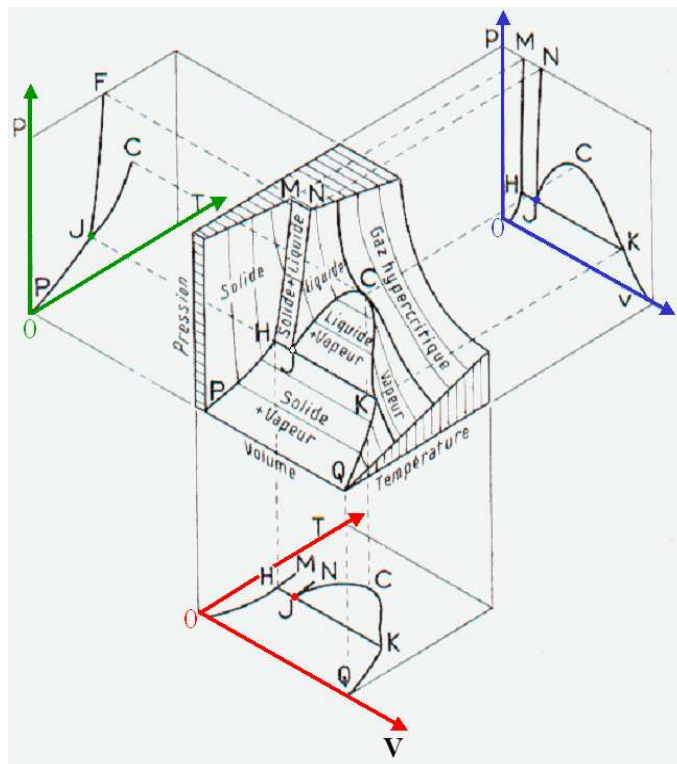


RÉSUMÉ DU COURS DE THERMODYNAMIQUE



Nicolas Pavloff

L.P.T.M.S

Université Paris Sud, Bât 100

e-mail: nicolas.pavloff@u-psud.fr

disponible en ligne:

http://lptms.u-psud.fr/userpage/nicolas_pavloff/enseignement/

version du 8 juin 2012

Pour restreindre la taille de ce document je n'y ai fait figurer que les aspects axiomatiques, sans inclure les indispensables discussions et conséquences physiques. Il est donc concis et aride et je pense qu'il est impossible de comprendre la thermodynamique seulement sur la base de ces notes. Le cours d'amphi, les exercices de travaux dirigés (et surtout le travail personnel !) sont incontournables.

Le but de ce document est double. C'est en premier lieu un support permettant de réviser rapidement les notions essentielles du cours (lors de la préparation des examens par exemple). Sa seconde fonction est de servir de vade-mecum dans lequel les étudiants pourront, dans la suite de leur cursus, vérifier une formule ou la définition précise d'un concept thermodynamique.

J'ai fait quelques concessions à mon souci de concision, sous la forme de compléments où sont développés certains aspects du cours. J'ai inclus ces compléments, soit afin de permettre aux étudiants de vérifier qu'ils ont bien pris leurs notes dans des parties plus difficiles du cours magistral (comme la démonstration de l'identité thermodynamique), soit pour leur donner des références qui pourront leur être ultérieurement utiles (comme la discussion de la construction de Maxwell).

Chapitre I : Variables d'état, Équation d'état

1 Variables thermodynamiques

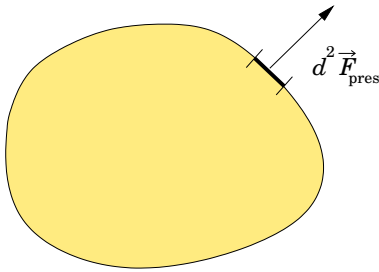
On parle de manière équivalente de variables d'état ou de fonctions d'état.

Ce sont des grandeurs caractérisant l'état d'un système à l'équilibre. Elles sont:

soit **extensives** c.a.d. proportionnelles à la quantité de matière contenue dans le système

soit **intensives** c.a.d. indépendantes de la quantité de matière

2 La Pression



La force de pression exercée (par le fluide contenu à l'intérieur de la surface) sur l'élément de surface d^2S situé au point \vec{r} est $d^2\vec{F}_{\text{pres}} = P(\vec{r}) d^2S \vec{n}$

L'unité légale est le Pascal. $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

$1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$.

2.A Principe fondamental de la statique des fluides

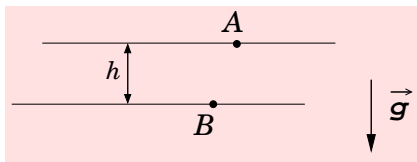
Théorème d'Archimède :

Les forces de pression exercées par un système de fluides en équilibre mécanique dans un champ de pesanteur uniforme sur un corps fixe totalement immergé admettent une résultante verticale, dirigée de bas en haut, d'intensité égale au poids des fluides déplacés.

Dans un fluide à l'équilibre dans un champ de pesanteur avec une accélération $\vec{g}(\vec{r})$, on a une formulation locale équivalente, la relation fondamentale de la statique des fluides:

$$\vec{\nabla}P = \rho(\vec{r}) \vec{g}(\vec{r}), \quad (1)$$

où $\rho(\vec{r})$ est la masse volumique du fluide considéré¹. De (1) on tire la relation de Pascal dans un fluide homogène (donc ρ est constant) placé dans un champ de pesanteur uniforme :



$$P_B = P_A + \rho g h. \quad (2)$$

Cette relation permet de mesurer la pression par la hauteur d'un fluide incompressible. Ainsi le mm de mercure devient une unité de pression (le torr). En particulier, $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$.

¹Cette relation reste valable *mutatis mutandis* dans toute configuration où l'on peut définir un champ de force volumique, c'est à dire lorsqu'il existe un champ vectoriel \vec{w} tel que l'on puisse écrire en tout point $d^3\vec{F} = \vec{w}(\vec{r}) d^3v$. Dans ce cas, (1) devient $\vec{\nabla}P = \vec{w}(\vec{r})$.

2.B Interprétation cinétique de la pression

La pression exercée par un fluide sur une surface peut être interprétée comme le résultat des innombrables collisions des molécules du fluide avec la paroi. Cela conduit à la formule de Bernoulli (démontrée section 6) :

$$P = \frac{1}{3} m n_V \langle \vec{v}^2 \rangle, \quad (3)$$

où m est la masse d'une molécule, n_V est le nombre de molécules par unité de volume et $\langle \vec{v}^2 \rangle$ la vitesse quadratique moyenne (attention, cette dénomination est parfois réservée à la quantité $\langle \vec{v}^2 \rangle^{1/2}$, que l'on appelle "root mean square velocity" en anglais).

3 La température

On peut la définir de manière économique (mais un peu trop axiomatique, cf. autres méthodes en amphi) en utilisant le "principe zéro de la thermodynamique" :

Deux corps mis en contact prolongé convergent vers un état que l'on appelle "équilibre thermique". Et, deux corps étant chacun en équilibre thermique avec un corps de référence, sont en équilibre thermique entre eux.

La température est alors une grandeur caractéristique de la classe d'équivalence de tous les corps en équilibre thermiques entre eux. On peut donc la définir pour une substance particulière : le gaz parfait, dont les constituants (atomes ou molécules) n'ont pas d'interaction entre eux. Dans ce cas on a

$$\frac{1}{2} m \langle \vec{v}^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T. \quad (4)$$

où T s'exprime en Kelvins ($0\text{ °C} = 273,15\text{ K}$). Le facteur $3/2$ est là pour convenance (cf. éq. (5)) et $k_B = 1,38 \times 10^{-23}\text{ J.K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann (choisie afin que le degré Kelvin soit identique au degré Celsius).

4 Équation d'état

Pour un système à l'équilibre on a une équation de la forme $f(P, V, T) = 0$, c'est l'équation d'état. On peut également avoir d'autres grandeurs comme la magnétisation par exemple, ou ne pas considérer un gaz mais un solide...

4.A Gaz parfait

Pour un gaz parfait, en comparant (3) et (4) on obtient l'équation d'état des gaz parfaits

$$PV = N k_B T = n R T, \quad (5)$$

où N est le nombre de molécules du gaz, $n = N/\mathcal{N}$ le nombre de moles, $\mathcal{N} = 6,022 \times 10^{23}$ étant le nombre d'Avogadro, et $R = \mathcal{N} k_B = 8,314\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits. Retenir que pour un gaz parfait à 1 atm et 0 °C , une mole occupe $22,4\text{ l}$.

4.B Gaz de Van der Waals

De nombreuses équations d'état ont été proposées pour décrire les fluides réels. Parmi celles-ci l'équation de Van der Waals a le mérite de reproduire qualitativement les isothermes et d'avoir une transition liquide/gaz (cf. chapitre VI, section 3). Elle se met sous la forme

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT, \quad (6)$$

où a et b sont des réels positifs caractéristiques de la substance considérée (b est le "covolume").

4.C Mélange gazeux

On considère un mélange de différents constituants gazeux, occupant une enceinte de volume V à la température T . On définit la *pression partielle* P_α du constituant α : c'est la pression qu'aurait le constituant considéré s'il occupait seul le volume V à la température T .

On peut obtenir simplement l'équation d'état du mélange s'il obéit à la loi empirique de Dalton : la *pression d'un mélange gazeux est égale à la somme des pressions partielles de ses constituants*,

$$P = \sum_{\alpha} P_{\alpha}. \quad (7)$$

Cette loi n'est qu'approximative. On dit qu'un mélange vérifiant exactement (7) est *idéal*.

5 Coefficients thermo-élastiques

On n'a pas en général un accès expérimental direct à l'équation d'état, mais on peut mesurer la réponse du système à une modification des conditions extérieures (pression, température...). Cela donne une information sur la forme locale de l'équation d'état². On utilise en particulier

$$\begin{aligned} \text{coefficient de dilatation isobare} & \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \\ \text{coeff. d'augm. de pression isochore} & \quad \beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \\ \text{coeff. de compressibilité isotherme} & \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \end{aligned} \quad (8)$$

Les quantités définies ci-dessus sont directement accessibles à l'expérience. En utilisant la *relation de chaîne* (équation (9) ci-dessous) qui découle de l'existence d'une équation d'état (a priori inconnue)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \times \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \times \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1, \quad (9)$$

on obtient :

$$\frac{\alpha}{\beta \chi_T} = P. \quad (10)$$

²De même qu'une dérivée nous renseigne sur la forme locale d'une courbe.

6 Complément : Pression cinétique

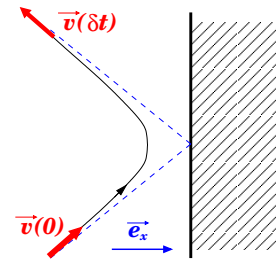
Démontrons ici la formule de Bernoulli (3). Pour simplifier le problème, on le saucissonne.

6.A une seule molécule

Considérons le choc d'une molécule sur une paroi (normale sortante: \vec{e}_x). L'allure de la trajectoire est représentée ci-contre. La valeur moyenne de la force **subie par la molécule** pendant un temps δt est

$$\frac{1}{\delta t} \int_0^{\delta t} \vec{f}(t) dt = \frac{m}{\delta t} [\vec{v}(\delta t) - \vec{v}(0)],$$

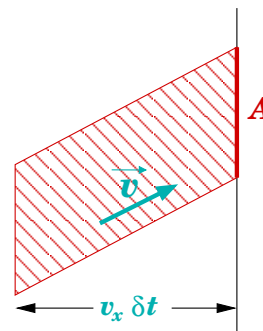
où l'égalité découle de la relation fondamentale de la dynamique.



Si l'on suppose que δt est grand devant le temps typique de collision, alors $\vec{v}(0)$ et $\vec{v}(\delta t)$ sont identiques à un changement de signe de leur coordonnée selon x près, de sorte que finalement, la force moyenne **exercée par la molécule** sur la paroi est $2 \frac{m}{\delta t} v_x(0) \vec{e}_x$.

6.B N molécules ayant toutes la même vitesse

Faisons pour un temps l'hypothèse (fausse) que toutes les molécules ont la même vitesse \vec{v} avant la collision. Soit δN le nombre de molécules frappant une surface d'aire A pendant δt . La figure ci-contre permet de se persuader que $\delta N = n_v v_x A \delta t$, où n_v est le nombre de molécules par unité de volume (la zone hachurée a un volume $A v_x \delta t$). Cela correspond à une force subie par la paroi : $2 n_v m v_x^2 A \vec{e}_x$. C'est bien une force de pression de la forme $P A \vec{e}_x$ avec $P = 2 n_v m v_x^2$.



6.C Traitement correct

Les molécules n'ont bien-sûr pas toutes la même vitesse. Elles sont très nombreuses et subissent (entre elles) des collisions aléatoires, qui rendent leurs trajectoires et leurs vitesses impossibles à caractériser avec précision. Il est alors légitime de définir une distribution de vitesses $\mathcal{P}(\vec{v})$. $\mathcal{P}(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$ étant la probabilité qu'une molécule ait une vitesse selon \vec{e}_x comprise dans l'intervalle $[v_x, v_x + dv_x]$, une vitesse selon \vec{e}_y comprise dans l'intervalle $[v_y, v_y + dv_y]$ etc... On doit avoir $\int dv_x dv_y dv_z \mathcal{P}(\vec{v}) = 1$. On ne tient pas compte des effets de la gravité³ de sorte que \mathcal{P} est isotrope (et que par exemple la valeur moyenne du vecteur vitesse est $\langle \vec{v} \rangle = \int dv_x dv_y dv_z \vec{v} \mathcal{P}(\vec{v}) = 0$). Alors, la pression P calculée en 6.B devient

$$P = 2 n_v m \int_{v_x > 0} v_x^2 \mathcal{P}(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z = n_v m \int v_x^2 \mathcal{P}(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z = n_v m \langle v_x^2 \rangle.$$

L'isotropie entraîne que $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ et que chacune de ces trois valeurs moyennes est égale à $\langle \vec{v}^2 \rangle / 3$. On a donc démontré la formule (3).

³Pouvez-vous indiquer le domaine de validité de cette hypothèse ?

Chapitre II : Travail, Chaleur, Premier Principe

1 Transformations

Une transformation est *quasi-statique* si tout état intermédiaire est infiniment proche d'un état d'équilibre.

Si, en outre, tout état intermédiaire est en équilibre avec le milieu extérieur, alors la transformation est *réversible*, c'est à dire qu'une inversion des contraintes extérieures permet d'inverser la transformation en faisant passer le système par les mêmes états intermédiaires que lors de la transformation initiale.

On définit également des transformations *infinitésimales* et des transformations *cycliques*.

2 Travail des forces de pression

Avec une pression extérieure fixe P_{ext} , le piston s'étant déplacé de dx , alors les forces de pression ont fourni au système un travail

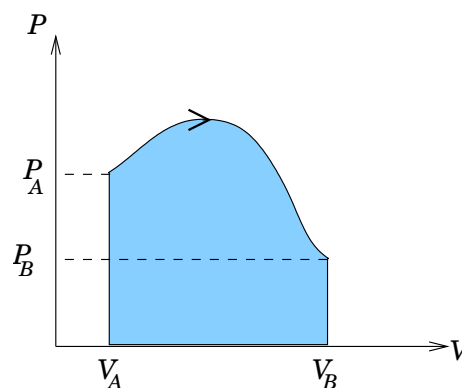
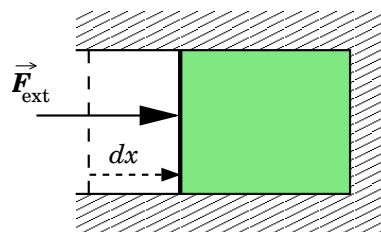
$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV . \quad (1)$$

Toujours prendre la convention : δW travail reçu par le système et $dV = V_{\text{final}} - V_{\text{initial}}$.

Pour une transformation finie d'un état A vers un état B cela donne

$$W = - \int_A^B P_{\text{ext}} dV . \quad (2)$$

Remarque : il arrive très souvent que dans (1) et (2) on puisse faire $P_{\text{ext}} = P$ (par exemple lors d'une transformation réversible). Dans ce cas $-W$ représente l'aire sous la courbe $P(V)$ dans le *diagramme de Clapeyron* (cf. ci-contre).



3 Chaleur

Une autre manière de faire subir une transformation à un corps : on le chauffe.

1 calorie (ca) : quantité de chaleur nécessaire pour faire passer 1 g d'eau de 14,5 °C à 15,5 °C (sous pression atmosphérique).

Les expériences de Joule ont prouvé l'équivalence mécanique de la chaleur qui s'interprète comme une énergie sous forme d'agitation désordonnée. $1 \text{ ca} = 4,1855 \text{ J}$.

Au passage, il est parfois utile de savoir que la constante des gaz parfaits vaut approximativement $R \simeq 2 \text{ cal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

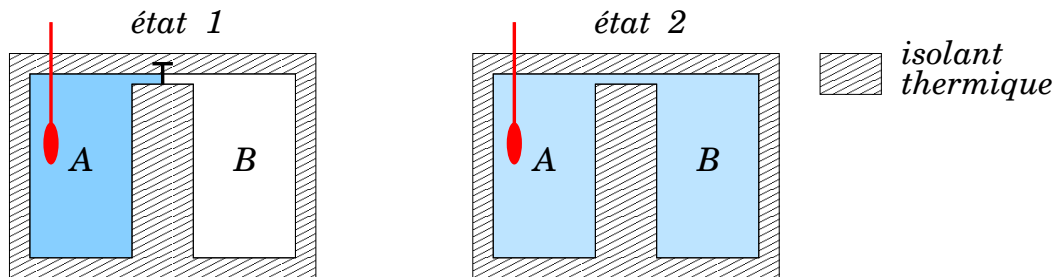
4 Le premier principe

- Il existe une fonction d'état, notée U , extensive, représentant l'énergie interne d'un système thermodynamique.
- Lorsqu'un système évolue d'un état d'équilibre A vers un état d'équilibre B , la variation de son énergie interne est égale à la somme des quantités de travail et de chaleur qu'il a reçues pendant la transformation :

$$U_B - U_A = \Delta U = W + Q . \quad (3)$$

- Détente de Joule-Gay-Lussac :

état 1: tout le gaz est dans A , B est vide. état 2: on a ouvert la vanne.



On a $W = 0$ et $Q = 0$, donc $U_2 = U_1$. Le thermomètre indique que la température reste approximativement constante. En fait, ce n'est exact que pour un gaz parfait. En effet, on peut montrer que l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend ni de V , ni de P et se met sous la forme $U = n \times \text{fct}(T)$. C'est la première loi de Joule.

Pour un gaz parfait monoatomique, $U = \frac{3}{2} n R T + U_0$. Pour un gaz parfait di-atomique dans des conditions usuelles de température ($10 \text{ K} \lesssim T \lesssim 2000 \text{ K}$) $U = \frac{5}{2} n R T + U_0$.

5 Capacités thermiques

Soit une transformation infinitésimale où le système passe d'un état P, V, T à $P + dP, V + dV, T + dT$ en recevant de l'extérieur une quantité de chaleur δQ . On suppose $dT \neq 0$ et on définit la capacité thermique du système *dans les conditions expérimentales considérées* comme $C_{C.E.} = \delta Q/dT$. $C_{C.E.}$ caractérise la "réponse" (en température) du système à un afflux de chaleur¹. Sont très souvent utilisées C_V , la capacité à volume constant, et C_P , la capacité à pression constante (avec $P = P_{\text{ext}}$). On montre facilement que

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V , \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P , \quad (4)$$

où $H = U + PV$ est l'enthalpie du système (c'est une fonction d'état). Ce sont des quantités extensives, et on travaille fréquemment avec des capacités thermiques molaires (notées \mathcal{C}_P et \mathcal{C}_V) ou par unité de masse (c_P et c_V).

¹On définira au chapitre V d'autres coefficients qui caractérisent la réponse en volume ou en pression.

- Pour un gaz parfait (4) conduit à la relation de Mayer

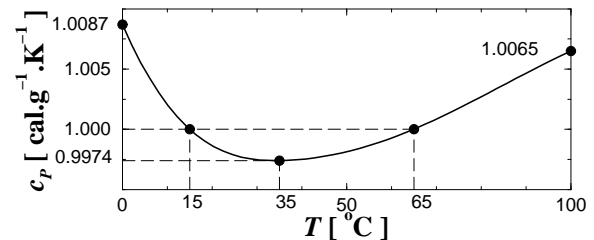
$$C_P - C_V = nR. \quad (5)$$

En définissant $\gamma = C_P/C_V$ cela donne (toujours pour un gaz parfait)

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}, \quad C_P = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}. \quad (6)$$

- Lors d'une transformation à pression constante avec $P = P_{\text{ext}}$ la quantité de chaleur reçue par le système est égale à sa variation d'enthalpie ($Q = \Delta H$). Cette remarque (qui a été utilisée pour écrire l'expression (4) de C_P) est utile en chimie où les réactions sont très fréquemment effectuées à l'air libre, c'est à dire à pression ambiante (cf. TD3, exo 6).

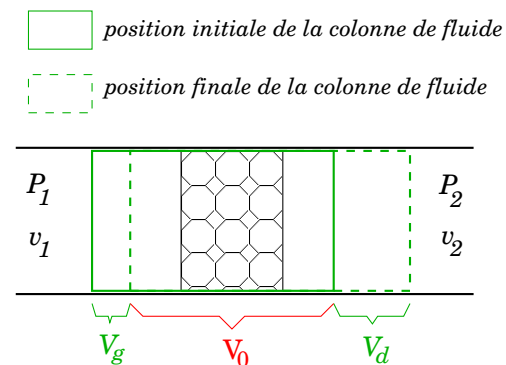
- Il est également utile de mémoriser que pour l'eau à 1 atm, $c_P(T = 15^\circ\text{C}) = 1 \text{ cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$. C'est la définition même de la calorie (cf. section 3). La capacité thermique c_P de l'eau a le comportement ci-contre (à 1 atm). On fait souvent l'approximation $c_P = c_V = 1 \text{ cal.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour toute température et toute pression.



6 Détente de Joule-Kelvin (ou Joule-Thomson)

Cette section ne fait pas, à proprement parler, partie du cours magistral, mais la détente de Joule-Kelvin constitue un paradigme très souvent discuté.

Un fluide s'écoule dans une canalisation calorifugée en présence d'une bourre de coton (ou d'un étranglement) qui a pour rôle de réduire la pression en aval. On considère qu'un régime permanent est atteint. Soient P_1 , v_1 et u_1 (respectivement P_2 , v_2 et u_2) la pression, le volume par particule et l'énergie interne par particule en amont (respectivement en aval).



On considère une colonne de fluide qui se déplace au cours de la détente (cf. figure). Elle reçoit un travail $W = P_1 V_g - P_2 V_d$. En régime permanent, le nombre N de particules contenu dans le volume entrant V_g est le même que celui contenu dans le volume sortant V_d , d'où $V_g = N v_1$ et $V_d = N v_2$.

En décomposant la colonne initiale en deux sous colonnes (une occupant le volume V_g et le reste dans V_0) et la colonne finale également (une occupant le volume V_d et le reste dans V_0) on

obtient $W = \Delta U = U_d - U_g$, où $U_g = N u_1$ (respectivement $U_d = N u_2$) est l'énergie interne des N particules contenues dans V_g (respectivement V_d). D'où

$$u_1 + P_1 v_1 = u_2 + P_2 v_2 . \quad (7)$$

C'est à dire que l'enthalpie par particule est la même en amont et en aval: la détente de Joule-Kelvin est isenthalpique. Elle est également clairement irréversible.

7 Récapitulatif

Voici un tableau résumant les propriétés de divers modèles de fluides. Il est tiré de l'ouvrage de S. Olivier et H. Gié ("Thermodynamique", Technique et documentation, Lavoisier 1996).

Ci-dessous l'appellation "phase condensée" correspond à une approximation assez souvent utilisée pour les liquides et les solides, qui n'a cependant pas le même status que la notion de gaz parfait (qui est elle universellement employée).

	gaz parfait mono atomique	gaz parfait quelconque	gaz parfait di-atomique	phase condensée
équation d'état	$PV = n R T$	$PV = n R T$	$PV = n R T$	$V \simeq C^{\text{ste}}$
U	$\frac{3}{2} n R T + U_0$	$n \times \text{fct}(T)$ $dU = C_V(T) dT$	$\frac{5}{2} n R T + U_0$	$dU \simeq C_V(T) dT$
$C_V = (\partial U / \partial T)_V$	$\frac{3}{2} n R$	$C_V(T) \geq \frac{3}{2} n R$	$\frac{5}{2} n R$	$C_V(T) \simeq C_P(T)$
$H = U + PV$	$\frac{5}{2} n R T + U_0$	$n \times \text{fct}(T)$ $dH = C_P(T) dT$	$\frac{7}{2} n R T + U_0$	$dH \simeq C_P(T) dT$
$C_P = (\partial H / \partial T)_P$	$\frac{5}{2} n R$	$C_P(T) \geq \frac{5}{2} n R$	$\frac{7}{2} n R$	$C_P(T) \simeq C_V(T)$
$\gamma = C_P / C_V$	$\frac{5}{3}$	$\gamma(T)$	$\frac{7}{5} = 1,4$	$\simeq 1$

• Enfin, quelques définitions :

- Système fermé : n'échange pas de particules avec l'extérieur ($N = C^{\text{ste}}$),
- Système calorifugé : n'échange pas de chaleur avec l'extérieur,
- Système isolé : n'échange ni chaleur ni travail avec l'extérieur,
- Transformation adiabatique : sans échange de chaleur,
(attention T peut varier lors d'une telle transformation !)
- Transformation isotherme : à température constante,
- Transformation isobare : à pression constante,
- Transformation isochore : à volume constant.

Chapitre III : Irréversibilité, Entropie, Second Principe

1 Définition

Il existe une fonction d'état (appelée entropie, notée S) ayant les propriétés suivantes :

(a) S est extensive, et en particulier, l'entropie d'un système composite est la somme des entropies des sous-systèmes.

(b) Un système évoluant sous l'effet de la modification de certaines contraintes extérieures sans apport de chaleur atteint l'équilibre dans un état où S est maximale (par rapport aux variations des grandeurs extensives caractérisant le système : $U, V, N...$).

(c) S est une fonction monotone et croissante de U .

Une formulation plus facile à retenir (mais légèrement moins précise) du point (b) ci-dessus est : "l'équilibre d'un système calorifugé est atteint lorsque S est maximale". De ce principe on déduit immédiatement la conséquence importante : l'entropie n'est pas (contrairement à l'énergie) une quantité conservative ; après la disparition d'une contrainte, S évolue pour un système isolé, sans échange avec l'extérieur (cf. l'expérience de Joule-Gay-Lussac, chap. II, section 4). En particulier, *Au cours de l'évolution d'un système fermé calorifugé d'un état initial 1 vers un état final 2, l'entropie ne peut qu'augmenter :*

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq 0 . \quad (1)$$

Si l'évolution $1 \rightarrow 2$ d'un système calorifugé est réversible, alors $2 \rightarrow 1$ est également possible, donc d'après (1) $S_2 = S_1$. La réciproque est également vraie, et donc, pour un système calorifugé, on a : réversibilité \equiv isentropique¹.

2 Identité thermodynamique

La définition de l'entropie que nous venons de donner est trop générale : elle ne permet pas de spécifier la forme exacte de la fonction S . Celle-ci est déterminée par le choix ci-dessous (motivé par des considérations physiques très précises, cf. le complément en fin de chapitre) :

Pour un système à l'équilibre thermodynamique, on a

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} , \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} . \quad (2)$$

Ce qui, à N fixé (cad. pour un système fermé), se mémorise plus aisément sous la forme équivalente :

$$dU = T dS - P dV . \quad (3)$$

Cette relation est appelée l'identité thermodynamique. En comparant avec la forme infinitésimale du premier principe ($dU = \delta W + \delta Q$) on voit que dans le cas réversible (en fait la réversibilité n'est pas nécessaire, il suffit que $P = P_{\text{ext}}$) on a une égalité terme à terme : $\delta W_{\text{rev}} = -PdV$ et donc $\delta Q_{\text{rev}} = TdS$.

¹Attention, cette équivalence n'est vraie que pour un système calorifugé. Pour un système non calorifugé, une transformation peut être réversible et non isentropique, cf. le cas d'égalité dans la formule de Clausius (5) ci-dessous.

Exercice: À partir de (3) montrer que, pour un gaz parfait dont C_V ne dépend pas de T , lors d'une transformation d'un état 1 vers un état 2, on a : $\Delta S = S_2 - S_1 = C_V \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1) = C_P \ln(T_2/T_1) - nR \ln(P_2/P_1)$. Et, lors d'une évolution isentropique d'un tel gaz parfait, en utilisant les expressions (6) du chapitre précédent, établir les relations de Laplace : $P V^\gamma = C^{\text{ste}}$, $T V^{\gamma-1} = C^{\text{ste}}$, $T^\gamma P^{1-\gamma} = C^{\text{ste}}$.

3 Systèmes non calorifugés

3.A Source de chaleur, ou thermostat

C'est un système fermé, n'échangeant aucun travail, et capable d'échanger de la chaleur sans que sa température T_{th} varie.

On a pour le thermostat $dT_{\text{th}} = \delta Q_{\text{th}}/C_{\text{C.E.}}^{\text{th}}$: un système réel s'approche d'autant mieux d'une source de chaleur que sa capacité thermique est élevée (c.a.d. lorsqu'il est très grand).

Lorsqu'un thermostat reçoit une quantité de chaleur Q_{th} son entropie varie d'une quantité

$$\Delta S_{\text{th}} = Q_{\text{th}}/T_{\text{th}}. \quad (4)$$

Cela se voit en décomposant en une infinité de transformations infinitésimales avec pour chacune $dU_{\text{th}} = \delta Q_{\text{th}} = T_{\text{th}} dS_{\text{th}}$ (c'est le premier principe appliqué au thermostat).

Lorsqu'un système évolue en échangeant de la chaleur avec un seul thermostat, on dit que la transformation est *monotherme*. Si il y a échange avec plusieurs sources de chaleur, la transformation est *polytherme*.

3.B Inégalité de Clausius (ou Carnot-Clausius)

On considère une transformation monotherme au cours de laquelle un système reçoit un travail W de l'extérieur, et une quantité de chaleur Q de la part du thermostat dont la température est T_{th} . En combinant (1) appliqué à l'ensemble {système + thermostat} et (4), on obtient

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_{\text{th}}}. \quad (5)$$

C'est l'inégalité de Clausius qui traduit le fait que l'entropie de l'univers ne peut qu'augmenter. On écrit parfois cette inégalité sous la forme $\Delta S = \Delta S_{\text{échan}} + \Delta S_{\text{créée}}$, où $\Delta S_{\text{échan}} = Q/T_{\text{th}}$ et on ne sait a priori rien sur $\Delta S_{\text{créée}}$ sinon qu'elle est positive. L'égalité est réalisée dans (5) si et seulement si la transformation est réversible². Dans ce cas, le système devant être en équilibre avec l'extérieur, on a $T = T_{\text{th}}$ à l'étape de la transformation où le système échange de la chaleur avec la source.

• En cas de transformation polytherme (N sources de chaleur) (5) se généralise immédiatement à

$$\Delta S \geq \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_{\text{th},i}}. \quad (6)$$

Ici également l'égalité est réalisée si et seulement si tous les échanges sont réversibles. Dans ce cas le système doit être en équilibre avec chaque source (c.a.d. $T = T_{\text{th},i}$) à l'étape de la transformation où il échange de la chaleur avec celle-ci (cf. le cycle de Carnot au chapitre suivant).

²et alors $\Delta S_{\text{créée}} = 0$.

4 Complément : Démonstration de l'identité thermodynamique

4.A Température thermodynamique

On considère le système isolé ci-contre. Il est formé de 2 sous-systèmes de volumes fixes V_1 et V_2 , pouvant échanger de la chaleur entre eux. Soient S , U , S_i et U_i l'entropie et l'énergie interne, respectivement du système total et du sous-système i ($i = 1$ ou 2). $U = U_1 + U_2$ est une constante. L'entropie totale $S = S_1(U_1, V_1) + S_2(U_2, V_2)$ est une fonction de U , V_1 , V_2 et U_1 . L'équilibre est atteint lorsqu'elle est maximale. On doit donc chercher les extréma de cette fonction en fonction du seul paramètre libre : U_1 . $(\partial S / \partial U_1)_{U, V_1, V_2} = 0$ se traduit par

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V_2} .$$

Cette condition d'équilibre doit être équivalente à la condition physiquement intuitive qui est celle de l'égalité des températures (cf. le "principe zéro de la thermodynamique", chap. I, section 3), de sorte que l'on peut en déduire que $(\partial S_i / \partial U_i)_{V_i} = f(T_i)$ sans que l'on puisse préciser la forme de la fonction $f(T)$ (qui doit cependant être positive d'après la définition de l'entropie, cf. section 1).

Supposons ensuite que les deux sous-systèmes sont initialement séparés, proches d'être en équilibre l'un avec l'autre (avec, par exemple, T_2 très légèrement supérieure à T_1) et sont mis en contact pour former le système total. Chacun des sous-systèmes voit son énergie interne et son entropie varier pour arriver à l'état d'équilibre final (de dU_i et dS_i respectivement, $i = 1, 2$). On a $dU_1 = -dU_2$ et $dS_i = f(T_i) dU_i$. L'entropie du système total ne peut qu'augmenter (il est isolé et la transformation est irréversible), ce qui se traduit par $dS = dS_1 + dS_2 = [f(T_1) - f(T_2)] dU_1 > 0$. Il est très légitime³ d'imposer $dU_1 > 0$, et donc $f(T_1) > f(T_2)$. On savait déjà que f est positive, on voit en outre que c'est une fonction décroissante de la température.

f est donc positive et décroissante. On ne peut rien dire de plus sur cette fonction, que l'on choisit de prendre comme valant $1/T$ [d'où le premier terme de la formule (2)]⁴.

4.B Pression

On considère à présent un système isolé formé de deux sous-systèmes pouvant échanger de la chaleur et dont les volumes sont variables avec la contrainte $V_1 + V_2 = V$ (les deux sous-systèmes sont séparés par un piston mobile sans frottement qui laisse passer la chaleur). L'entropie totale est une fonction $S(U, V, U_1, V_1)$ qui est extrémale à l'équilibre, de sorte que $(\partial S / \partial U_1)_{U, V, V_1} = 0$ et $(\partial S / \partial V_1)_{U, V, U_1} = 0$. La première relation traduit l'égalité des températures (on vient de le voir en 4.A) et il est logique de penser que la deuxième correspond à l'équilibre mécanique du piston: les volumes respectifs évoluent jusqu'à l'égalité des pressions.

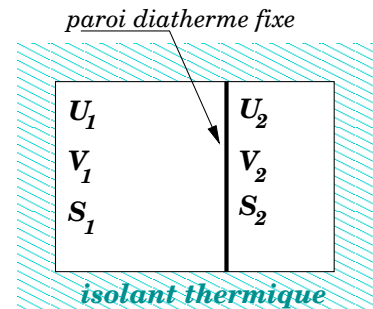
Cette seconde relation s'écrit

$$\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} \right)_{U_1} = \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right)_{U_2} .$$

Ici on a peu de latitude, car la discussion précédente a fixé les dimensions de l'entropie et on doit prendre comme définition de la pression thermodynamique $(\partial S_i / \partial V_i)_{U_i} = P_i / T_i$ [cf. formule (2)]. La seule ambiguïté est sur le signe: doit-on prendre $\pm P_i / T_i$? On peut vérifier que si les deux sous-systèmes sont initialement très voisins de l'équilibre avec la même température et $P_2 > P_1$ alors notre choix de signe impose que c'est le sous-système 1 qui voit son volume diminuer (en accord avec l'intuition physique).

³C'est légitime, mais c'est un ingrédient clé de notre démonstration ! $dU_1 < 0$ ne serait pas en contradiction avec le premier principe qui ne nous impose que l'égalité : $dU_1 + dU_2 = 0$.

⁴Un autre choix ($1/T^2$ par exemple) pourrait très bien convenir. Il correspondrait à une entropie différente de celle que l'on a l'habitude d'utiliser, mais qui aurait la même utilité en pratique.



Chapitre IV : Machines Thermiques

C'est un vieux problème qui reste d'actualité : la conversion de chaleur en travail. Nous allons faire des considérations très générales, sans spécifier les systèmes sur lesquels nous travaillons ni les mécanismes d'échange de chaleur et de travail avec l'extérieur. Il suffira de savoir que les systèmes considérés ne subissent dans ce chapitre *que des transformations cycliques*, comme le fluide réfrigérant dans un réfrigérateur, ou l'eau sous pression, vecteur de la chaleur dans une centrale nucléaire.

1 Machines monothermes

On considère un système échangeant du travail avec l'extérieur (W à chaque cycle) et de la chaleur avec une source unique dont la température est T_1 (Q_1 par cycle). En utilisant le premier et le second principe (sous la forme de l'inégalité de Clausius) on obtient

$$\begin{cases} W + Q_1 = 0 & \text{(premier principe avec } \Delta U = 0 \text{ puisque cyclique) ,} \\ Q_1/T_1 \leq 0 & \text{(inégalité de Clausius avec } \Delta S = 0 \text{ puisque cyclique) .} \end{cases} \quad (1)$$

Il est alors clair que $W \geq 0$: le système reçoit du travail de l'extérieur, ce n'est donc pas un moteur. Cela correspond à l'énoncé de Kelvin du second principe : *Une transformation dont le seul résultat est de transformer en travail de la chaleur extraite d'une seule source de chaleur est impossible.*

2 Machines dithermes

On notera T_1 la température de la source froide et T_2 celle de la source chaude. On refait la même analyse que précédemment:

$$\begin{cases} W + Q_1 + Q_2 = 0 , \\ Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \leq 0 . \end{cases} \quad (2)$$

Dans le cas où $W = 0$ on voit que $Q_2 \geq 0$: la source chaude a fourni de la chaleur (et la source froide en a reçue car $Q_1 = -Q_2$). Cela correspond à l'énoncé de Clausius du second principe : *Il n'existe pas de processus dont le seul effet serait de faire passer de la chaleur d'une source froide vers une source chaude.*

Exercice: montrer que l'entropie créée au cours d'un cycle ditherme est $\Delta S_{\text{créée}} = -Q_1/T_1 - Q_2/T_2$.

2.A Cycle moteur ($W < 0$)

On définit l'efficacité η (souvent appelée abusivement "rendement") par

$$\eta = \frac{\text{ce qui nous intéresse}}{\text{ce que cela nous coûte}} . \quad (3)$$

Das le cas d'un moteur cela correspond à :

$$\eta = \frac{-W}{Q_2} \leq \frac{T_2 - T_1}{T_2} . \quad (4)$$

Dans (4) l'égalité est réalisée dans le cas d'un fonctionnement réversible (idem pour les formules (5) et (6) ci-dessous).

2.B Cycle récepteur ($W > 0$) : réfrigérateurs et pompes à chaleur

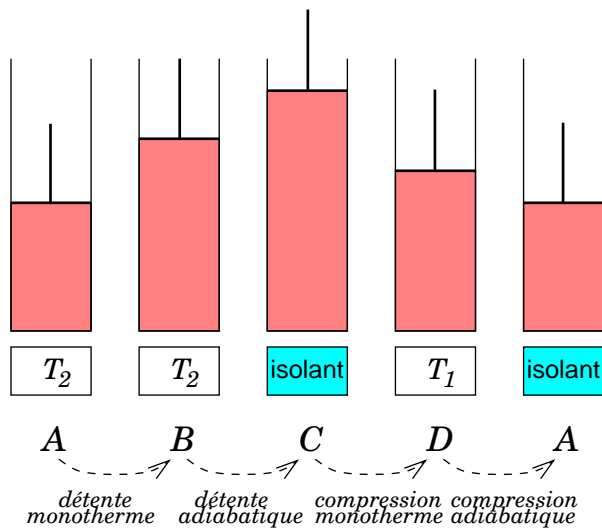
Pour un réfrigérateur la définition (3) et l'analyse (2) donnent :

$$\eta = \frac{Q_1}{W} \leq \frac{T_1}{T_2 - T_1}. \quad (5)$$

Pour une pompe à chaleur :

$$\eta = \frac{-Q_2}{W} \leq \frac{T_2}{T_2 - T_1}. \quad (6)$$

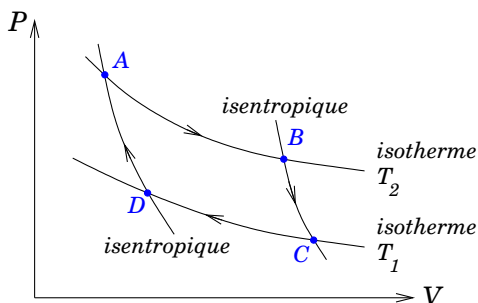
3 Cycle de Carnot



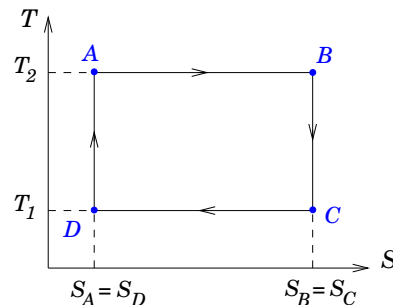
C'est le seul cycle moteur ditherme réversible. Pour être réversible, il faut en effet être (au moment de chaque échange) à la même température que la source avec laquelle on échange de la chaleur, et lorsqu'on n'est pas en contact avec les thermostats (c.a.d. adiabatique), la réversibilité entraîne l'isentropie. D'où l'allure sur les diagrammes ci-dessous (diagramme de Clapeyron et diagramme T, S).

Il est à noter que le système considéré n'est pas nécessairement un gaz parfait.

Sur un diagramme de Clapeyron :



Sur un diagramme T, S :



On a $Q_{AB} = T_2(S_B - S_A)$ (c'est le cas d'égalité dans la formule de Clausius (5) du chap. précédent), $Q_{CD} = T_1(S_D - S_C) = -T_1(S_B - S_A)$, et $Q_{BC} = Q_{DA} = 0$. D'où $\eta = -W/Q_{AB} = (Q_{AB} + Q_{CD})/Q_{AB} = (T_2 - T_1)/T_2$. On retrouve la version réversible de (4).

Chapitre V : Potentiels Thermodynamiques

On connaît déjà l'énergie interne U , et l'enthalpie $H = U + PV$, qui vérifient

$$dU = T dS - P dV, \quad dH = T dS + V dP. \quad (1)$$

On définit l'énergie libre $F = U - TS$, et l'enthalpie libre $G = H - TS$. On a

$$dF = -S dT - P dV, \quad dG = -S dT + V dP. \quad (2)$$

1 Relations de Maxwell

Avec les versions (1) et (2) de l'identité thermodynamique on obtient [cf. éq. (18)] :

$$\begin{aligned} \text{avec } U : \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V, & \text{avec } H : \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P, \\ \text{avec } F : \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, & \text{avec } G : \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \end{aligned} \quad (3)$$

2 Relations de Clapeyron

2.A Coefficients calorimétriques

En écrivant $C_V = [\partial(F + TS)/\partial T]_V$, $C_P = [\partial(G + TS)/\partial T]_P$ et en utilisant les identités (2) on obtient

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \quad (4)$$

On est alors conduit à définir deux nouvelles fonctions d'état

$$\ell = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \quad k = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, \quad \text{de sorte que} \quad T dS = \begin{cases} C_V dT + \ell dV, \\ C_P dT + k dP. \end{cases} \quad (5)$$

ℓ est intensive, k est extensive. L'expression de droite de (5) aide à comprendre la signification physique de ces paramètres: $T dS = \delta Q_{\text{rev}}$ est la quantité de chaleur reçue par un système lors d'une transformation infinitésimale réversible. ℓ est le "coefficient de chaleur de dilatation isotherme" et k le "coefficient de chaleur de compression isotherme".

2.B Relations de Clapeyron

En utilisant les relations de Maxwell appropriées, les deux premières des Eqs. (5) s'écrivent

$$\ell = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \quad k = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (6)$$

Ce sont les relations de Clapeyron. Il en existe d'autres (moins utiles) :

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P. \quad (7)$$

Les relations de Clapeyron sont très puissantes: (6) permet de déterminer certains coefficients calorimétriques (ℓ et k) à partir de la seule connaissance de l'équation d'état, et même mieux, à partir des seuls coefficients thermo-élastiques (cf. leur définition à la section 5 du chapitre I; les relations (6) montrent que $\ell = TP\beta$ et $k = -TV\alpha$). (7) indique comment les capacités thermiques C_V et C_P dépendent de V et P . Par contre, la thermodynamique est muette sur leur dépendance en T : on a ici, comme pour la détermination de l'équation d'état, besoin d'informations expérimentales.

3 Énergie libre

3.A Évolution monotherme sans travail extérieur

On est en équilibre avec un thermostat de température T_0 ($T = T_0$), l'ensemble {système + thermostat} étant isolé thermiquement et mécaniquement. Très souvent on considère un gaz et alors la plupart du temps "sans travail extérieur" \equiv isochore¹. On relâche une contrainte et le système évolue alors de l'état 1 vers l'état 2. Au cours de cette évolution le système reçoit du thermostat une quantité de chaleur Q . On a

$$\begin{cases} U_2 - U_1 = Q & \text{(premier principe),} \\ S_2 - S_1 \geq Q/T & \text{(inégalité de Clausius),} \end{cases} \quad \text{d'où } \Delta F = F_2 - F_1 \leq 0. \quad (8)$$

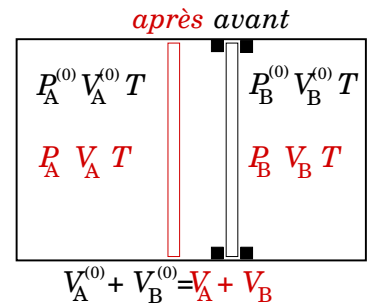
L'évolution vers un nouvel état d'équilibre s'accompagne d'une diminution d'énergie interne (avec toutefois $\Delta F = 0$ dans le cas réversible). L'ensemble {système + thermostat} est calorifugé et a une variation d'entropie $\Delta S_{\text{tot}} = -\Delta F/T$. D'après le second principe, on maximise S_{tot} , donc ΔF est la plus grande et négative possible. On en déduit :

- *Lorsqu'un système en équilibre avec un thermostat évolue (à la suite de la levée de certaines contraintes) sans échange de travail avec l'extérieur, son énergie libre diminue. Dans l'état final elle est minimale (elle prend la valeur minimale compatible avec les contraintes qui subsistent).*

3.B Exemple : équilibre des pressions

On considère le système ci-contre qui est en équilibre avec un thermostat à la température T . Le piston, initialement retenu par des cales, sépare deux gaz (A) et (B). Une fois les cales enlevées, le piston est mobile sans frottement. Dans l'état d'équilibre final, l'énergie libre totale $F = F_A(T, V_A) + F_B(T, V_B)$ doit être minimale sous la contrainte $V_A + V_B = C^{\text{ste}}$. On peut donc considérer F comme une fonction de T et V_A seulement, et il faut alors annuler $(\partial F/\partial V_A)_T$:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V_A}\right)_T = \left(\frac{\partial F_A}{\partial V_A}\right)_T - \left(\frac{\partial F_B}{\partial V_B}\right)_T = 0, \quad \text{soit } P_A = P_B. \quad (9)$$



¹Ce n'est pas toujours vrai: cf. la détente de Joule-Gay-Lussac. Cependant c'est vrai en général, c.a.d qu'on réussit à faire une chose étrange: une transformation isotherme et isochore non triviale; cf l'exemple traité en 3.B.

En outre, pour que l'équilibre soit stable et que F soit minimale, il faut que $(\partial^2 F / \partial V_A^2)_T \geq 0$. Cela se traduit par

$$-\left(\frac{\partial P_A}{\partial V_A}\right)_T - \left(\frac{\partial P_B}{\partial V_B}\right)_T \geq 0. \quad (10)$$

Jusqu'à présent, on n'a fait aucune hypothèse sur la nature des gaz présents dans les deux compartiments. Considérons une configuration où l'on a la même substance dans les deux compartiments². La condition (10) de stabilité de l'équilibre s'écrit alors $(\chi_T)^{-1}(1/V_A + 1/V_B) \geq 0$ [où χ_T est défini chap. I, éq. (8)]. On obtient donc comme une conséquence du second principe que la compressibilité isotherme d'une substance doit être positive.

3.C Travail maximum récupérable

On se place dans la même configuration qu'en 3.A, mais ici on s'autorise à recevoir de l'extérieur une quantité de travail W (algébrique). En refaisant la même analyse que (8) on obtient

$$-\Delta F = F_1 - F_2 \geq -W. \quad (11)$$

On a égalité dans le cas réversible. La quantité $F_1 - F_2$ est la quantité maximale de travail qu'il est possible de récupérer lors d'une transformation d'un système couplé à un thermostat (avec $T = T_0$). Question: pourquoi peut-on extraire du travail avec une seule source de chaleur (comme on le fait ici) sans violer le second principe sous sa forme "énoncé de Kelvin" (cf. chapitre IV, section 1) ?

4 Enthalpie libre

4.A Évolution monotherme et monobare

On considère le même système qu'en 3.A, mais en outre couplé à un *réservoir de pression* à la pression P_0 . C'est à dire que le travail fourni par l'extérieur est $-P_0 \Delta V$. On considère que le système reste en équilibre avec le réservoir de pression de sorte que $P = P_0$ (évolution monobare).

L'analyse (8) conduit ici à

$$\Delta G = G_2 - G_1 \leq 0. \quad (12)$$

On a égalité si et seulement si la transformation est réversible. On démontre également que G est extrémale dans l'état final (démonstration similaire à celle de 3.A), de sorte que

• *Lorsqu'un système en équilibre avec un thermostat et une source de pression évolue à la suite de la levée de certaines contraintes sans échanger d'autre travail avec l'extérieur que celui des forces de pression, son enthalpie libre diminue. Dans l'état final elle est minimale (elle prend la valeur minimale compatible avec les contraintes qui subsistent).*

4.B Exemple : équilibre entre deux phases d'un corps pur

C'est un exemple important de ce qui précède. Soient deux phases d'un corps pur (α et β par exemple) en équilibre mutuel. On a $V = V_\alpha + V_\beta$, $U = U_\alpha + U_\beta$ et $G = G_\alpha + G_\beta$ (notations

²Ce n'est pas obligatoirement un gaz, encore moins un gaz parfait.

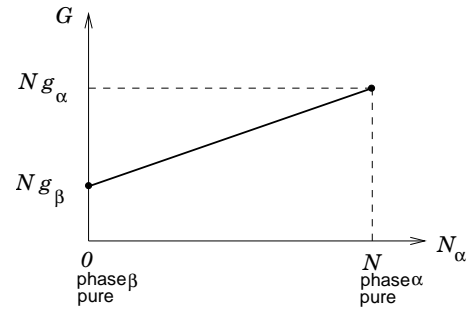
évidentes). G étant une fonction extensive³, on a pour deux phases non miscibles

$$G(T, P, N_\alpha, N_\beta) = N_\alpha \times g_\alpha(T, P) + N_\beta \times g_\beta(T, P) . \quad (13)$$

La relation $N = N_\alpha + N_\beta$ permet alors d'écrire

$$G(T, P, N_\alpha, N) = N_\alpha \times [g_\alpha(T, P) - g_\beta(T, P)] + N \times g_\beta(T, P) . \quad (14)$$

Si par exemple on est dans des conditions de température et de pression telles que $g_\alpha > g_\beta$ alors, avec le principe d'enthalpie libre minimum (section 4.A), on voit que le système préfère être dans la phase β : un système diphasé hors équilibre évolue dans le sens de l'appauvrissement de la phase dont l'enthalpie par particule est la plus élevée jusqu'à disparition de cette phase.



On voit donc que l'équilibre entre les deux phase α et β n'est possible que lorsque

$$g_\alpha(T, P) = g_\beta(T, P) . \quad (15)$$

Et dans ce cas, G est indépendant de N_α (et de N_β) : l'équilibre diphasé est alors possible quelles que soient les proportions relatives des deux phases, et la transition est réversible.

En effet, lorsque (15) est vérifiée, une transformation où tout ou partie des particules changent de phase se fait à enthalpie libre constante : on est dans le cas d'égalité de (12) qui correspond bien à une évolution réversible.

4.C Travail maximum récupérable (autre que celui des forces de pression)

On considère un système en équilibre avec un thermostat ($T = C^{\text{ste}} = T_0$) et une source de pression ($P = C^{\text{ste}} = P_0$). Soit une transformation au cours de laquelle le système reçoit de l'extérieur une quantité de travail (autre que le travail des forces de pression) W^* , une quantité de chaleur Q et un travail des forces de pression $-P \Delta V$. On a

$$\begin{cases} H_2 - H_1 = Q + W^* & \text{(premier principe) ,} \\ S_2 - S_1 \geq Q/T & \text{(inégalité de Clausius) .} \end{cases} \quad (16)$$

Cela conduit immédiatement à

$$-\Delta G = G_1 - G_2 \geq -W^* . \quad (17)$$

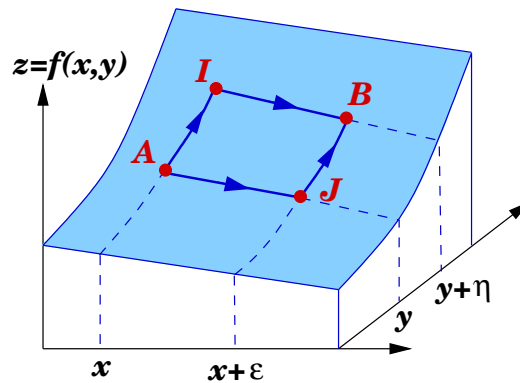
On a égalité dans le cas réversible. La quantité $G_1 - G_2$ est le travail maximum (autre que celui des forces de pression) qu'il est possible de récupérer lors d'une transformation d'un système couplé à un thermostat (avec $T = T_0$) et une source de pression (avec $P = P_0$). C'est utile par exemple pour l'étude des piles chimiques.

³L'intérêt de l'utilisation de l'enthalpie libre provient de la simplicité de sa dépendance en N . Pour une phase unique, de $dU = TdS - PdV$, on tire par exemple $U = N \times \text{fct}(\frac{S}{N}, \frac{V}{N})$ qui est assez moche, alors que $dG = -SdT + VdP$ conduit à la relation simple $G = N \times \text{fct}(T, P) = N \times g(T, P)$.

5 Complément : théorème de Schwarz

On démontre ici le résultat bien connu (18) sur les dérivées croisées. On a pris la peine de rédiger cette démonstration parce qu'on utilise souvent le théorème de Schwarz comme une recette en oubliant d'où il est tiré. C'est dommage car il a une origine géométrique simple, qui correspond bien à l'esprit du cours. Mais sa démonstration n'est pas à connaître dans le cadre d'un cours de thermodynamique.

Soit une fonction f (de $\mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$) deux fois continuellement dérivable. Localement la fonction a l'allure représentée sur le graphe ci-dessous : $z = f(x, y)$.



Soient $z_A = f(x, y)$ et $z_B = f(x + \varepsilon, y + \eta)$. Calculons de deux manières la variation $\Delta f = z_B - z_A$ en nous limitant au premier ordre en ε et η . Le long du trajet AIB on a

$$\Delta f = (z_B - z_I) + (z_I - z_A) = \varepsilon \times \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y (x, y + \eta) + \eta \times \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x (x, y),$$

où, par exemple, $(\partial f / \partial x)_y (x, y + \eta)$ signifie “dérivée partielle de f par rapport à x évaluée au point de coordonnées $(x, y + \eta)$ ”.

En travaillant le long du trajet AJB on obtient :

$$\Delta f = (z_B - z_J) + (z_J - z_A) = \eta \times \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x (x + \varepsilon, y) + \varepsilon \times \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y (x, y).$$

En égalant les deux expressions cela donne :

$$\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x (x + \varepsilon, y) - \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x (x, y)}{\varepsilon} = \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y (x, y + \eta) - \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y (x, y)}{\eta},$$

Ce qui s'écrit en prenant la limite ε et $\eta \rightarrow 0$:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \right]_y = \frac{\partial}{\partial y} \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \right]_x,$$

où les dérivées sont évaluées en (x, y) . Sous forme condensée, moins explicite mais plus parlante on écrit :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}. \quad (18)$$

Chapitre VI : Transitions de Phase

On va principalement étudier les états solide, liquide ou gazeux d'un corps pur, mais il y a de très nombreuses autres transitions de phase (aimanté/non aimanté pour une substance ferromagnétique, supraconducteur/normal pour un conducteur, ordre/désordre pour un alliage ...).

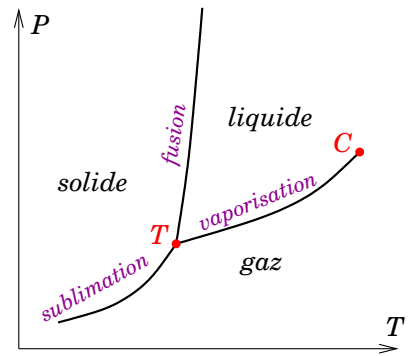
1 Le diagramme $P - T$

1.A Discussion générale

Schématiquement on a la figure ci-contre. T est appelé point triple, c'est le seul point où les trois phases coexistent. Pour l'eau $T_T = 0,01 \text{ °C}$ et $P_T = 613 \text{ Pa} = 6 \times 10^{-3} \text{ atm}$. C est le point critique, au delà duquel il n'y a plus de différence entre liquide et gaz. Pour l'eau $T_C = 374 \text{ °C}$ et $P_C = 218 \text{ atm}$.

Vocabulaire:

liquide \rightarrow gaz: vaporisation	gaz \rightarrow liquide: condensation ou liquéfaction
solide \rightarrow liquide: fusion	liquide \rightarrow solide: solidification
solide \rightarrow gaz: sublimation	gaz \rightarrow solide: condensation



1.B Équilibre entre deux phases

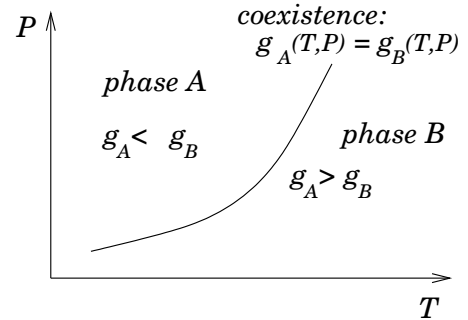
L'équation $g_A(T, P) = g_B(T, P)$ définit une ligne dans le diagramme (P, T) : la courbe de coexistence des deux phases. Lorsqu'une substance subit une transition de phase, elle échange de l'énergie avec l'extérieur, à la fois sous forme de travail (parce que son volume varie) et sous forme de chaleur. Dans les conditions d'équilibre, le passage de $A \rightarrow B$ s'effectue à T et P fixes (cf. courbe ci-contre) et le système reçoit une quantité de chaleur

$$Q_{A \rightarrow B} = H_B - H_A = \Delta H_{A \rightarrow B}. \quad (1)$$

Il est utile de remarquer que la transition de phase à l'équilibre est réversible (cf. section 4.B du chap. précédent) et correspond donc à une variation d'entropie $\Delta S = Q_{A \rightarrow B}/T$ d'après l'(in)égalité de Clausius. On note $L_{A \rightarrow B} = Q_{A \rightarrow B}/\text{masse}$. $L_{A \rightarrow B}$ est la "chaleur latente" de la transition, elle n'est définie que dans les conditions de la coexistence, c'est donc une fonction de T (ou P) seulement. Si h et s sont l'enthalpie et l'entropie massique dans les conditions de la coexistence, on a

$$L_{A \rightarrow B} = h_B - h_A = T(s_B - s_A) = T(v_B - v_A) \left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{coex}}. \quad (2)$$

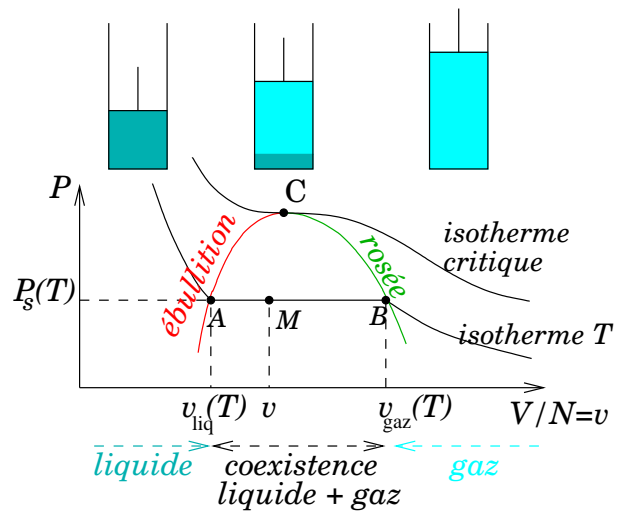
L'égalité centrale dans (2) est immédiate avec $g = h - Ts$ et $g_A = g_B$. Elle implique que pour tous les corps purs L_{fusion} , L_{vapor} et L_{subli} sont > 0 puisque $s_{\text{vapeur}} > s_{\text{liquide}} > s_{\text{solide}}$. Avec l'égalité de gauche de (2) il est facile de voir qu'au point triple on a $L_{\text{subli}} = L_{\text{vapor}} + L_{\text{fusion}}$.



L'égalité de droite de (2) est la "relation de (Clausius-)Clapeyron". Elle fait intervenir les volumes massiques v_A et v_B dans chaque phase. Elle se démontre par exemple en considérant deux points proches sur la courbe de coexistence de la figure ci-dessus (cf. cours magistral). Le long de la courbe de vaporisation, comme $v_{\text{gaz}} > v_{\text{liquide}}$ et que $L_{\text{vapor}} > 0$ la relation de Clapeyron entraîne que l'on a toujours $dP/dT > 0$. Idem pour la courbe de sublimation. Par contre cela n'est pas toujours valable pour la courbe de fusion car il arrive que le liquide soit plus dense que le solide. En particulier, pour l'eau : les glaçons flottent sur le liquide et donc $(dP/dT)_{\text{fusion}} < 0$. Cela a par exemple des conséquences importantes sur l'aptitude des glaciers à "avaler" les obstacles.

2 Le diagramme $P - V$ (de Clapeyron)

On ne va considérer ici que l'équilibre liquide/gaz. Expérimentalement, lorsqu'on diminue à température constante le volume occupé par un corps pur gazeux (CO_2 par exemple) on observe ce qui est illustré sur la figure ci-contre. Le lieu des points de transition sur ce diagramme définit ce que l'on appelle la "courbe de saturation" (qui se décompose en courbe de rosée et courbe d'ébullition). Le fait que, durant la coexistence, la pression reste rigoureusement constante est une conséquence de l'égalité $g_{\text{liq}}(T, P) = g_{\text{gaz}}(T, P)$ à l'équilibre. Les isothermes sont appelés isothermes d'Andrews. C est le point critique. L'isotherme d'Andrews à T_c a un point d'inflexion en C . Le système au delà de C correspond à un fluide "supercritique".



À la coexistence on écrit $N = N_{\text{liq}} + N_{\text{gaz}}$ avec $N_{\text{liq}} = xN$ et $N_{\text{gaz}} = (1 - x)N$, où x est le *titre du mélange en liquide*¹. Les deux phases étant disjointes, le volume total vaut $V = V_{\text{liq}} + V_{\text{gaz}}$ et on obtient facilement pour les volumes par particule

$$V/N = v = x v_{\text{liq}} + (1 - x) v_{\text{gaz}} . \quad (3)$$

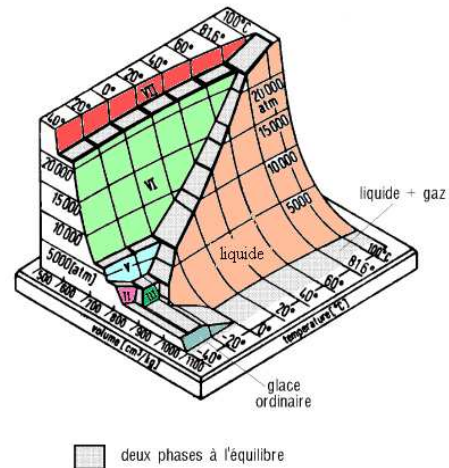
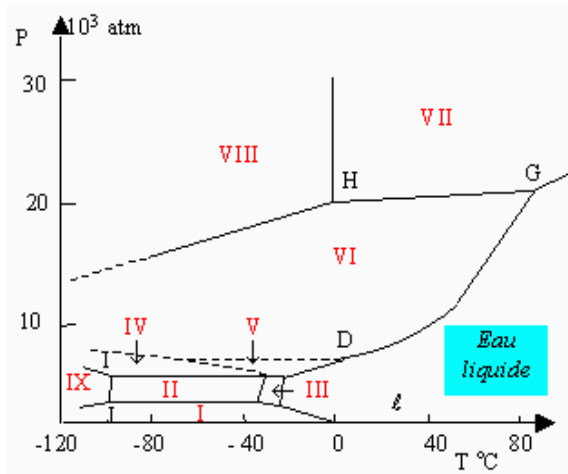
M étant le point représentatif du système sur l'isotherme d'Andrews on a donc $x = MB/AB$. Cette relation est connue sous le nom de "théorème des moments". En exploitant l'additivité des fonctions d'état on obtient également pour $u = U/N$:

$$u = x u_{\text{liq}} + (1 - x) u_{\text{gaz}} , \quad (4)$$

et des relations identiques pour h , s (et g , mais là c'est trivial puisque l'équilibre implique $g_{\text{liq}} = g_{\text{gaz}}$).

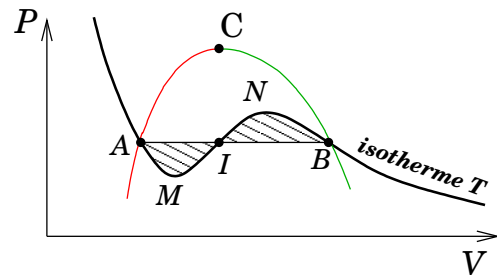
¹ x peut être défini de manière équivalente par le rapport des masses ($x = m_{\text{liq}}/m$) et on parle souvent de titre massique.

• On peut tracer un diagramme de phases à trois dimensions (avec les axes P - T - V) qui synthétise l'information présentée de manière parcellaire dans les diagrammes P - T et P - V . C'est la figure qui est reproduite sur la page de couverture de ce polycopié. Elle illustre un cas typique (mais simplifié !) de diagramme des phases d'un corps pur. Le cas de l'eau par exemple, est compliqué par l'existence de nombreuses phases solides (numérotées avec des chiffres romains sur les figures ci-dessous)



3 Construction de Maxwell

Les équations d'état (comme celle de Van der Waals) ne rendent pas directement compte de l'apparition de deux phases distinctes et de l'existence d'un palier d'équilibre liquide-vapeur. Un isotherme construit d'après l'équation de Van der Waals, au dessous de T_c , l'allure illustrée dans la figure ci-contre : une droite horizontale le coupe en (un ou) trois points, A , I et B . D'après le "théorème de Maxwell", cette droite coïncide avec le palier de liquéfaction AB lorsque les deux aires AMI et INB (hachurées sur la figure) sont égales.



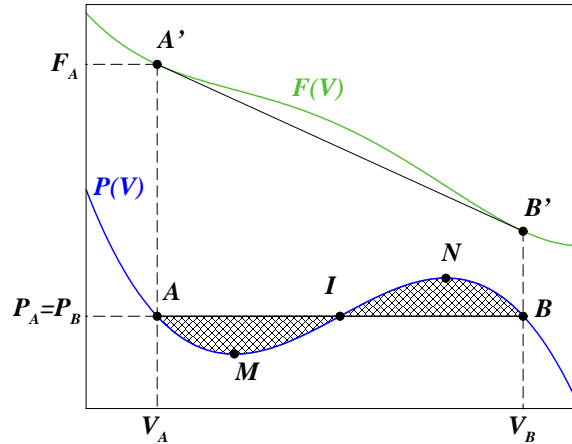
Ce théorème peut être démontré de manière très économique et élégante : on peut former un cycle monotherme en allant de A à B le long de l'isotherme curviligne $AMINB$ et en revenant de B à A par le palier horizontal BA (en faisant alors subir au système une transition de phase). Si ce cycle peut être décrit de façon réversible², le travail associé doit être nul puisque $0 = \Delta U = W_{\text{rev}} + Q_{\text{rev}}$ et $0 = \Delta S \stackrel{\text{ici}}{=} Q_{\text{rev}}/T$. Or ce travail est représenté par l'aire des deux boucles, l'une $INBI$ décrite dans le sens des aiguilles d'une montre ($W < 0$), l'autre $AMIA$ décrite dans le sens inverse ($W > 0$). Donc, en valeur absolue, les deux aires sont égales.

²Ce point est sujet à caution : la partie MN du cycle est certainement difficile à parcourir de manière quasi-statique, car elle correspond à une zone où le système est instable. En toute rigueur, on ne peut donc pas faire l'économie d'une démonstration plus pédestre du théorème de Maxwell, c'est l'objet du complément qui suit.

4 Complément : Construction de Maxwell

On considère une quantité donnée d'une substance (disons N molécules) dont on peut faire varier le volume et dont la température est fixée à une valeur constante par un thermostat.

Si, dans le diagramme de Clapeyron, l'isotherme a l'allure représentée sur la figure ci-contre [courbe $P(V)$], alors il est clair qu'entre les points M et N le système est instable puisque dans cette zone $(\partial P/\partial V)_T > 0$, (cf. exercice 3.B, chap. V). Pour contourner cette difficulté on a recours à la construction (de Maxwell) qui est présentée ci-dessous et qui identifie cette pathologie comme le signe d'une transition de phase.



4.A Aspect géométrique

La pression $P_A = P_B$ est choisie telle que les aires AMI et INB (hachurées sur la figure) soient égales. Cela se traduit par (en notant $P_{A/B}$ la valeur commune de P_A et P_B)

$$P_{A/B}(V_B - V_A) = \int_{V_A}^{V_B} P dV = F_A - F_B . \quad (5)$$

La deuxième égalité découle de la relation $P = -(\partial F/\partial V)_T$ (cf. éq. (2), chap. V).

Alors la droite qui joint les points (V_A, F_A) et (V_B, F_B) est tangente à la courbe $F(V)$ aux deux points A' et B' (on parle de bi-tangente) puisque, d'après (5),

$$\frac{F_B - F_A}{V_B - V_A} = -P_{A/B} = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{A/B} .$$

4.B Contourner l'instabilité

Pour éviter la zone instable, on suppose que le système choisit sur le diagramme de Clapeyron un chemin qui correspond à la ligne droite entre A et B [et se déplace donc entre A' et B' le long de la bi-tangente sur le diagramme $F(V)$]. Dans cette région on peut toujours écrire le volume sous la forme $V = x V_A + (1 - x) V_B$ avec $x \in [0, 1]^3$. On considère alors le système comme composé de $x N$ molécules occupant un volume $x V_A$ (et formant ce que l'on appellera la phase A) à côté de $(1 - x) N$ molécules occupant un volume $(1 - x) V_B$ (formant la phase B).

Il est facile de vérifier (en écrivant l'équation de la bi-tangente) que l'énergie libre correspondante s'écrit $F = x F_A + (1 - x) F_B$, ce qui correspond bien à une coexistence de deux phases sans mélange. En outre, les enthalpies libres des phases A et B sont égales [cela découle de l'éq. (5)] et sont aussi égales à l'enthalpie libre d'un point quelconque sur la bi-tangente.

Nous avons donc rempli notre contrat grâce à une construction ad hoc (dîte construction de Maxwell) qui permet de contourner l'instabilité et qui correspond à ce que l'on sait d'une transition de phase : vérification du théorème des moments et égalité des enthalpies massiques avec un équilibre indépendant de la fraction relative des phases A et B .

³Quel nom peut-on donner à la variable x ?

Chapitre VII : Transport Diffusif

1 Diffusion de particules

1.A Approche macroscopique

Figures dans un monde unidimensionnel (les encarts dans les figures (a) et (b) représentent schématiquement ce qui se passe à 2 ou 3 dimensions). On appelle ρ le nombre de particules par unité de

$$\begin{cases} \text{longueur à 1D, avec } [\rho_{1D}(x, t)] = L^{-1}, \\ \text{volume à 3D, avec } [\rho_{3D}(\vec{r}, t)] = L^{-3}. \end{cases}$$

Pour passer de la figure (a) à la figure (b) il faut un courant de matière associé à un vecteur \vec{J} que l'on appelle densité de courant et qui, à l'instant t , a l'allure illustrée sur la figure (c).

À 1D on a $\vec{J} = J_x(x, t) \vec{e}_x$ et, d'après la figure ci-contre, il est loisible de postuler que $J_x(x, t) \propto -\partial\rho/\partial x$. C'est la loi de Fick qui s'écrit (formule valable pour toutes dimensions)

$$\vec{J}(\vec{r}, t) = -D \vec{\nabla} \rho(\vec{r}, t). \quad (1)$$

D est le *coefficient de diffusion*, c'est un coefficient phénoménologique qui dépend du milieu, des molécules qui diffusent dans ce milieu et de la température.

En dimension d ($d = 1, 2$ ou 3) $[\rho] = L^{-d}$, $[\vec{J}] = L^{-(d-1)}T^{-1}$ puisque son flux est un courant de particules (de dimension T^{-1}), et (1) conduit donc à $[D] = L^2T^{-1}$ (indépendant de d). Voici quelques valeurs typiques:

diffusant	sucre	H ₂	H ₂	vapeur d'eau	Al
matrice	H ₂ O liquide	H ₂ O liquide	air	air	Cu solide
D en m ² .s ⁻¹	$0,52 \times 10^{-9}$	$5,13 \times 10^{-9}$	$7,12 \times 10^{-5}$	$2,2 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-30}$

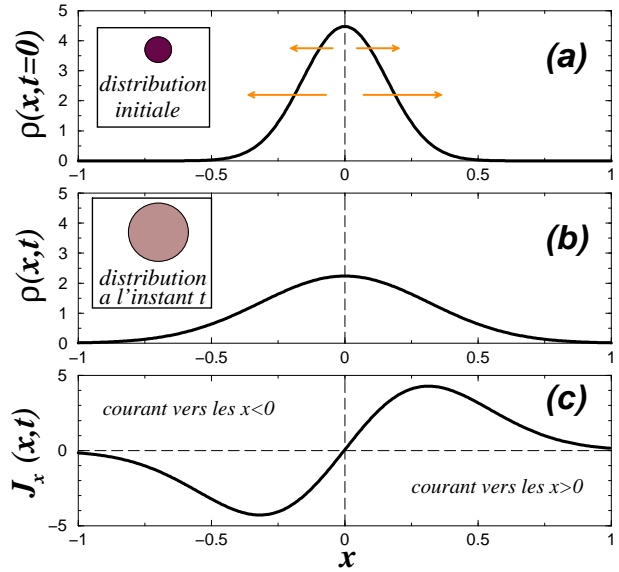
L'équation de conservation de la matière (démontrée en cours magistral) s'écrit

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0. \quad (2)$$

Combinée à (1), elle conduit à l'équation pilote de la diffusion :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \vec{\nabla}^2 \rho. \quad (3)$$

Étant donnée une distribution initiale $\rho(\vec{r}, 0)$, (3) permet de calculer $\rho(\vec{r}, t)$. En dimension d on



montre que¹ :

$$\rho(\vec{r}, t) = \int_{\mathbb{R}^d} d^d r' K(\vec{r} - \vec{r}', t) \rho(\vec{r}', 0) \quad \text{avec} \quad K(\vec{R}, t) = (4\pi Dt)^{d/2} \exp\left\{-\frac{\vec{R}^2}{4Dt}\right\}. \quad (4)$$

On ne va pas rentrer en détail dans ces considérations (et d'ailleurs l'éq. (4) n'est pas à retenir), mais plutôt évaluer les temps caractéristiques de diffusion qui découlent de (3).

Soit \mathcal{T} un temps typique de diffusion pendant lequel la distribution ρ s'étale sur une distance \mathcal{L} . Très grossièrement, $\partial\rho/\partial t \approx \rho/\mathcal{T}$ et $\vec{\nabla}^2\rho \approx \rho/\mathcal{L}^2$, d'où, en ce qui concerne les ordres de grandeur :

$$\mathcal{L}^2 \approx D\mathcal{T}. \quad (5)$$

En accord avec la formule exacte (4).

1.B Discussion microscopique

Au niveau microscopique, lors du processus de diffusion, les molécules du diffusant subissent une succession de collisions avec les molécules de la matrice. Le *libre parcours moyen* ℓ est la distance moyenne parcourue par une molécule diffusante entre deux chocs consécutifs.

On l'évalue avec un modèle simple :

- La particule diffusante est ponctuelle.
- Les mol. support sont des sphères dures de rayon r .
- Les mol. support sont immobiles.

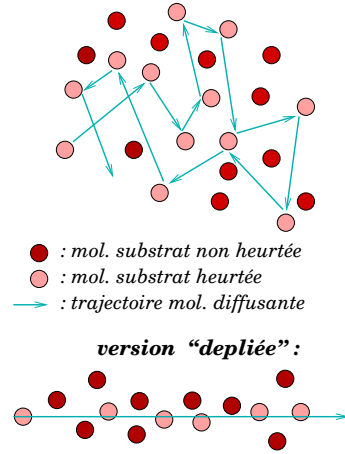
En "dépliant" la figure on obtient le schéma ci-contre →
Si l'on note $\sigma = \pi r^2$ la *section efficace de diffusion* et ρ_s le nombre de molécules du substrat par unité de volume, alors notre analyse conduit à :

$$\ell = \frac{1}{\rho_s \sigma}. \quad (6)$$

Cette formule, établie dans un modèle simple, est – modulo quelques modifications mineures – d'une très large validité. Elle reste valable si la molécule diffusante a également un rayon fini r' [alors $\sigma = \pi(r + r')^2$] ou si les molécules interagissent via un potentiel réaliste de portée finie (σ vous sera alors indiqué, sa valeur typique varie entre 1 et 10 Å²). On peut également prendre en compte la vitesse des molécules du support. En particulier, dans le cas de "l'auto-diffusion" (6) devient $\ell = 1/(\sqrt{2}\rho_s \sigma)$.

1.C Évaluation microscopique de D

On peut, avec une analyse semi-quantitative, exprimer D (coefficient macroscopique) en fonction du libre parcours moyen (coefficient microscopique). On considère un tube dont la section a une



¹Vérifiez-le ! Cela se démontre en remarquant que $\vec{\nabla}_R^2 K = [-\frac{d}{2Dt} + \frac{\vec{R}^2}{(2Dt)^2}]K = \frac{1}{D} \partial K / \partial t$.

aire \mathcal{A} . Le tube est rempli d'un substrat donné. À la position x il y a une surface de séparation entre deux zones, l'une (à gauche de la séparation) avec une densité ρ_1 en diffusant, l'autre (à droite) avec une densité ρ_2 . À l'instant $t = 0$ on enlève la séparation. Soit $\tau = \ell/v_{\text{moy}}$ le temps moyen entre deux collisions du diffusant (vitesse moyenne v_{moy}) avec les molécules du substrat. Pendant un temps τ on obtient

$$J(x) \mathcal{A} \tau = \frac{v_{\text{moy}}}{6} (\rho_1 - \rho_2) \mathcal{A} \tau, \quad (7)$$

où $\rho_1 = \rho(x - \ell)$ et $\rho_2 = \rho(x + \ell)$. D'où $\rho_1 - \rho_2 = -2\ell(\partial\rho/\partial x)$ et en comparant avec (1) cela donne

$$D = \frac{\ell v_{\text{moy}}}{3}. \quad (8)$$

• Si l'on considère la diffusion de CO dans N₂ sous 1 atm et 300 K. En prenant $r = r' = 1,5$ Å, on obtient avec (6) : $\ell = 0,14 \mu\text{m}$ [on a pris $\rho_s = P/(k_B T)$]. Puis on évalue la vitesse moyenne des molécules de CO : $v_{\text{moy}} = \sqrt{3k_B T/m}$ (avec $m = 28$ u.m.a). Cela conduit à $v_{\text{moy}} = 520 \text{ m.s}^{-1}$, d'où, avec (8) : $D = 2,4 \times 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, en très bon accord avec l'expérience $D_{\text{exp}} = 2,1 \times 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$.

2 Diffusion de la chaleur

L'approche est calquée sur celle de la section 1.A ci-dessus. Soit $\vec{J}_{\text{th}}(\vec{r}, t)$ la densité de courant d'énergie thermique (en dimension 3, $[\vec{J}_{\text{th}}] = [\text{énergie}].T^{-1}.L^{-2} = M.T^{-3}$) et $T(\vec{r}, t)$ le champ de température. Ils sont reliés par la loi de Fourier :

$$\vec{J}_{\text{th}} = -\lambda \vec{\nabla} T, \quad (9)$$

où λ est la conductivité thermique du milieu (parfois notée κ). Elle est caractéristique du milieu (et peut dépendre de la température moyenne). La loi de Fourier est l'exact analogue de la loi de Fick (1).

Pour un milieu de masse volumique μ et de capacité thermique massique c , la conservation de l'énergie s'écrit (comparer à (2) qui traduit la conservation de la matière)

$$\mu c \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_{\text{th}} = 0. \quad (10)$$

En combinant avec (9) on obtient l'équation de la chaleur :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_{\text{th}} \vec{\nabla}^2 T, \quad (11)$$

où $D_{\text{th}} = \lambda/(\mu c)$ est la diffusivité thermique (parfois notée χ ou K). D'après (11), $[D_{\text{th}}] = L^2.T^{-1}$ et l'équation de la chaleur étant formellement analogue à l'équation pilote de la diffusion (3), l'analyse des ordres de grandeur présentée section 1.A [équation (5)] est valable ici également (pourvu que l'on remplace D par D_{th}).

Voici quelques valeurs de conductivité et de diffusivité thermique :

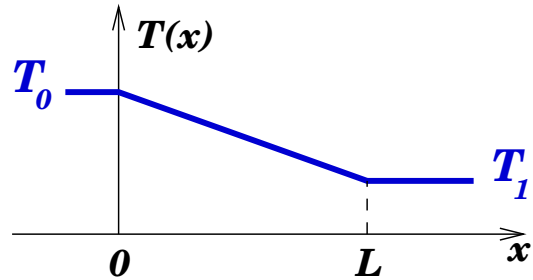
matériau	air	eau à 20 °C	verre à 20 °C	Cu à 0 °C
λ [W.m ⁻¹ .K ⁻¹]	24×10^{-3}	0,6	1,2	390
D_{th} [m ² .s ⁻¹]	$1,9 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-7}$	$5,8 \times 10^{-7}$	$1,14 \times 10^{-4}$

3 Complément : Notion de résistance thermique

C'est une notion à la limite du programme, mais que l'on retrouve dans certains exercices.

On considère un barreau reliant deux régions de températures respectives T_0 et T_1 . Le barreau est dirigé selon un axe $x'Ox$, a une longueur L et sa section droite a une aire S (et une forme quelconque). Il est constitué d'un matériau de conductivité thermique λ . On se place *en régime permanent*.

Alors, d'après (11), la température dans le barreau varie selon une loi affine, comme illustré sur la figure ci-contre.



Il en découle [d'après (9)] que la quantité d'énergie traversant la section droite du barreau par unité de temps ($\Phi_{\text{th}} = J_{\text{th}}S$) est indépendante de x [c'est conforme à l'intuition en régime permanent, et corroboré par l'éq. (10)] et peut s'écrire sous la forme

$$\Phi_{\text{th}} \equiv \frac{T_0 - T_1}{R_{\text{th}}} , \quad \text{où} \quad R_{\text{th}} = \frac{L}{\lambda S} . \quad (12)$$

R_{th} est appelée *résistance thermique*. Dans la définition de R_{th} , Φ_{th} (que l'on pourrait d'ailleurs appeler courant de chaleur) joue un rôle analogue à celui que joue le courant électrique dans la définition de la résistance électrique, et la différence de température est l'analogue d'une différence de potentiel. L'analogie peut-être poussée plus loin, et l'on montre que les lois usuelles d'addition des résistances (en série ou en parallèle) s'appliquent ici également (cf. examen de l'année universitaire 2007/2008).