Isotopically enriched boron nitride nanotubes have $\kappa(T)$ similar to carbon nanotubes. The high thermal conductance of individual tubes or tubes in arrays might be exploited for thermal management applications, an issue of great current concern in electronics and power industries. Specifically, boron nitride nanotubes could serve as electrically insulating yet highly thermally conducting wires, efficiently removing heat locally and piping it away via nanotube-based phonon waveguides.

E. Viscosité

Ici, nous traitons d'un fluide où existe un flux de vitesse de gradiant 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. η est en $Nm^{-2}s$ ou en Poiseuille. La loi de diffusion relie alors le courant de quantité de mouvement selon x et cette viscosité par :

$$J_{p_z} = -\eta \frac{d\langle v_x \rangle}{dz} \quad où\ \eta = \frac{1}{3} nm\lambda \langle v \rangle$$

L'expression de cette viscosité peut être retrouvée par un raisonnement analogue aux autres diffusions.

Ordres de grandeur :

dans un gaz, $\kappa \sim 10^{-2}$ W/m/K ; dans un liquide, $\kappa \sim 1$ W/m/K et dans un solide, $\kappa \sim 10^{2}$ W/m/K . C'est logique : il est cette fois plus facile de conduire la chaleur dans un solide que dans un

Résumé :

gradiant	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 $\overrightarrow{J_Q} = -\kappa\vec{\nabla} T$	$\kappa = \frac{1}{3}C_v\lambda\langle v\rangle$
$\vec{\nabla}_z(v_x)$	moment transverse	viscosité	$J_{p_z} = -\eta\frac{d\langle v_x\rangle}{dz}$	$\eta = \frac{1}{3}nm\lambda\langle v\rangle$
$\vec{\nabla}\phi$	charge	conductivité électrique	Ohm $\overrightarrow{J_e} = -\sigma\vec{\nabla}\phi = \sigma\vec{E}$	$\sigma = \frac{nq^2\tau}{m}$

F. Thermodynamique hors équilibre

1. Production d'entropie et affinités

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 l'affinité F_i à la grandeur extensive X_i. La variation de charge électrique se traduit aussi via μ en remplaçant μ par $\mu = \mu_{chimique} - q\phi$ où q est la charge des particules et ϕ le potentiel électrique. Puisque $F_i = \partial s / \partial X_i$, on veut maximiser s par le second principe, donc l'affinité agit comme une force qui cherche à ramener le système à l'équilibre quand on modifie X_i. Par exemple quand on change l'énergie, la température va agir pour rétablir l'équilibre. A chaque X_i il correspond un courant $J_i = dX_i / dt$ (toujours pris comme densité de courant volumique) qui apparaît dans l'équation de conservation de X_i :

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} + div\ J_i = 0$$

Ces courants provoquent un changement d'entropie :

$$J_s = \frac{ds}{dt} = \sum_i \frac{\partial s}{\partial X_i}\frac{\partial X_i}{\partial t} = \sum_i F_i J_i = \frac{1}{T}J_u - \frac{\mu}{T}J_N$$

J_s est l'entropie transportée par unité de temps via une surface unité. Cette formule montre que tout flux de particule, électrique ou d'énergie provoque un flux d'entropie. Le taux de production d'entropie par unité de temps s'écrit alors :

$$\frac{ds}{dt} = \Sigma = \frac{\partial s}{\partial t} + div\ J_s = \frac{\partial}{\partial t}\sum_i X_i F_i + div \sum_i F_i J_i = \sum_i F_i \frac{\partial X_i}{\partial t} + \sum_i F_i div\ J_i + \sum_i J_i.\vec{\nabla} F_i$$

$$\Sigma = \sum_i J_i.\vec{\nabla} F_i$$

2. Formalisme d'Onsager

L'affinité F_i afit comme une force qui ramène à l'équilibre le système quand on impose une variation de X_i. 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]:

$$L_{ij} = L_{ji}$$

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 :

- 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 correlation 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 $< \alpha_i(0)\frac{d}{dt}\alpha_j(t) >= < \frac{d}{dt}\alpha_i(t)\alpha_j(0) >$ d'où $L_{ij} = L_{ji}$

Voir le paragraphe sur la flèche du temps

3. Effets thermoélectriques

Le théorème d'Onsager permet de traiter les effets thermoélectriques où des phénomènes de transport électrique et thermique coexistent. Là aussi nous raisonerons à volume constant. On préfère introduire un flux de chaleur qu'un flux d'énergie, car il est plus facilement mesurable. Puisque $\delta Q = TdS$, alors

$$J_Q = TJ_S = T(\frac{1}{T}J_u - \frac{\mu}{T}J_N) = J_u - \mu J_N$$

et les affinités associées à $-J_N$ et J_Q deviennent alors $\vec{\nabla}(1/T)$ et $(1/T)\vec{\nabla}\mu$ car :

$$\frac{ds}{dt} = \sum_i J_i.\vec{\nabla}F_i = J_u\vec{\nabla}\frac{1}{T} - J_N\vec{\nabla}\frac{\mu}{T} = J_u\vec{\nabla}\frac{1}{T} - J_N\mu\vec{\nabla}\frac{1}{T} - J_N\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu = J_Q\vec{\nabla}\frac{1}{T} - J_N\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu$$

[2] en présence d'un champ magnétique, il apparaît un signe - : $L_{ij}(B)=L_{ji}(-B)$; de même pour une force de Coriolis.

	X_i	flux	affinité F_i	linéarité	
énergie	u		$\vec{\nabla}(1/T)$		
chaleur	q	J_Q	$\vec{\nabla}(1/T)$		
nombre de particules	n	$-J_N$	$(1/T)\vec{\nabla}\mu$		
particules chargées électriquement	ρ				

Si il y a à la fois transport de particules et de chaleur, on peut écrire d'après le formalisme d'Onsager :

$$-J_N = L_{11}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + L_{12}\vec{\nabla}\frac{1}{T}$$

$$J_Q = L_{12}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + L_{22}\vec{\nabla}\frac{1}{T}$$

On incorpore les effets électriques via $\mu = \mu_{chimique} + e\phi$ pour des électrons de charge -e.

Si on applique juste une ddp ϕ il n'y aura pas de gradiant de température et le transport de particules chargées J_e s'exprime alors :

$$J_e = -eJ_N = +eL_{11}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu = +e^2L_{11}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\phi = -e^2L_{11}\frac{1}{T}\vec{E}$$

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 gradiant de température alors il n'y a pas de courant de particules mais il peut y avoir un gradiant 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 $J_q(x) = -\kappa\vec{\nabla}T$:

$$0 = L_{11}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + L_{12}\vec{\nabla}\frac{1}{T}$$

$$-\kappa\vec{\nabla}T = +\kappa T^2\vec{\nabla}\frac{1}{T} = L_{12}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + L_{22}\vec{\nabla}\frac{1}{T}$$

$$L_{11}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + L_{12}\vec{\nabla}\frac{1}{T} = 0$$

$$L_{12}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + (L_{22} - \kappa T^2)\vec{\nabla}\frac{1}{T} = 0$$

Le déterminant est nul d'où

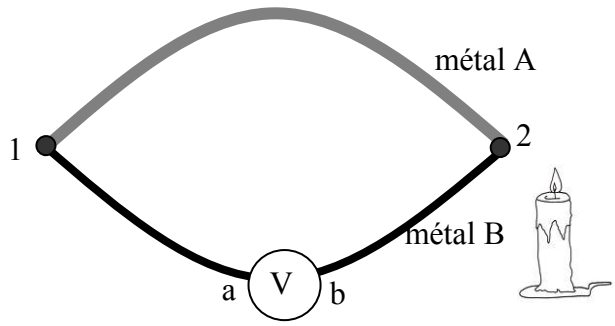
$$L_{11}(L_{22} - \kappa T^2) - L_{12}{}^2 = 0$$

$$\kappa = \frac{L_{11}L_{22} - L_{12}{}^2}{T^2}$$

Nous pouvons maintenant considérer des situations mixtes en présence à la fois de $\vec{\nabla}T$ et de ddp.

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, ce qui impose un potentiel chimique différent en 1 et 2. Les électrons vont diffuser vers le côté froid pour composer ce gradiant. D'où un courant thermique J_Q . Mais du fait que ces électrons sont chargés négativement, le deséquilibre 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.



Il n'y a pas de courant électrique donc

$$0 = -J_N = L_{11}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + L_{12}\vec{\nabla}\frac{1}{T} \quad \vec{\nabla}\mu = -\frac{L_{12}}{L_{11}}T\vec{\nabla}\frac{1}{T} = +\frac{L_{12}}{L_{11}}\frac{1}{T}\vec{\nabla}T$$

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 gradiant 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.

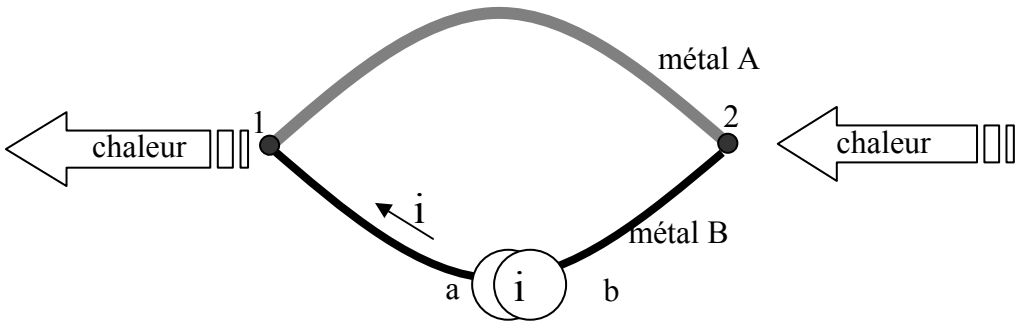
En effet, dans un métal, le potentiel chimique se trouve en pleine bande de conduction et varie peu avec la température. On deséquilibre donc peu μ avec un gradient de température, la diffusion correspondante des porteurs est faible, et le pouvoir thermoélectrique est donc faible. Dans un semiconducteur, le potentiel chimique est dans le gap et le nombre de porteurs dépend exponentiellement de la distance entre bande de conduction et potentiel chimique. Donc le deséquilibre de μ introduit un deséquilibre très important en nombre de porteurs, d'où

une diffusion correspondante des porteurs importante et le pouvoir thermoélectrique est alors élevé.

Ce type de dispositif permet en particulier, si on connaît la température d'une soudure, de mesurer la température de l'autre en mesurant juste la tension électrique produite.

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 gradiant de température, on fait circuler un courant électrique i.



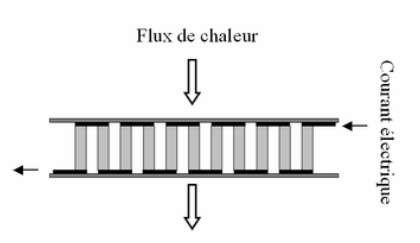
$$-J_N = L_{11}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + L_{12} * 0$$

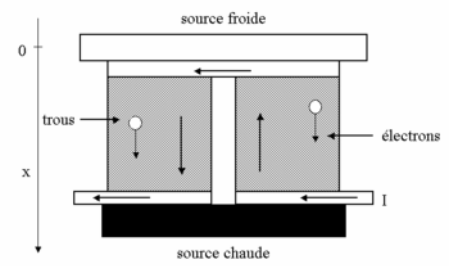
$$J_Q = L_{12}\frac{1}{T}\vec{\nabla}\mu + L_{22} * 0 = L_{12}\frac{-J_N}{L_{11}}$$

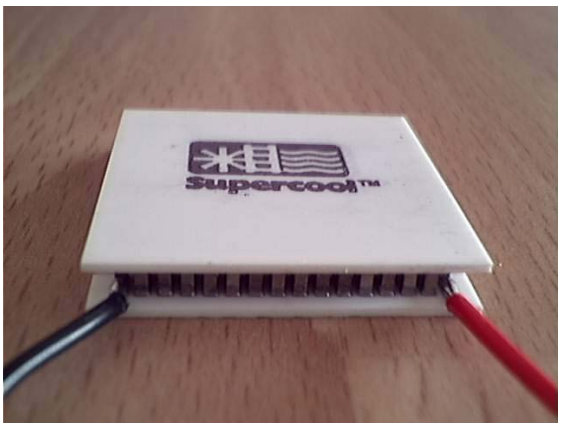
On appelle le coefficient Peltier (mesuré en Volts):

$\Pi = \frac{L_{12}e}{L_{11}}$ tel que $J_Q = \Pi J_e$

L'effet Peltier consiste donc à induire un courant de chaleur grâce à un courant électrique. Ce type de dispositif est donc comparable dans sa finalité aux machines thermiques types pompe à chaleur ou frigidaire : un travail électrique permet de pomper de la chaleur (du côté 2) ou d'en transmettre (du côté 1).



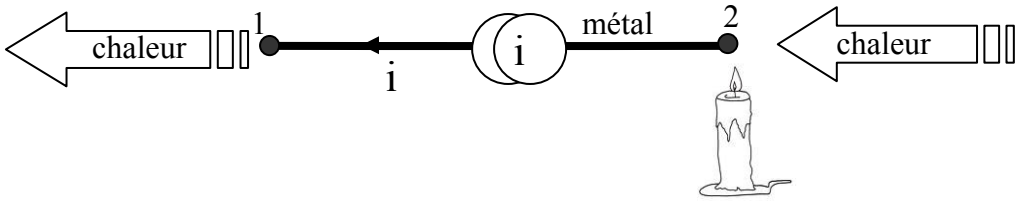




Module Peltier et son insertion dans un système pour refroidir un microprocesseur

Effet Thomson

Nous imposons maintenant à la fois un gradiant de température et un courant électrique à un seul métal (non plus à deux métaux soudés).



Ce montage crèe 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 Ampere et par degré.

X. Les basses températures

A. Troisième principe et conséquences

Le deuxième principe renseigne sur les changements d'entropie au cours de transformations. Cependant, si on ne tient pas compte de la définition de l'entropie par la physique statistique, alors celle-ci est définie à une constante près. Si on souhaite mesurer l'entropie, il faut mesurer la capacité thermique en fonction de la température et l'intégrer : la constante d'intégration qui apparaît est inconnue et non mesurable à priori :

$$S(T) = S_0 + \int_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T} dT$$

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.

Nernst mesure que lorsque T tend vers zéro, le changement d'enthalpie ΔH (chaleur dégagée par une réaction exo ou endothermique) et le changement du potentiel de Gibbs ΔG (la direction dans laquelle va la réaction) tendent vers une même valeur, mais surtout, tendent vers cette valeur asymptotiquement. Puisque

$$G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

donc Nernst postule de cette observation qu'il faut nécessairement que $\Delta S \to 0$ 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 :

Postulat de Planck **(troisième principe)** : l'entropie de tout système à l'équilibre est la même quand $T \to 0$ et vaut zéro.

Ce principe ne s'applique pas à toute la thermodynamique à l'inverse des trois autres, mais seulement aux basses températures. Il vient 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, ce principe ne s'applique pas. C'est par exemple le cas de 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.

Une dernière version de ce troisième principe est proposée par F. Simon en 1937: 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 T, on peut intéresse à la fois au cristal ou au système de spins nucléaires indépendamment, chacun pouvant subir la troisième loi différemment

Conséquences

- ***Toutes les capacités thermiques tendent vers zéro*** quand $T \to 0$. En effet,

$$C_{PouV} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{PouV} = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T}\right)_{PouV}$$

Quand $T \to 0$, $\ln T \to -\infty$ et $S \to 0$ d'après le troisième principe 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 :

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

et $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \to 0$ quand $T \to 0$ puisque tout changement d'entropie tend vers zéro. 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.

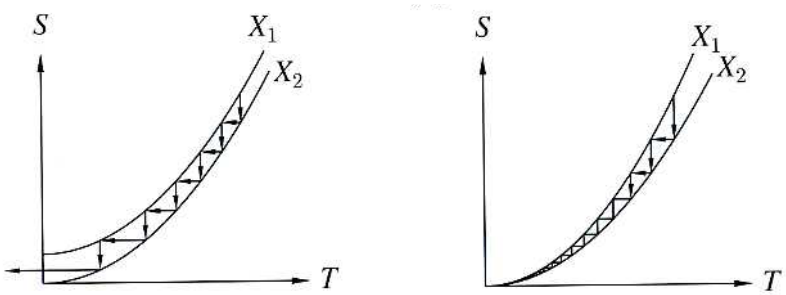
- ***Aucun gaz ne peut rester parfait quand*** $T \to 0$

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 $T \to 0$. Cela vient de ce qu'à basse température, les interactions entre particules du gaz ne peuvent plus être négligées, ce qui va d'ailleurs permettre au gaz de se liquéfier 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 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 de façon réversible et adiabatique pour éviter tout transfert de chaleur, donc à S constant. 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.



Comment produire des basses T ?
déjà fait : après la détente de Joule-Thomson (voir où on le met in fine)

Nernst-Planck Any change in condensed matter is, in the limit of the zero absolute temperature, performed without change in entropy. (Nernst 1906)
Planck The entropy of any pure substance at $T = 0$ is finite, and, therefore, can be taken to be zero.

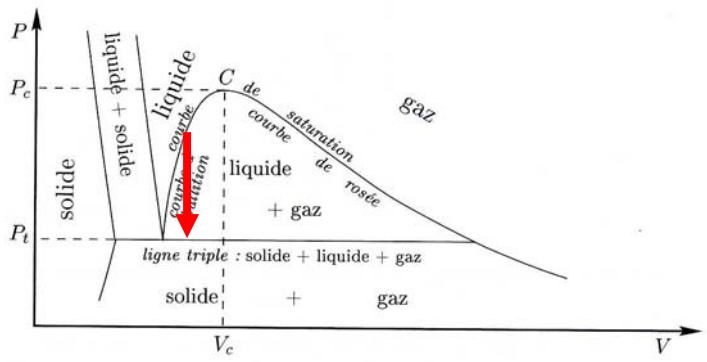
Attention : In fact, at T = 0 most substances will have residual zero point entropies associated with such things as mixed isotopic composition, randomly oriented nuclear spins, minor chemical impurities, or crystal defects, but if these do not affect the thermodynamic process for which entropy is pertinent, they can be safely ignored

B. Comment produire et mesurer T à basse température ?

Voir pour la mesure le paragraphe sur les thermomètres
Voir pour la production de froid le paragraphe sur la détente de Joule et de Joule-Thomson. 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. 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. Il va donc se refroidir. Par exemple un pompage modéré sur un récipient contenant 1l d'azote pendant 5 mn permet de descendre sa température de 77K à 70K. On peut voir concrètement cette transformation sur le diagramme de Clapeyron :



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 $T>T_{\text{point triple}}$.

2. cryostat à hélium 3

3. réfrigérateur à dilution

4. désaimantation adiabatique.

XI. Electromagnétisme et thermodynamique

Nous voulons trouver la relation entre la température d'un corps et l'énergie electromagnétique 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

$$P = \frac{1}{4}uc = \sigma T^4 \quad \text{loi de Stefan-Boltzmann}$$

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.

XII. Les statistiques quantiques

gaz quantiques d'électrons ou de boson (Fermi, Bose...)
Blundell p337

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*
-

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*

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 $dU = TdS - pdV + \mu dN$

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

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 : $pV = nRT = Nk_BT \qquad U = cnRT = cNk_BT$

	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	$\mathrm{d}U$	$\mathrm{d}S$	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)	$Q+W$	$\int_i^f \frac{\delta Q}{T}$	$\int_i^f T\mathrm{d}S$	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 $-\Delta V$

Commentaires à placer ça et là :
Perpetuum mobile of the third type are impossible : faux violated by a number of non-dissipative systems, notably superfluids in motion and supercurrents, whose theoretical decay time exceeds 105 years.

Programmesd'agrégation

LEÇONS DE PHYSIQUE 2009

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. Utilisation des lois de conservation dans le problème à deux corps. Applications.

6. Principes de la cinématique relativiste. Conséquences.

7. Collisions en relativité restreinte : application à l'étude des particules élémentaires.

8. Mouvement d'une particule chargée dans un champ magnétique indépendant du temps. Applications.

9. Notion de viscosité d'un fluide. Ecoulements visqueux. Nombre de Reynolds. Exemples simples.

10. Modèle de l'écoulement parfait d'un fluide; validité. Relation de Bernoulli ; limites et applications.

11. Phénomènes interfaciaux impliquant des fluides : applications.

12. Modèle du gaz parfait.

13. Fonctions d'état caractéristiques d'un système à l'équilibre thermodynamique. Identités thermodynamiques. Applications.

14. Evolution et condition d'équilibre d'un système thermodynamique fermé. Potentiels thermodynamiques. Exemples.

15. Thermodynamique des phénomènes irréversibles.

16. Application des deux premiers principes de la thermodynamique au fonctionnement des machines thermiques.

17. Etude thermodynamique d'un système constitué par un corps pur sous plusieurs phases. Exemples.

18. Notion d'état microscopique. Interprétation statistique de l'entropie. Exemples.

19. Introduction au facteur de Boltzmann à partir d'un exemple au choix. Application aux transferts thermiques radiatifs.

20. Rayonnement d'équilibre thermique. Corps noir. Applications.

21. Etude d'un phénomène de transport : conduction thermique ou diffusion de particules. Applications.

22. Conversion de puissance électromécanique. Exemples et applications.

23. Induction électromagnétique : circuit mobile dans un champ magnétique permanent, circuit fixe dans un champ variable. 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. Comportement d'une onde électromagnétique monochromatique plane à l'interface de deux milieux diélectriques. Applications.

32. Réflexion des ondes électromagnétiques planes à la surface d'un milieu conducteur dans le cas d'une incidence normale. Effet de peau.

33. Propriétés et applications du rayonnement dipolaire électrique.

34. Notion de rayon lumineux. Principe de Fermat. Conséquences et applications.

35. Application des lois de l'optique à l'étude d'un instrument d'optique au choix.

36. Obtention d'interférences à deux ondes en optique. Notion de cohérence.

37. Interféromètres à division d'amplitude. Applications.

38. Diffraction de Fraunhofer. Applications.

39. Diffraction par des structures périodiques dans différents domaines de la physique.

40. Absorption, émission spontanée ou induite du rayonnement. Coefficients d'Einstein. Applications.

41. Aspects corpusculaires du rayonnement. Notion de photon.

42. Aspects ondulatoires de la matière. Notion de fonction d'onde.

43. Exemples de phénomènes quantiques.

44. Confinement de l'électron et quantification de l'énergie. Exemples.

45. Effet tunnel. Applications.

46. Le noyau : stabilité, énergie. Applications

47. Oscillateurs à deux degrés de liberté en mécanique classique : modes propres. Systèmes à deux niveaux d'énergie en physique quantique. Analogies et différences.

48. Cohésion de la matière de la molécule au solide. Aspects énergétiques.

49. Chaîne unidimensionnelle infinie d'oscillateurs harmoniques. Approximation des milieux continus. Aspects énergétiques.

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.

MONTAGES 2009

1. Dynamique newtonienne.
2. Tension superficielle.
3. Dynamique des fluides.
4. Thermométrie.
5. Transitions de phase.
6. Instrument(s) d'optique.
7. Interférences lumineuses ; conditions d'obtention.
8. Diffraction des ondes lumineuses.
9. Spectrométrie optique.
10. Milieux optiquement actifs : biréfringence et pouvoir rotatoire.
11. Production et analyse d'une lumière polarisée.
12. Emission et absorption dans le domaine optique.
13. Lasers.
14. Photorécepteurs.
15. Production et mesure de champs magnétiques.
16. Milieux magnétiques.
17. Métaux.
18. Matériaux semi-conducteurs.
19. Condensateurs ; effets capacitifs.
20. Induction, auto-induction.
21. Conversion de puissance électrique-électrique.
22. Exemples de conversion électro-mécanique.
23. Capteurs et transducteurs.
24. Mesures électriques.
25. Amplification de signaux.
26. Mise en forme, transport et détection de l'information.
27. Acquisition, analyse et traitement des signaux.
28. Mesure des fréquences temporelles (domaine de l'optique exclu).
29. Mesure de longueurs.
30. Systèmes bouclés (oscillateurs exclus).
31. Instabilités et phénomènes non-linéaires.
32. Ondes : propagation et conditions aux limites.
33. Ondes acoustiques.
34. Résonance.
35. Oscillateurs auto-entretenus.
36. Couplage des oscillateurs.
37. Filtrage de signaux.
38. Régimes transitoires
39. Phénomènes de transport.
40. Phénomènes dissipatifs.

.

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 χ_T, 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. Énergie 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_U 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_U 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 Cp et C_U.
3. Fonction d'état enthalpie H	
Capacité thermique à 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 capacité thermique Cp sera définie comme la dérivée 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 $dH \square dU = C(T)\,dT$ dans le cas où l'on peut confondre Cp et C_U 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	
- Détente de Joule Gay-Lussac - Bilans énergétiques lors des transitions de phase.	Des éléments de calorimétrie seront donnés 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 : $dS = \delta S_v + \delta S_{éch}$ 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.

Diu :
travail pour un milieu aimanté p 99
Landau pour Ferro-Para à partir de G développée en $A+M^2+M^4$... p214
Gaz de photons : p 280
Appl Fourier et flux de chaleur : pertes thermiques ds mur maison p494
Blundell
gaz quantiques (Fermi, Bose...) p337

Cours :

25 septembre, 16 octobre, 6 novembre, 4 décembre, 8 janvier, 22 janvier, 29 janvier, 12 février

Index

A

affinités, 177, 178
atmosphère, 19, 71, 99, 122, 140

B

Boltzmann (constante), 29, 189
bulle de savon, 129

C

capacité thermique, 9, 22, 44, 48, 50, 51, 82, 84, 124, 161, 162, 172, 173, 184, 190, 194
Carnot (cycle), 3, 23, 28, 41, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107
chaleur, 23
chaleur latente, 4, 159, 160, 161, 162, 186
Classification (transitions), 162
Clausius (second principe), 28, 39, 40, 96, 102
coefficients thermiques, 2, 47, 56, 67
collisions, 4, 59, 64, 167, 168, 169, 170
compressibilité isotherme, 48, 84, 194
Conductivité électrique, 171
conductivité thermique, 173
corps pur (équilibres), 147
Cycle Air Diesel, 109
Cycle de Beau de Rochas ou d'Otto, 108
Cycle de Lenoir, 107
Cycle de Rankine, 115
Cycle de Stirling, 106
Cycles diphasiques, 3, 110

D

Dalton (Loi), 64
démon de Maxwell, 3, 91
détente, 2, 80, 123, 126
Détente isotherme, 3, 83
Détente de Joule, 3, 69, 81, 84
détente de Joule-Thomson, 3, 123, 124, 134, 186
Détente isotherme, 25, 68
diagrammes, 26, 76, 96, 97, 99, 125, 140, 141, 148, 149, 150, 151, 158, 160, 162, 186
Différentielle, 20
Diffusion, 4, 166, 169, 171
diffusion (équation), 170
dilatation isobare, 48, 84, 124, 185, 194
dilatation isochore, 48, 82, 185, 194

E

eau, 4, 9, 22, 26, 41, 45, 50, 90, 103, 140, 142, 143, 151, 158, 159, 160, 162, 164
Energie interne, 2, 65
énergie libre de Gibbs, 128
énergie libre de Helmoltz F, 118
énergie libre de Landau, 132
ensemble canonique, 29
ensemble grand-canonique, 30
ensemble microcanonique, 29
enthalpie H, 122
enthalpie libre, 128
équipartition (théorème), 61
étoile (formation), 69
étoile (stabilité), 70
Euler (équation), 2, 54, 55, 67
Expansion adiabatique, 3, 93
Expansion isotherme, 3, 93
extensive (grandeur), 13

F

ferromagnétique, 32
Fick (loi), 4, 169, 170
flèche du temps, 89, 90
fluides, 2, 69, 74, 75
Fourier (loi), 172

G

gaz diatomique, 49, 65, 66
gaz monoatomique, 65, 66, 68
gaz parfait, 2, 3, 21, 24, 25, 44, 46, 47, 49, 55, 58, 59, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 75, 76, 77, 79, 80, 82, 83, 93, 100, 106, 107, 124, 162, 167, 185, 189
gaz parfaits, 2, 46, 59, 63, 64, 65, 68, 69, 75, 76, 77, 78, 80, 93, 168
Gibbs-Duhem (équations), 2, 54, 55, 128, 132
grand Potentiel, 132

H

hors équilibre (thermodynamique), 177

I

information (théorie), 31
intensive (grandeur, 13, 169

K

Kelvin (second principe), 41

L

LeChatelier-Braun (Principe), 3, 139
Legendre (transformations), 121
Libre parcours moyen, 168
Liquéfaction, 3, 126
liquides, 3, 47, 68, 84, 174, 186

M

machine à vapeur, 24, 114
machines thermiques, 3, 28, 85, 98, 104, 181, 186
Machines thermiques, 3, 95

Maxwell (Relations), 133
Maxwell-Boltzmann, 59, 60, 62
Mayer (relation), 68, 185

N

Nernst (postulat), 27, 135, 184

O

Onsager, 90, 177, 178

P

parois, 13
Peltier (effet), 180
Phénomènes critiques, 144
phénomènes de transport, 4, 166, 167, 178
photons, 189, 190, 205
points critiques, 149
pompes à chaleur, 104
Pompes thermiques, 109
potentiel chimique, 35, 39
Potentiels Thermodynamiques, 117
pression, 35, 37
Principe (premier), 19
principe (troisième), 4, 184
Principe (zéro), 44

Q

quasi statique, 36, 86, 87, 88, 89
quasistatique, 17

R

réaction chimique, 4, 109, 163, 164
réfrigérateurs, 104, 186
Réversibilité, 3, 86

S

second principe, 26
Section efficace, 168
Seebeck (effet), 179
stabilité, 138
statistique (physique), 28
surfusion, 142

T

température, 34, 36
températures (basses), 183
Temps de parcours moyen, 167
théorie cinétique, 12, 40, 59, 167, 169, 172, 176, 189
thermoélectriques (effets), 178
thermomètres, 44, 46, 173, 186
Thomson (effet), 182
Transitions de phase, 3, 137
Transitions du premier ordre, 139
travail, 16

V

van der Waals, 2, 3, 69, 75, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 125, 140, 185
Viriel, 2, 75, 76, 77, 78
Viscosité, 4, 175