

ECOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

Thermodynamique

Document rédigé par Olivier BONNEFOY
Mail : bonnefoy@emse.fr

Version : 2.8 du 9 mai 2016
Dernière version : [ici](#)

Version destinée aux étudiants.

Une mise à jour de ce document peut être téléchargée sur :
<http://www.emse.fr/~bonnefoy/Public/Thermo-EMSE.pdf>

Introduction

Ce cours est destiné aux élèves-ingénieurs de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Ce cours destiné aux élèves-ingénieurs de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne présente les bases de la thermodynamique classique macroscopique.

L'approche retenue est axiomatique : un jeu de postulats fondamentaux (que d'aucuns assimileront à des principes) sert de fondation à l'imposant édifice que constitue la thermodynamique. Le document débute par l'analyse des équilibres et de leur stabilité, la description des transformations et notamment des transformations quasi-statiques et des échanges de travail et chaleur apparaissant alors comme un corollaire. Les annexes comprennent toutes les notions mathématiques nécessaires au lecteur.

Les séances de travaux dirigés, réalisées avec l'aide d'outils informatiques, montrent comment appliquer ces connaissances fondamentales à des cas pratiques : osmose directe et inverse, fonctionnement d'une centrale électrogène à vapeur, instabilité de phase et démixtion pour n'en citer que quelques uns. Autant que faire se peut, ces problèmes illustrent une méthodologie consistant, pour chaque problème particulier, à identifier les variables pertinentes, à choisir une représentation associée (*i.e.* un potentiel thermodynamique simplifiant la description/résolution) et à exprimer le fait que le système étudié est dans un état d'équilibre stable (principe d'extremum).

Bonne lecture.

Olivier Bonnefoy

Nota Bene : ce polycopié est en cours d'élaboration. Il peut évidemment comporter des inexactitudes ou des erreurs. Merci de bien vouloir en avvertir l'auteur (bonnefoy@emse.fr). Il vous en sera reconnaissant et intégrera vos remarques dans les mises à jour (voir adresse en couverture).

Table des matières

I	Les bases	7
1	Définitions	9
1.1	Grandeurs thermodynamiques	9
1.1.1	Grandeurs intensives et extensives	10
1.1.1.1	Grandeurs intensives	10
1.1.1.2	Grandeur extensive, bilan d'une grandeur extensive, grandeur conservative	10
1.1.2	Grandeurs d'état et de transformation	11
1.1.3	Grandeurs d'état : variables ou fonctions ?	11
1.2	Echanges et contraintes	11
1.3	Systèmes	12
1.3.1	Systèmes ouverts, fermés, isolés	12
1.3.2	Systèmes simples, complexes et composites	12
1.3.3	Sources et réservoirs	12
1.4	Constituants, espèces et phases	13
2	Postulats et relation fondamentale	15
2.1	Postulats	15
2.1.1	Postulat n°1	15
2.1.2	Postulat n°2 (= principe d'extremum)	15
2.1.3	Postulat n°3	15
2.1.4	Postulat n°4	16
2.2	Relation fondamentale et représentations de base	16
2.2.1	Relation fondamentale	16
2.2.2	Représentations de base	16
2.2.3	Espace des configurations	17
2.2.4	Principe d'extremum	17
2.2.4.1	En représentation Entropie	17
2.2.4.2	En représentation Energie	18
2.2.4.3	Résumé	19
2.3	Paramètres d'ordre 1	19
2.3.1	Définition, formulation de Gibbs, équations d'état, grandeurs conjuguées	19
2.3.1.1	Définition	19
2.3.1.2	Formulation de Gibbs	20
2.3.1.3	Equations d'état	21
2.3.1.4	Grandeurs conjuguées	21
2.3.2	Forme intégrale	21
2.3.3	Relations entre paramètres d'ordre 1	21
2.3.3.1	Approche intégrale	21
2.3.3.2	Approche différentielle : relation de Gibbs-Duhem	22
2.4	Paramètres d'ordre 2	22
2.4.1	Définitions	22
2.4.1.1	Coefficients thermoélastiques	22

2.4.1.2	Coefficients calorimétriques	22
2.4.2	Liens entre paramètres d'ordre 2	23
2.5	Résumé graphique de la structure formelle	24
2.6	Représentations alternatives	24
2.6.1	Préliminaire	24
2.6.2	Transformation de Legendre	24
2.6.2.1	Définition	25
2.6.2.2	Exemple n°1 : potentiels thermodynamiques	26
2.6.2.3	Exemple n°2 : fonctions de Massieu et de Planck	28
2.6.3	Synthèse	28
2.7	Principe d'extremum	28
2.7.1	Systèmes isolés	28
2.7.2	Systèmes en contact avec un réservoir	28
3	Corps purs et mélanges	31
3.1	Corps purs	31
3.1.1	Constituant idéal	31
3.1.1.1	Gaz parfait	31
3.1.1.2	Gaz plus-que-parfait	32
3.1.2	Constituants réels	32
3.1.2.1	Ecart à l'idéalité	33
3.1.2.2	Construction d'une relation fondamentale	33
3.1.2.3	Equations d'état cubiques	34
3.1.2.4	Loi des états correspondants	35
3.2	Mélanges	36
3.2.1	A l'échelle du mélange	36
3.2.1.1	Grandeurs de mélange	36
3.2.1.2	Mélange idéal	37
3.2.1.3	Mélanges réels	37
3.2.2	A l'échelle des constituants	38
3.2.2.1	Grandeurs molaires (partielles)	38
3.2.2.2	Conditions de mélangeage	39
3.2.2.3	Mélange idéal	40
3.2.2.4	Modèles à base de γ_i	40
3.2.2.5	Mélanges dilués	41
3.3	Autres types de mélanges réels	41
II	La stabilité et l'instabilité	43
4	Transitions de phase d'ordre 1	45
4.1	Fluctuations	45
4.2	Stabilité d'un système thermodynamique	46
4.2.1	Expression de la stabilité dans les représentations de base	46
4.2.1.1	En représentation Entropie	46
4.2.1.2	En représentation Energie	48
4.2.2	Expression de la stabilité dans les représentations alternatives	49
4.2.3	Propriétés physiques d'un système stable	49
4.2.3.1	Signe des coefficients thermoélastiques et capacités calorifiques	49
4.2.3.2	Principe de Le Châtelier	50
4.2.4	Synthèse	50
4.3	Instabilité et séparation de phase	51
4.3.1	Construction de la relation fondamentale physique	51
4.3.1.1	Séparation de phase	51

4.3.1.2	Surfaces réglées et règle des moments	52
4.3.2	Continuités et discontinuités dans une transition de phase d'ordre 1	54
4.3.2.1	Continuités et discontinuités	54
4.3.2.2	Discontinuité d'entropie et chaleur latente	55
4.3.2.3	Discontinuité de volume et pente de la courbe de coexistence diphasique	55
4.4	Illustration : le fluide de Van der Waals idéal	57
4.4.1	Relation fondamentale et paramètres d'ordre 1	57
4.4.2	Analyse de stabilité	58
4.4.3	Construction de la relation fondamentale physique	58
4.5	Mécanismes de séparation de phase	61
III Les Transformations		65
5	Approche locale : la TPI	67
5.1	Préliminaire : bilan d'une grandeur extensive	67
5.1.1	Bilan global	67
5.1.2	Bilan local	68
5.1.2.1	Densité de courant	68
5.1.2.2	Densité de source	68
5.1.2.3	Expression du bilan local	68
5.2	Cas général	69
5.2.1	Equilibre local	69
5.2.2	Bilans locaux	70
5.2.3	Production d'entropie	70
5.3	Cas des systèmes résistifs linéaires	71
5.3.1	Systèmes résistifs	71
5.3.2	Systèmes linéaires	72
5.4	Principes essentiels	72
5.4.1	Principe de Curie	72
5.4.2	Relations de réciprocité d'Onsager	73
5.4.3	Inégalité de Clausius-Duhem	73
5.4.4	Théorème du minimum de la production d'entropie	74
6	Approche globale : chaleur et travail	75
6.1	Description qualitative	75
6.1.1	Transformations	75
6.1.2	Transformations quasi-statiques	75
6.1.3	Transformations réversibles	76
6.1.4	Résumé	77
6.2	Description quantitative	77
6.2.1	Bilans entropique et énergétique	77
6.2.1.1	Bilan entropique	77
6.2.1.2	Bilan énergétique	77
6.2.2	Calcul du travail et de la chaleur échangée	78
6.2.2.1	Définition du travail et de la chaleur	78
6.2.2.2	Calcul du travail et de la chaleur échangés	78
6.2.3	Calcul de la production d'entropie	79
6.3	Coefficients calorimétriques	80
6.4	Expériences célèbres	81
6.4.1	Détente de Joule Gay-Lussac et première loi de Joule	81
6.4.2	Détente de Joule Thomson	82
6.4.3	Brassage d'un liquide de Joule	82
6.5	Analogies	82

6.5.1	Energie	83
6.5.1.1	Analogie des cubes	83
6.5.2	Travail et chaleur	84
6.5.2.1	Analogie des cordes vibrantes	84
6.5.2.2	Analogie de l'étang	85
IV	Annexes	87
7	Outils mathématiques	89
7.1	Dérivées et relations y afférentes	89
7.1.1	Dérivées	89
7.1.2	Dérivées partielles	90
7.1.3	Différentielles	90
7.1.4	Fonctions homogènes et théorème d'Euler	90
7.1.5	Théorème de Schwarz	90
7.1.6	Relations de Maxwell	91
7.2	Extremum	92
7.2.1	Extremum d'une fonction	92
7.2.1.1	Fonction d'une variable	92
7.2.1.2	Fonction de deux variables	92
7.2.2	Multiplicateurs de Lagrange	92
7.2.2.1	Contraintes d'égalité	92
7.2.2.2	Contraintes d'inégalité	93
7.3	Notations tensorielles	94
7.4	Intégrales	94
7.4.1	Théorème de Green-Ostrogradsky	94
7.4.2	Théorème du gradient	94
7.4.3	Règle de Leibniz	94
7.5	Equations cubiques	95
7.6	Changements de variables	95
7.7	Méthode des Jacobiens et table de Bridgman	96

Paroles . . .

Tout a été dit, déjà.
Mais comme personne n'écoute, il faut toujours recommencer.

André GIDE (1869-1951, écrivain français)

La thermodynamique est un sujet curieux.
La première fois qu'on l'aborde, on ne le comprend pas du tout.
La deuxième fois, on pense qu'on le comprend, sauf l'un ou l'autre point.
La troisième fois, on sait qu'on ne le comprend pas, mais à ce stade, on y est tellement habitué qu'on ne s'en préoccupe plus.

Arnold SOMMERFELD (1868-1951, physicien allemand)

Préface

Note sur les différentes façons de présenter la thermodynamique.
Liens avec la mécanique : remarques sur la chaleur, le travail et l'entropie

par Bernard Guy

Introduction

Dans le texte qui suit, Olivier Bonnefoy a proposé une présentation axiomatique de la thermodynamique. La théorie y est exposée de façon autonome par rapport à d'autres théories physiques comme la mécanique, à l'aide de postulats propres à elle et écrits sous forme mathématique. Ces postulats expriment de façon condensée les propriétés que l'on attribue aux différentes grandeurs fondamentales pour la théorie, ainsi que leurs liens, leur évolution etc. C'est toute l'histoire de la thermodynamique qui a permis d'en arriver là. Mais on n'en parle pas, et l'on décide à un moment donné de présenter les choses en un tout cohérent et indépendant du point de vue intellectuel. Ce choix d'exposition a été fait par de nombreux auteurs comme Callen, Gyftopoulos et Beretta, Tisza, ... Il a le mérite d'être efficace et d'aller droit au but.

Une autre variante, assez proche de la présentation axiomatique, cherche davantage à induire les grandeurs et postulats par une démarche physique faisant appel à l'expérience sensible à notre échelle (concepts de chaleur, température, *etc.*). On parle pour cette présentation de thermodynamique macroscopique ou phénoménologique et l'on pense à des auteurs comme Clausius, De Donder, Duhem, Fer, Prigogine ... Cette présentation est aussi plus proche de la démarche historique.

D'autres modes de présentation enfin cherchent d'emblée à relier la thermodynamique à la mécanique en envisageant les systèmes thermodynamique comme des collections de très grands nombres de points matériels régis par les lois de la mécanique. On parle de thermodynamique statistique, de physique statistique ou encore de mécanique statistique pour ces approches qui présentent de nombreuses variantes et nuances : Balian, Boltzmann, Gibbs, Hermann, Landau et Lifchitz, Richet ...

Olivier Bonnefoy a utilisé le mot de thermodynamique classique pour parler de son traité, en s'opposant à cette théorie statistique postérieure aux premières expositions et connaissant divers développements aujourd'hui. Il s'oppose aussi à ce qu'on appelle la thermodynamique des processus irréversibles, qui peut être présentée aussi bien de façon axiomatique, phénoménologique que statistique, et qui étudie les évolutions et

non seulement les équilibres (on rencontre même aujourd'hui une "extended irreversible thermodynamics").

On retiendra qu'il existe de nombreuses façons d'aborder la thermodynamique; mais nous avons besoin de toutes car elles se complètent et s'éclairent les unes les autres. D'autant plus que la thermodynamique est la science du changement d'échelle et nous demande d'avoir plusieurs points de vue sur un même système : un point de vue macroscopique et un point de vue microscopique. Divers auteurs déjà cités se situent souvent à cheval sur plusieurs approches.

Dans les lignes qui suivent, nous donnons quelques aperçus sur des questionnements personnels qui se situent au niveau des relations entre thermodynamique et mécanique. Ils pourront d'une part donner un contenu un peu intuitif à la thermodynamique, à ses grandeurs et à ses principes, et d'autre part montrer que cette discipline n'est pas figée et connaît encore des débats au niveau même de ses fondements. Nous resterons qualitatifs en citant un certain nombre de formules classiques dans un même fil d'exposition.

Deux échelles

Il nous semble que la dualité de points de vue microscopique / macroscopique est la clé pour saisir de façon unifiée les deux piliers de la thermodynamique que sont : - les nouvelles grandeurs par rapport à la mécanique, et - l'existence d'un sens privilégié d'évolution.

Définition des nouvelles grandeurs

Elle repose sur une distinction entre deux échelles. Si le système était réduit à une ou quelques particules, on ne pourrait pas faire la différence entre le travail et la chaleur. Pour un système composé d'un grand nombre de particules, on fait la séparation entre niveau macroscopique (résumé par exemple par la position du barycentre du système et ses contours) et niveau microscopique (position des particules individuelles). Dans cette séparation, on admet que les déplacements des particules individuelles sont négligeables devant le mouvement d'ensemble ou ne l'affectent pas. On peut ainsi définir la chaleur (transfert d'énergie qui n'affecte pas la position du barycentre du système -ni ses contours-), par opposition au travail (transfert qui les modifie), l'énergie interne (somme des énergies cinétiques et potentielles des particules rapportées au barycentre; elle vient boucler le bilan énergétique lorsque l'on prend en compte les positions et mouvements microscopiques), et l'entropie (une mesure de l'énergie qui n'est pas associée au travail), normalisée par la température ("énergie" d'un système unité, en correspondance avec le système envisagé, sans interactions entre ses composants, c'est à dire sans effet énergétique de son arrangement, Cf. le modèle du gaz monoatomique).

Compréhension d'un sens privilégié d'évolution

Le niveau microscopique correspond aussi à celui où l'on ne peut pas contrôler (ni pratiquement ni dans son esprit) les paramètres du système (positions des particules individuelles). Les évolutions possibles sont en correspondance avec le caractère le plus probable des conditions initiales. Si on contrôlait finement celles-ci, on pourrait produire des évolutions contraires au second principe. La résolution pratique des équations de la mécanique pour des systèmes à grand nombre de particules conduit à l'irréversibilité (perte du lien avec les conditions initiales, effet des instabilités, de la sensibilité aux conditions initiales connues avec une précision limitée, des perturbations de divers types etc.).

Comprendre l'entropie ?

Programme

L'entropie résulte ainsi d'un processus d'abstraction. Nous l'attachons à la matière, mais elle est associée à l'organisation de la matière ainsi qu'à l'évolution de cette organisation. Nous avons envisagé deux échelles :

-celle des grains de matière individuels (microscopiques, invisibles) et - celle d'ensembles visibles (organisés) de grains de matière à l'échelle macroscopique. Nous avons aussi besoin de deux définitions de l'entropie :

- l'une à l'échelle macroscopique reliant ce concept aux grandeurs mécaniques standard et à notre expérience sensible;
- l'autre reliant l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique (et permettant de comprendre la direction d'évolution privilégiée des systèmes macroscopiques standard).

Ces deux définitions ont des significations différentes, la première désigne, relie à d'autres grandeurs à la même échelle, l'autre "explique" en ce sens qu'elle repose sur une décomposition du système en éléments plus simples.

Mise en oeuvre du programme

La première approche fait appel au premier principe, écrit sous la forme : $dK + dU = dQ + dW$ qui présente une extension du $dK = dW$ de la mécanique. Associé à $dS = dQ/T$ on comprend que l'entropie est une mesure de l'énergie qui n'est pas associée au travail. C'est aussi une façon de parler de la mesure de la dégradation de l'énergie.

La seconde approche relie le microscopique au macroscopique dans $S = k \cdot \ln \Omega$ et est déduite d'une approche statistique. L'augmentation de l'entropie dans $d_i S \geq 0$ (second principe) est associé aux systèmes les plus probables, les plus faciles à préparer, les évolutions les plus probables (le second principe peut être violé momentanément).

En divisant dQ (qui englobe à la fois une énergie reliée aux positions et aux vitesses) par T , on restreint dS aux propriétés de l'énergie qui sont associées à l'arrangement microscopique du système (un plus grand Q à une plus haute T conduira au même changement d'arrangement). Il reste les énergies de vibration et de rotation qui ne sont pas de nature purement combinatoire, mais ne peuvent contribuer au travail macroscopique, en accord avec la définition donnée plus haut de l'entropie. On peut donc en bref donner deux définitions corrélées de l'entropie : mesure de l'énergie qui n'est pas associée au travail, ou de façon équivalente, mesure de l'énergie associée à l'arrangement microscopique du système, augmentée des termes de vibration et rotation.

Alors qu'est ce que la thermodynamique ?

En résumé, les concepts de chaleur, énergie interne, entropie, sens privilégié d'évolution (et tout l'édifice qui s'ensuit, c'est-à-dire "une" thermodynamique), apparaissent à chaque fois que, pour un système mécanique, l'on fait une division entre deux niveaux d'échelle et un partage de notre connaissance (et de notre ignorance) entre ces deux niveaux. Le passage d'une échelle à l'autre ne peut en général faire l'économie d'hypothèses de nature statistique supplémentaires par rapport à l'axiomatique du niveau mécanique de départ.

Au niveau de ce que l'on appelle mécanique, on manipule des points matériels, des forces, de l'énergie, *etc.* On envisage ensuite des ensembles constitués de grands nombres de ces points et l'on souhaite traiter ces ensembles comme des sortes de nouveaux points matériels, en utilisant les mêmes concepts (énergie, mouvements, forces, *etc.*) qu'au premier niveau. Nous appelons thermodynamique cette théorie à ce deuxième niveau.

La séparation peut se faire où l'on veut (on peut construire plusieurs thermodynamiques en fonction du lieu de coupure entre différentes échelles). On peut décider d'observer le mouvement d'ensemble d'une montagne (l'auteur est aussi géologue) par rapport auquel de petits mouvements locaux (même macroscopiques à l'échelle humaine!) sont des "échanges de chaleur", et définir des grandeurs thermodynamiques pour l'ensemble de la montagne.

Thermodynamique, science du changement d'échelle

C'est dire que, selon nous, la thermodynamique est avant tout la science du changement d'échelle et non seulement la science des transformations de l'énergie. La mécanique rationnelle montre déjà des transformations de l'énergie : en regardant la chute des corps on observe la transformation d'une énergie potentielle gravitaire en énergie cinétique. Quand une réaction chimique dégage de la chaleur, il s'agit du même phénomène, un peu plus caché, où une énergie potentielle d'origine électromagnétique est en partie transformée en énergie cinétique d'agitation des molécules du système. On parle de transformation d'énergie chimique en énergie thermique, mais c'est parce que l'on cache l'échelle microscopique à la fois dans l'énergie interne U (énergie potentielle d'origine électromagnétique) et dans le terme macroscopique de chaleur sans étudier le devenir de chacun des atomes du système; on oppose cette énergie thermique à celle capable de déplacer un poids comme dans un travail mécanique (la chaleur ne peut le faire), mais au total on a bien une transformation et un bilan identiques à celui de la mécanique seule. C'est bien cette différence d'échelle, associée à des forces de natures différentes (forces de nature électromagnétique au lieu de forces d'attraction gravitaire) qui permet de définir Q (énergie thermique) par rapport à W (énergie mécanique), mais aussi les différentes formes d'énergie d'un point de vue plus général. L'énergie électrique par exemple est aussi globalement associée aux échanges d'énergie potentielle électromagnétique en énergie cinétique à l'échelle de collections d'atomes et peut produire le cas échéant chaleur et travail mécanique.

Cette distinction d'échelles permet de définir toutes les notions originales à la thermodynamique par rapport à la mécanique : l'intérieur et l'extérieur d'un système (en relation avec les transferts permettant de définir Q par rapport à W), la notion d'équilibre (relative à l'invariance de paramètres macroscopiques attachés au système alors que l'on n'est pas dans cette situation, définie par l'annulation des forces et des mouvements, à l'échelle des grains individuels)... et éclaire aussi les questions relatives à la compréhension du temps et son irréversibilité, du hasard, *etc.*

La meilleure compréhension de ces changements d'échelle regardés en fonction de l'augmentation progressive du nombre de particules d'un système (et non comme la mise en regard de deux échelles déjà acquises, et renvoyant à des expériences sensibles déjà séparées comme la table de billard pour la mécanique ou le réservoir de vapeur pour la thermodynamique) doit permettre de progresser dans notre compréhension de la thermodynamique et d'aborder de nouveaux domaines comme son application aux nanomatériaux, *etc.* où le formalisme standard montre ses limites.

Mais, avant de contribuer éventuellement à la recherche en thermodynamique, le premier devoir de futurs ingénieurs que vous êtes est de savoir manier un certain nombre d'outils puissants offerts par la thermodynamique et utiles dans une multitude de situations!

Bernard Guy (guy@emse.fr)

Première partie

Les bases

Chapitre 1

Définitions

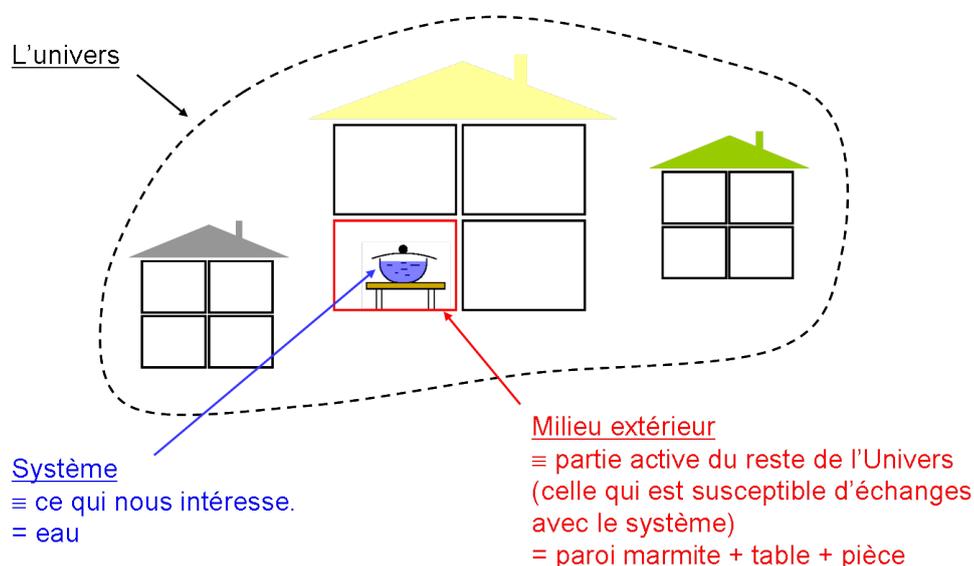


FIGURE 1.1 – Système + Environnement = Univers

Comme l'illustre la figure 1.1, le thermodynamicien est inévitablement amené à préciser son sujet d'étude, c'est-à-dire à couper mentalement l'univers en deux parties :

- le **système**, l'intérieur : c'est l'objet d'intérêt
- l'**environnement**, l'extérieur : c'est le reste de l'univers

En opérant cette séparation arbitraire, ce coup de crayon (plusieurs choix sont possibles), il dessine une **frontière** entre le système et l'environnement à travers laquelle des échanges sont *a priori* possibles (entités voyagent entre le système et l'environnement, entre l'intérieur et l'extérieur).

1.1 Grandeurs thermodynamiques

Les grandeurs rencontrées en thermodynamique sont assez nombreuses. Les grandeurs pertinentes dépendent évidemment du système étudié et des transformations auxquelles il est soumis.

- De manière générale : l'énergie interne U , la température T , la quantité de matière¹ N_1, N_2, \dots , le champ magnétique externe B_e , le moment dipolaire magnétique I , la polarisation électrique P , ...

1. Attention : certains auteurs utilisent le symbole N pour désigner le nombre de molécules. Dans ce document, ce symbole désigne la *quantité de matière* exprimée en moles!!!

- Pour les fluides au repos : la pression p , le volume V , ...
- Pour les solides : il faut tenir compte du fait que les déformations du solide ne sont pas nécessairement isotropes et qu'il existe des contraintes de cisaillement. Pour cette raison, le volume V est remplacé par $V_0 \cdot [\epsilon]$, où $[\epsilon]$ est le tenseur symétrique des déformations et où V_0 est le volume du solide avant déformation.

1.1.1 Grandeurs intensives et extensives

Chaque grandeur thermodynamique rentre dans l'une des trois familles suivantes : les grandeurs intensives, les grandeurs extensives et les autres grandeurs, comme par exemple la grandeur $\frac{\sqrt{T}}{N^{3,5}}$. A l'exception notable de la température T et de la quantité de mouvement \vec{p} , les majuscules sont réservées aux grandeurs extensives tandis que les minuscules désignent des grandeurs intensives.

1.1.1.1 Grandeurs intensives

Une **grandeur intensive** est une grandeur homogène² de degré 0 par rapport aux quantités de matière. En d'autres termes, sa valeur est indépendante de la quantité de matière du système.

De nombreuses grandeurs intensives sont construites à partir de deux grandeurs extensives X et Y :

- Les **champs** : ils sont de la forme $\frac{\partial X}{\partial Y}$. Exemples : pression, température, ...
- Les **densités** : ils sont de la forme $\frac{X}{Y}$. Exemples :
 - une grandeur molaire est de la forme $\frac{X}{N}$ où N est la quantité de matière totale du système
 - une grandeur massique est de la forme $\frac{X}{M}$ où M est la masse totale du système
 - une grandeur volumique est de la forme $\frac{X}{V}$ où V est le volume du système

1.1.1.2 Grandeur extensive, bilan d'une grandeur extensive, grandeur conservative

Une **grandeur extensive** est une grandeur homogène de degré 1 par rapport aux quantités de matière. En d'autres termes, sa valeur est proportionnelle à la quantité de matière du système.

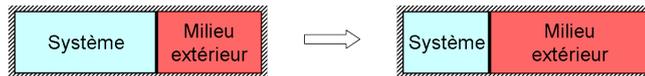


FIGURE 1.2 – Variation d'une grandeur extensive X

Comme l'illustre la figure 1.2, lors de la transformation d'un système, toute grandeur d'état extensive X caractérisant le système est susceptible d'évoluer. La **variation** de X lors de la transformation du système est :

$$\Delta X \equiv X_{fin} - X_{debut}$$

Le **bilan** associé à la grandeur extensive X s'écrit³ :

$$\boxed{\Delta X = \Delta_e X + \Delta_i X \quad \text{ou bien} \quad dX = \delta_e X + \delta_i X} \quad (1.1)$$

où le terme $\Delta_e X \equiv X_{in} - X_{out}$ est le **terme d'échange à travers les parois** et où le **terme interne** $\Delta_i X$ peut être positif ("source"), négatif ("puits") ou bien nul. Une grandeur est dite **conservative** si le terme interne associé $\Delta_i X$ est identiquement nul.

Seule l'énergie totale est strictement conservative. Toutefois, dans le cadre d'une mécanique non relativiste, on pourra considérer la masse et la quantité de mouvement comme conservatives. L'entropie et la

2. Voir section 7.1.4 en page 90 pour la définition d'une grandeur homogène.

3. Pour la forme locale du bilan d'une grandeur extensive, se reporter à la section 5.1 en page 67.

quantité de matière sont des exemples de grandeurs non conservatives (pour l'entropie, le terme interne est toujours positif tandis que pour la quantité de matière, son signe dépend des réactions chimiques).

Dans la suite, on adopte la convention de signe dite **convention du thermodynamicien** ou **convention du banquier** : toute quantité échangée $\Delta_e X$ entre le système et le milieu extérieur est comptée *positivement* si elle *entre* dans le système et *négativement* si elle en *sort*⁴.

1.1.2 Grandeurs d'état et de transformation

Les **grandeurs d'état** (p, V, \dots) caractérisent l'état thermodynamique d'un système à un instant donné. Elles se différencient des **grandeurs de transformation** (Q et W essentiellement) qui caractérisent les échanges entre le système et son environnement.

1.1.3 Grandeurs d'état : variables ou fonctions ?

Parmi toutes les grandeurs d'état (p, V, T, S, \dots), certaines jouent le rôle de **fonctions** et d'autres le rôle de **variables**. C'est au thermodynamicien que revient la décision d'attribuer à telle ou telle grandeur le rôle de fonction ou de variable. Cette décision est arbitraire et il s'avère que, pour un problème donné, certains choix conduisent à des résolutions complexes et d'autres à des résolutions simples. Il s'agit donc d'une affaire d'expérience, de flair et de méthode.

Par exemple, dans le cas où une réaction chimique a lieu dans un becher ouvert, il est commode de donner le rôle de variable à la pression. En effet, comme elle est constante et égale à la pression atmosphérique, cela diminue artificiellement le nombre de variables.

Quoiqu'il en soit, pour un problème donné, il est crucial d'avoir les idées claires sur l'attribut d'une grandeur d'état : fonction ou bien variable !

Pour finir, on appelle **variable interne** toute grandeur extensive permettant de caractériser les contraintes internes au système (par exemple la position d'une membrane mobile séparant deux sous-systèmes).

1.2 Echanges et contraintes

Les grandeurs extensives susceptibles de traverser une frontière sont nombreuses : la masse, la charge électrique, ... mais l'expérience nous indique que certaines frontières permettent l'échange tandis que d'autres empêchent l'échange ou le ralentissent infiniment^{5 6}. Si une frontière est restrictive vis-à-vis du transfert d'une grandeur extensive, on parle de **contrainte** du système (voir tableau 1.1). Une paroi **isolante** est une paroi restrictive vis-à-vis de tout échange⁷.

Grandeur	Paroi restrictive	Paroi non restrictive
Entropie (S)	adiabatique	diathermique
Volume (V)	indéformable	déformable
Matière (N)	imperméable	poreuse

TABLE 1.1 – Qualificatif des parois.

Il est à noter que la notion d'échange a été généralisée et englobe la notion de variation. Toute grandeur extensive susceptible de varier au cours d'une transformation est une grandeur échangeable. Ainsi, on parle d'échange de volume lorsque, au cours d'une transformation, le volume du système varie. Si par exemple il varie d'une quantité δV , le volume de l'environnement varie de la quantité $-\delta V$. En d'autres termes,

4. Bien souvent, les mécaniciens des fluides adoptent la convention opposée : les quantités entrantes sont comptées négativement car la normale à la frontière d'un système est orientée vers l'extérieur.

5. La matière possédant une entropie, les parois adiabatiques empêchent également le transfert de matière.

6. On parle ici de "transfert d'entropie" plutôt que de transfert de chaleur.

7. A l'exception notable du champ magnétique pour lequel il n'existe pas de paroi restrictive.

le volume a traversé la frontière. Cette transformation peut se faire sans échange de matière, ainsi que le prouve l'exemple d'un système défini comme "l'intérieur d'une enceinte munie d'un piston" où le piston se déplacerait.

1.3 Systèmes

1.3.1 Systèmes ouverts, fermés, isolés

Selon la nature des frontières entre le système et l'environnement, on distingue trois types de systèmes :

- **système ouvert** : tout échange possible (S,V,N). Exemple : océan
- **système fermé** : tout échange possible, sauf de matière (S,V). Exemple : frigo cadernassé
- **système isolé** : aucun échange possible. Exemple : thermos

Les systèmes isolés sont très fréquemment rencontrés car il est facile de s'y rapporter en considérant qu'un système et l'environnement (avec lequel il peut *a priori* réaliser des échanges) forment un système isolé. Par définition, il n'y a aucun échange entre un système isolé et le reste de l'univers. Pour toute grandeur extensive X , on écrira donc $\delta_e X = 0$. Si cette grandeur est par ailleurs conservative, alors on peut écrire $dX = 0$.

1.3.2 Systèmes simples, complexes et composites

Par définition, un **système simple** est :

- homogène,
- isotrope,
- non chargé électriquement,
- suffisamment grand pour pouvoir négliger les effets de bord,
- non soumis à des champs électrique, magnétique ou gravitationnel

Par ailleurs, on peut ajouter deux définitions supplémentaires : un **système composite** est composé d'au moins deux sous-systèmes.

1.3.3 Sources et réservoirs

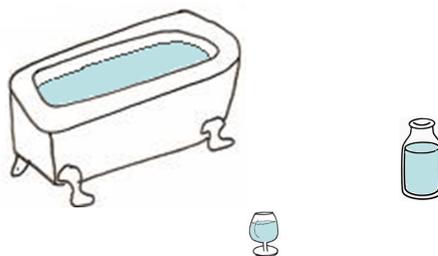


FIGURE 1.3 – Pour un verre (le système), la bouteille est une source (son niveau varie si l'on remplit le verre) et la baignoire un réservoir (son niveau ne varie pas significativement).

Une **source** de X , où X est une grandeur extensive, est un système dont les parois n'autorisent que le transfert de la grandeur extensive X . Elles sont restrictives par rapport à l'échange de toute autre grandeur extensive.

Un **réservoir**⁸ de X , où X est une grandeur extensive, est une source de X telle que la variable intensive associée $P \equiv \partial U / \partial X$ reste constante quelle que soit la quantité de X échangée.

En pratique, un réservoir est un système beaucoup plus grand que les systèmes avec lesquels il est susceptible d'être mis en contact, de sorte que les échanges auxquels il participe n'entraînent pour lui que des modifications faibles, en valeur relative, de la variable extensive X correspondante.

8. Cette définition fait appel à des notions abordées plus tard dans le cours (paramètres d'ordre 1, ...).

Les réservoirs les plus fréquemment rencontrés sont :

- **Thermostat** : il impose une valeur constante de la température en échangeant de l'entropie.
- **Pressostat** : il impose une valeur constante de la pression en échangeant du volume.
- **Bain chimique** : il impose une valeur constante du potentiel chimique en échangeant des particules de tel ou tel type.
- **Générateur électrique** : il impose une valeur constante du potentiel électrique en échangeant des charges électriques.
- **Force appliquée** : il impose une valeur constante de la vitesse en échangeant de la quantité de mouvement ⁹.

On peut noter que, dans ces exemples, les grandeurs thermodynamiques apparaissent en couple : T/S , p/V , μ/N , Q/Φ ou encore \vec{v}/\vec{p} . Ceci sera discuté dans les deux chapitres suivants.

1.4 Constituants, espèces et phases

Une **phase** est une région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont continues.

Une **phase uniforme** est une phase dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont indépendantes des coordonnées de l'espace.

Un système est **homogène** s'il comporte une seule phase. Il est **hétérogène** s'il en comporte plusieurs.

On appelle **espèce chimique** toute entité définie par l'utilisateur (même sans masse). Exemples : molécules (H_2O , Ar), ions (Fe^{2+} , Fe^{3+}), radicaux ($\dot{\text{H}}$, $\text{C}\dot{\text{H}}_3$), électron (e^-), trou d'électron dans un solide, site non occupé dans un solide cristallin, ...

Un **constituant** est une espèce chimique dans une phase déterminée (et sur un site cristallographique déterminé dans le cas d'un solide). Exemples de paires de constituants différents : zinc liquide et zinc gaz, ion Zn^{2+} en position normale ou interstitielle dans l'oxyde de Zinc, brome liquide et brome en solution aqueuse, ...

Un **corps pur** est un système à un seul constituant.

Un **mélange** est un système à plusieurs constituants. Les mélanges existent aussi bien à l'état liquide que gazeux ou solide. Pour un mélange donné contenant r constituants, la **fraction molaire** ¹⁰ du constituant i est notée x_i et est égale à :

$$x_i \equiv \frac{N_i}{N_1 + \dots + N_r}$$

où N_i représente la quantité de matière (en moles) du constituant i dans le mélange.

Si un constituant est majoritaire, on l'appelle **solvant** et les autres constituants prennent le nom de **solutés**. Souvent, l'indice affecté au solvant est 1 et ceux affectés aux solutés sont 2, ..., r .

Si la fraction molaire des solutés est très faible devant celle du solvant, on parle de **mélange dilué**.

Une **solution** est un mélange à l'état liquide. Une **solution solide** est un mélange à l'état solide.

9. Pour illustrer ce couple de grandeurs conjuguées peu utilisé en thermodynamique classique, on peut imaginer le choc entre un train lancé à pleine vitesse et une mouche qui va à son rencontre. Lors du contact entre les deux sous-systèmes, la quantité de mouvement est la grandeur extensive échangée. Grâce à sa masse très élevée, le train joue un rôle de réservoir : lors du choc, il cède une quantité de mouvement non négligeable pour la mouche (dont la trajectoire va changer de direction) mais complètement négligeable pour lui. Par conséquent, sa vitesse (grandeur intensive associée) ne changera pas significativement.

10. Certains auteurs utilisent la notation c_i et le terme *concentration* ou bien *concentration molaire* pour désigner la fraction molaire x_i .

Chapitre 2

Postulats et relation fondamentale

Quand une loi a reçu une confirmation suffisante de l'expérience, nous pouvons adopter deux attitudes, ou bien laisser cette loi dans la mêlée; elle sera soumise alors à une incessante révision qui sans aucun doute finira par démontrer qu'elle n'est qu'approximative. Ou bien, on peut l'ériger en principe, en adoptant des conventions telles que la proposition soit certainement vraie.

Henri POINCARÉ (1854-1912, mathématicien, physicien et philosophe français)

2.1 Postulats

Les traditionnels "principes" de la thermodynamique sont formulés ici de manière mathématique et prennent le statut de postulats, ce qui permet d'envisager une formalisation plus poussée des phénomènes thermodynamiques¹.

2.1.1 Postulat n°1

Pour tout système composite, il existe des états particuliers, appelés **états d'équilibre**, qui, macroscopiquement, sont complètement déterminés par un nombre restreint de grandeurs extensives X_j appelées **grandeurs fondamentales**. En particulier, les états d'équilibre d'un système simple à r constituants sont complètement déterminés par la connaissance de U, V, N_1, \dots, N_r .

2.1.2 Postulat n°2 (= principe d'extremum)

Il existe une fonction des grandeurs extensives de tout système composite, appelée **entropie** et notée S , définie pour tous les états d'équilibre et ayant la propriété suivante : dans un système isolé, les valeurs prises par les grandeurs extensives en l'absence de contrainte interne sont celles qui maximisent l'entropie sur l'ensemble des états d'équilibres contraints.

2.1.3 Postulat n°3

L'entropie possède les deux propriétés suivantes :

1. l'entropie d'un système composite est la somme des entropies de chaque sous-système. Par conséquent, l'entropie est une fonction homogène d'ordre 1 vis-à-vis des paramètres extensifs :

$$S(\lambda X_0, \lambda X_1, \lambda X_2, \dots) = \lambda.S(X_0, X_1, X_2, \dots)$$

1. On ne parlera pas du "postulat n°0" qui stipule que les grandeurs extensives suivantes sont conservatives : la masse m (dans le cadre d'une mécanique non relativiste), le volume V , la quantité de mouvement \vec{p} et l'énergie totale E .

2. L'entropie est continue, différentiable et est une fonction monotone croissante de l'énergie interne. Par conséquent, on a l'inégalité stricte :

$$\boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{X_j} > 0} \quad (2.1)$$

On peut donc inverser S vis-à-vis de U : U est une fonction définie, continue, différentiable, de S et des autres grandeurs fondamentales.

2.1.4 Postulat n°4

Pour tout système, l'entropie est nulle dans l'état tel que :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X_j} = 0$$

Ce postulat est une généralisation, réalisée par Planck, du **principe de Nernst**. Elle confère une origine à l'entropie (comme le volume ou la pression), ce qui n'est pas le cas pour l'énergie par exemple.

2.2 Relation fondamentale et représentations de base

2.2.1 Relation fondamentale

Presque tous les problèmes de thermodynamique peuvent se ramener au problème-type constitué d'un système composite isolé comprenant deux sous-systèmes séparés par une frontière. Comme nous allons l'illustrer dans la suite de ce document, ce problème basique peut être complètement résolu si l'on connaît le lien entre l'entropie et les autres grandeurs fondamentales. Cette équation liant l'entropie aux autres grandeurs fondamentales est appelée **relation fondamentale** du système considéré.

D'après le thermodynamicien Herbert Callen, "the information contained in a fundamental relation is all-inclusive. It is equivalent to all conceivable numerical data, to all charts, and to all imaginable types of descriptions of thermodynamic properties. If the fundamental relation of a system is known, every thermodynamic attribute is completely and precisely determined".

2.2.2 Représentations de base

L'analyse d'un système thermodynamique peut être conduite dans différentes **représentations**. Certaines vont s'avérer pratiques d'emploi et conduire rapidement à la solution du problème. D'autres, au contraire, seront tortueuses, feront intervenir des changements de variables, des intégrations sur des chemins complexes, ... C'est essentiellement l'intuition et l'expérience (c'est-à-dire l'exercice) qui permettra de faire le bon choix.

Ici, nous allons décrire les deux **représentations de base** : la **représentation Entropie** et la **représentation Energie**. Il existe d'autres représentations, dites **représentations alternatives**, qui seront développées dans la section 2.6 en page 24. Comme nous le verrons, il s'agit de différents formalismes qui décrivent de manières complètement équivalentes la même réalité physique.

En **représentation Entropie**, l'entropie S joue le rôle de fonction, et toutes les autres grandeurs extensives, dont l'énergie, jouent le rôle de variables. C'est dans cette représentation que les postulats ont été formulés.

$$S = S(U, X_1, \dots, X_t)$$

En **représentation Energie**, l'énergie U joue le rôle de fonction et toutes les autres grandeurs extensives, dont l'entropie, jouent le rôle de variables :

$$U = U(S, X_1, \dots, X_t)$$

Le postulat n°2 stipule que la connaissance de la relation fondamentale $S = S(U, X_1, \dots, X_t)$ permet de connaître *toutes* les propriétés thermodynamiques du système considéré. Le postulat n°3 affirme que $\frac{\partial S}{\partial U} \neq 0$. Ceci implique que l'on peut inverser S vis-à-vis de U et donc que la relation $U = U(S, X_1, \dots, X_t)$ est aussi une relation fondamentale : au même titre que la relation $S = S(U, X_1, \dots, X_t)$, elle permet de connaître *toutes* les propriétés thermodynamiques du système considéré.

2.2.3 Espace des configurations

L'**espace des configurations** est l'espace abstrait de coordonnées S, U, X_1, X_2, \dots . Dans cet espace, la relation fondamentale $S = S(U, X_1, X_2, \dots)$ est représentée par une hyper-surface dont chaque point est associé à un état d'équilibre du système. L'hyper-surface vérifie que U est une fonction continue et inversible de S et que :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{X_j} > 0$$

Graphiquement, la projection de l'hyper-surface dans le sous-espace S, U, X_j prend l'allure de la figure 2.1. Il est à noter que la représentation des états hors-équilibre nécessiterait un espace de dimension immensément plus grande.

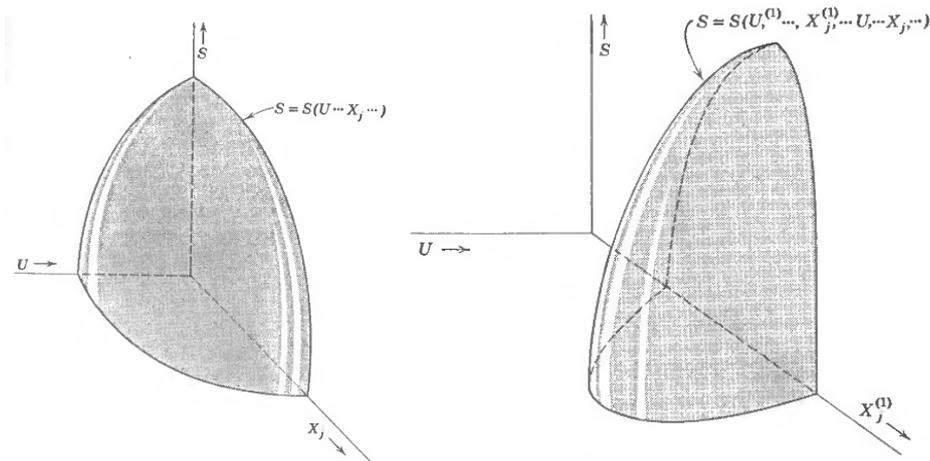


FIGURE 2.1 – Représentation de la relation fondamentale $S = S(U, X_1, X_2, \dots)$ dans l'espace des configurations (système simple à gauche et système composite à droite).

2.2.4 Principe d'extremum

Considérons la figure 2.2 représentant un système composite isolé constitué de deux sous-systèmes séparés par une paroi imperméable, adiabatique et mobile. Dans la partie gauche, il est dans un état d'équilibre contraint (les pressions sont différentes de part et d'autre de la paroi qui ne peut pas bouger à cause de la cale). Dans la partie droite, la cale est retirée et le piston a pris une position telle que les pressions sont identiques des deux côtés. Le postulat n°2 indique que l'entropie du système est plus grande en l'absence de contrainte.

2.2.4.1 En représentation Entropie

On a vu que l'état d'équilibre stable d'un système isolé est caractérisé par une entropie maximale (postulat n°2). Travaillons en représentation Entropie $S = S(U, X)$ et notons z la valeur d'une variable interne. On a



FIGURE 2.2 – Principe d’extremum pour un système isolé : $S_{\text{non contraint}} \geq S_{\text{contraint}}$

alors $S = S(U_{(z)}, X_{(z)})$. La grandeur extensive X représente par exemple V, N, \dots . L’état d’équilibre stable d’un système isolé s’écrit mathématiquement :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)_{U,X} = 0 \quad (2.2a)$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial z^2}\right)_{U,X} < 0 \quad (2.2b)$$

Ce système peut s’écrire de manière plus synthétique. En effet, la différentielle dS est égale à :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X .dU + \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U .dX$$

ce qui peut aussi s’écrire :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)_{U,X} \cdot \left[\left(\frac{\partial z}{\partial U}\right)_X .dU + \left(\frac{\partial z}{\partial X}\right)_U .dX \right]$$

Par conséquent, l’état d’équilibre stable d’un système isolé peut également s’écrire :

$$dS = 0 \quad (2.3a)$$

$$d^2S < 0 \quad (2.3b)$$

Cette expression du principe d’extremum est valable pour un système isolé, c’est-à-dire pour un système n’échangeant rien avec l’extérieur. Comme on va le voir dans ce qui suit, le principe d’extremum s’exprime de manière différente lorsque le système n’est pas isolé.

2.2.4.2 En représentation Energie

- Dans ce qui suit, nous allons montrer rigoureusement l’équivalence entre les deux propositions suivantes :
- en représentation Entropie, l’état d’équilibre stable d’un système isolé est caractérisé par une entropie maximale,
- en représentation Energie, l’état d’équilibre stable d’un système isolé est caractérisé par une énergie minimale.

D’après la relation cyclique 7.8 en page 95, on a :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial z}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_z} = 0$$

L’énergie est donc extrémale. Etudions maintenant sa dérivée seconde. Grâce à la relation 7.10 en page 96, on peut écrire :

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial z^2}\right)_S = \left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)_S \cdot \left(\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)_S\right)_z + \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)_S\right)_U$$

Comme l’énergie est extrémale, cette expression se simplifie en :

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial z^2}\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)_S\right)_U$$

Le signe du membre de droite peut se trouver en utilisant la relation cyclique 7.8 et l'équation 7.10 :

$$\left(\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)\right)_{S,U} = \left(\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_z\right)_U = -\frac{\frac{\partial^2 S}{\partial z^2}}{\frac{\partial S}{\partial U}} + \frac{\partial S}{\partial z} \cdot \frac{\frac{\partial^2 S}{\partial z \partial U}}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)^2}$$

Comme l'entropie est extrémale, cette expression se simplifie en :

$$\left(\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)\right)_{S,U} = -\frac{\frac{\partial^2 S}{\partial z^2}}{\frac{\partial S}{\partial U}} > 0$$

En travaillant en représentation Energie $U = U(S, X)$, c'est-à-dire en donnant à S et X le statut de grandeurs fondamentales, on vient d'établir une deuxième expression du principe d'extremum dans le cas d'un système isolé :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)_{S,X} = 0 \tag{2.4a}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial z^2}\right)_{S,X} > 0 \tag{2.4b}$$

où z représente une variable interne au système. En français, cela s'énonce : "l'état d'équilibre stable d'un système isolé est caractérisé par une énergie minimale". En utilisant la même méthode que dans la section précédente, on peut donner une écriture équivalente d'un état d'équilibre stable pour un système isolé :

$$dU = 0 \tag{2.5a}$$

$$d^2U > 0 \tag{2.5b}$$

2.2.4.3 Résumé

Comme l'illustre le schéma 2.3, on peut exprimer le principe d'extremum indifféremment dans l'une ou l'autre des deux représentations de base. Ainsi, le fait qu'un système isolé soit dans un état d'équilibre stable (point A sur le graphique) s'énonce :

- en représentation Entropie (figure de gauche), l'entropie est maximale pour U, V, N donnés (ici, $U = U_0$). On peut aussi dire : "pour les mêmes valeurs de U, V, N l'entropie augmente quand on supprime des contraintes internes. Ainsi, l'entropie est maximale pour l'état d'équilibre naturel"
- en représentation Energie (figure de droite), l'énergie est minimale pour S, V, N donnés (ici, $S = S_0$). On peut aussi dire : "pour les mêmes valeurs de S, V, N l'énergie diminue quand on supprime des contraintes internes. Ainsi, l'énergie est minimale pour l'état d'équilibre naturel"

On verra dans la section 2.6 en page 24 que ces deux représentations permettent de traiter facilement des problèmes où l'entropie ou l'énergie sont constantes (exemple : systèmes isolés ou fermés). Par contre, dans le cas de systèmes ouverts ou de systèmes en contact avec un réservoir, ils s'avèrent très compliqués à mettre en oeuvre et c'est la raison pour laquelle on aura recours à des représentations alternatives.

2.3 Paramètres d'ordre 1

2.3.1 Définition, formulation de Gibbs, équations d'état, grandeurs conjuguées

2.3.1.1 Définition

En représentation Energie, la relation fondamentale s'énonce $U = U(X_0, \dots, X_t)$ et sa différentielle totale exacte s'écrit :

$$dU = \sum_{i=0}^t \left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_{X_{j \neq i}} \cdot dX_i$$

Par définition, les **paramètres d'ordre 1 en représentation Energie** sont :

$$P_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial X_i}\right)_{X_{j \neq i}}$$

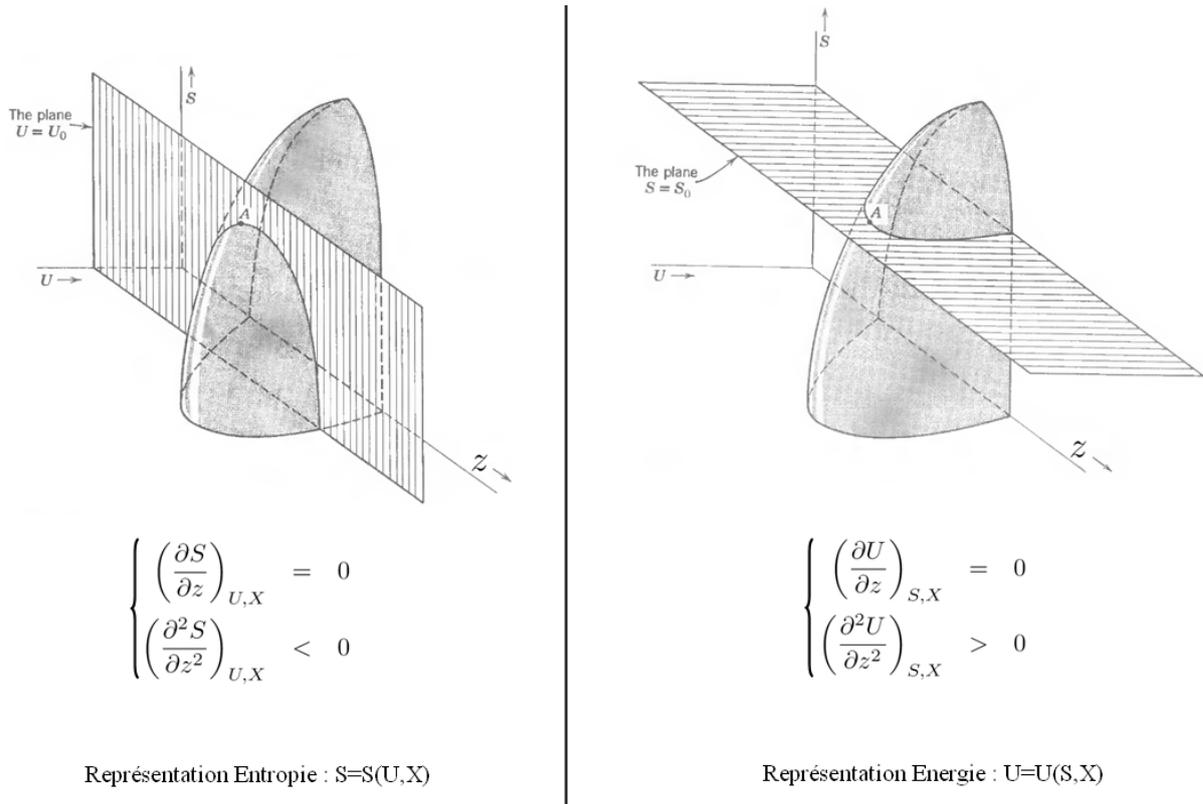


FIGURE 2.3 – Expression de la condition d'équilibre stable dans les deux représentations de base.

Cas particuliers Certains paramètres d'ordre 1 en représentation Energie sont si fréquemment utilisés qu'on leur a affecté un nom spécifique par commodité :

$$\text{Température : } T \equiv P_S \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{X_j} \quad (2.6a)$$

$$\text{Pression : } -p \equiv P_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{X_j} \quad (2.6b)$$

$$\text{Potentiel chimique : } \mu_i \equiv P_{N_i} \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{X_j} \quad (2.6c)$$

Le postulat n°3 indique que la température ainsi définie est strictement positive. Par ailleurs, avec cette définition de la température, le postulat n°4 peut s'énoncer "l'entropie est nulle pour une température nulle". Comme on le verra par la suite, la température et la pression ainsi définies sont totalement compatibles avec la sensation de chaud/froid d'une part et avec la pression habituelle en mécanique d'autre part. Le potentiel chimique, quant à lui, doit être perçu comme une "température chimique", dont les variations dans l'espace engendrent un transfert de matière.

2.3.1.2 Formulation de Gibbs

La définition des paramètres d'ordre 1 permet de donner la **formulation de Gibbs** de l'Energie :

$$dU = \sum_{i=0}^t P_i \cdot dX_i \quad (2.7)$$

Qualitativement, la formulation de Gibbs de l'énergie indique que l'énergie varie de la quantité $P_i.dX_i$ si la grandeur X_i varie de la quantité dX_i .

2.3.1.3 Equations d'état

En représentation Energie, les paramètres P_i sont des grandeurs intensives par construction. On peut donc écrire des relations du type :

$$P_i(S, X_1, X_2, \dots) = P_i(Ns, Nx_1, Nx_2, \dots) = N^0.P_i(s, x_1, x_2, \dots) = P_i(s, x_1, x_2, \dots)$$

Ces équations relient un paramètre intensif de type champs (P_i) à des paramètres intensifs de type densité ($S/N, X_1/N, X_2/N, \dots$); elles sont appelées **équations d'état** et leur nombre est égal à celui des grandeurs fondamentales.

Pour un système simple, les trois équations d'état s'énoncent de la manière suivante :

$$\begin{cases} T &= T_{(s,v)} \\ p &= p_{(s,v)} \\ \mu &= \mu_{(s,v)} \end{cases}$$

2.3.1.4 Grandeurs conjuguées

Les grandeurs P_i et X_i sont intimement liées dans la représentation Energie. On les appelle **grandeurs conjuguées** ou **variables conjuguées** et on note parfois $\bar{X}_i = P_i, \bar{P}_i = X_i, \dots$. On a par exemple : $\bar{V} = -p, \bar{p} = -V, \bar{T} = S, \bar{N} = \mu, \dots$

2.3.2 Forme intégrale

Dans ce qui suit, nous allons donner une expression de U (et non pas seulement de dU). Pour ce faire, nous appliquons le théorème d'Euler (équation 7.2 en page 90) à la fonction $U = U(X_0, \dots, X_t)$ qui est homogène d'ordre 1 :

$$U = \sum_{i=0}^t P_i.X_i \tag{2.8}$$

Ceci constitue la **forme intégrale**² de l'énergie interne. Pour des systèmes simples, la forme intégrale de l'énergie s'exprime de la manière suivante :

$$U = T.S - p.V + \mu.N$$

2.3.3 Relations entre paramètres d'ordre 1

Les paramètres d'ordre 1 (qui sont des paramètres intensifs dans les deux représentations de base) ne sont pas indépendants. La relation qui les lie peut s'écrire sous forme différentielle ou intégrale.

2.3.3.1 Approche intégrale

Pour un système simple, on a vu les trois équations d'état dans la section 2.3.1.3. En éliminant s et v de ce système d'équations, il est possible de trouver une relation entre les trois paramètres intensifs en représentation Energie :

$$f(T, p, \mu) = 0$$

2. La forme intégrale est parfois appelée **relation d'Euler**.

2.3.3.2 Approche différentielle : relation de Gibbs-Duhem

La différentiation de la forme intégrale de l'énergie interne (équation 2.8) conduit à :

$$dU = \sum_{i=0}^t P_i \cdot dX_i + \sum_{i=0}^t X_i \cdot dP_i$$

La différence membre à membre entre cette expression et la formulation de Gibbs vue ci-dessus (équation 2.7), on peut obtenir l'équation suivante, dite **relation de Gibbs-Duhem** en représentation Energie, qui lie les variations des paramètres intensifs P_j :

$$\boxed{\sum_{i=0}^t X_i \cdot dP_i = 0} \quad (2.9)$$

Pour des systèmes simples, la relation de Gibbs-Duhem prend la forme suivante :

$$S \cdot dT - V \cdot dp + N \cdot d\mu = 0$$

2.4 Paramètres d'ordre 2

Les paramètres d'ordre 2 sont des grandeurs obtenues par dérivation partielle d'ordre 2 de la relation fondamentale. On les appelle **coefficients thermodynamiques**.

2.4.1 Définitions

Parmi les principaux coefficients thermodynamiques, on distingue les coefficients thermoélastiques et les coefficients calorimétriques.

2.4.1.1 Coefficients thermoélastiques

Les **coefficients thermoélastiques** sont des grandeurs³ qui caractérisent la réponse du système à des variations de température ou de pression :

- **Coefficient de dilatation isobare**⁴ : $\alpha \equiv \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N}$
- **Coefficient d'augmentation de pression isochore** : $\beta \equiv \frac{1}{p} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V,N}$
- **Coefficient de compressibilité isotherme** : $\kappa_T \equiv \frac{-1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N}$
- **Coefficient de compressibilité adiabatique** : $\kappa_S \equiv \frac{-1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{S,N}$

2.4.1.2 Coefficients calorimétriques

Les **coefficients calorimétriques** caractérisent la variation d'entropie du système provoquée par une élévation de température dans des conditions expérimentales données. On définit la capacité calorifique à X constant par la relation :

$$C_X \equiv T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{X,N} \quad (2.10)$$

La grandeur X peut être extensive ou intensive. La **capacité calorifique molaire** à X constant est définie par :

$$c_X \equiv \frac{C_X}{N}$$

3. Malgré les apparences, il s'agit bien de paramètres d'ordre 2. On a par exemple $c_V = \frac{T}{N \cdot \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V,N}}$. D'autres relations sont proposées dans la section 4.2.3.1 en page 49.

4. A température ambiante, on a : $\alpha \approx 10^{-6} - 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ pour les solides, $\alpha \approx 10^{-4} - 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour les liquides et $\alpha \approx 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ pour les gaz. Les états les plus dilatables sont, dans l'ordre décroissant, les gaz, les liquides et les solides.

Les deux coefficients calorimétriques les plus fréquents sont les capacités calorifiques molaires à volume constant c_V et à pression constante c_p . Des jeux mathématiques (relation 7.9 en page 96) permettent de retrouver des expressions familières qui seront démontrées dans le chapitre 2.5 :

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} \\ C_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} \end{aligned}$$

Le terme "calorimétrique" renvoie au fait que ces paramètres sont calculés grâce à des expériences où des flux de chaleur sont mesurés. Dans la section 6.3 en page 80, nous verrons comment calculer c_p et c_V à partir du flux de chaleur et, dans le cas d'un système simple, comment calculer les autres coefficients calorimétriques molaires à partir de c_p et c_V .

Nota Bene : les grandeurs α , c_p et κ_T se retrouvent souvent tabulées en fonction de la température et de la pression. Parfois, on trouve les grandeurs h, s, v définies plus tard dans ce document. Les liens entre ces grandeurs sont donnés dans la section 2.6.2.2 en page 28.

2.4.2 Liens entre paramètres d'ordre 2

Les dérivées secondes peuvent être nombreuses mais elles ne sont pas toutes indépendantes. En effet, pour un système ayant t grandeurs extensives fondamentales, il y aura t^2 dérivées secondes. Parmi celles-ci, il y a t dérivées secondes de type $\partial^2/\partial X^2$ et $t.(t-1)$ dérivées secondes croisées de type $\partial^2/\partial X\partial Y$. Par conséquent, il y a $t.(t-1)/2$ relations de Maxwell⁵. Le nombre de dérivées secondes indépendantes est donc égal à $t.(t+1)/2$.

Dans le cas particulier d'un système simple à un seul constituant, on a $t = 3$; il y a donc 6 dérivées secondes indépendantes dont 3 dérivées secondes croisées. Les plus faciles à mesurer expérimentalement sont la capacité calorifique molaire à pression constante (c_p), le coefficient de compressibilité isotherme (κ_T) et le coefficient de dilatation isobare (α). Les autres paramètres sont déduits des relations de Maxwell qui, une fois transformées, prennent la forme et le nom de relation de Mayer et relation de Reech.

Relation de Mayer Dans sa forme la plus générale, elle s'énonce :

$$c_p - c_V = \frac{TV\alpha^2}{N.\kappa_T} \quad (2.12)$$

L'expression $c_p - c_V = R$ est un cas particulier, valable uniquement pour les gaz obéissant à l'équation d'état des gaz parfaits (voir équation 3.1 en page 31).

Relation de Reech Cette relation s'énonce :

$$\kappa_T - \kappa_S = \frac{TV\alpha^2}{N.c_p} \quad (2.13)$$

Coefficient adiabatique De ces deux relations, il s'ensuit que les rapports c_p/c_V et κ_T/κ_S sont égaux. Ils définissent ainsi le **coefficient adiabatique**⁶ noté γ :

$$\gamma \equiv \frac{c_p}{c_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \quad (2.14)$$

Relation cyclique En toute généralité, on peut écrire d'après l'équation 7.8 en page 95 :

$$\alpha = \beta.\kappa_T.p$$

5. Les relations de Maxwell sont données par l'équation 7.3 en page 91.

6. On verra dans la section 4.2.3.1 en page 49 qu'il est supérieur ou égal à l'unité. Pour les gaz, ce coefficient est mesurable expérimentalement par la méthode de Clément et Desorme.

2.5 Résumé graphique de la structure formelle

Pour un système simple à un seul constituant, la structure formelle de la thermodynamique est résumée dans la figure⁷ 2.4 en page 24.

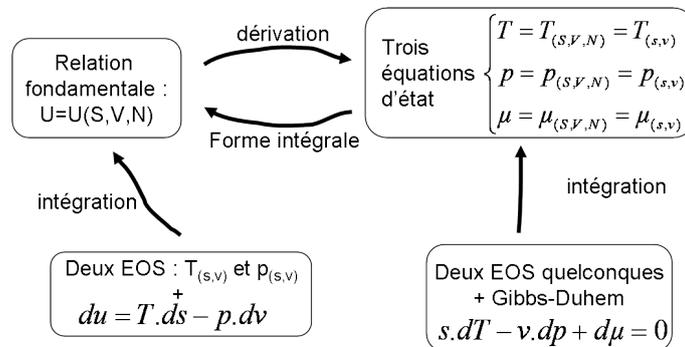


FIGURE 2.4 – Résumé graphique de la structure formelle

Concrètement, pour construire la relation fondamentale d'un système simple, on se sert le plus souvent d'une équation d'état $f(p, v, T) = 0$ obtenue expérimentalement dans une cellule pVT et de la fonction $c_p(p, T)$ obtenue dans un calorimètre.

Nous avons vu la représentation Entropie et la représentation Energie. Par construction, elles permettent de traiter facilement les systèmes à énergie constante et entropie constante respectivement. Bien souvent, toutefois, les grandeurs maintenues constantes lors de l'évolution du système sont autres : la pression, la température, ... Dans ces cas là, il s'avère commode de construire une autre représentation, sur mesure, dans laquelle le principe d'extremum sera formulé de manière simple.

2.6 Représentations alternatives

2.6.1 Préliminaire

Montrons tout d'abord qu'une approche intuitive ne suffit pas. Pour cela, imaginons un système dont la relation fondamentale s'écrirait $U = 3S^2 \cdot V/N^2$ en représentation Energie et où l'on voudrait faire apparaître la température T en lieu et place de la variable S . Dans ce cas, la température définie par $T \equiv \frac{\partial U}{\partial S}$ est égale à $T = 6S \cdot V/N^2$ et par conséquent $S = TN^2/6V$. Il est correct d'écrire $U(T, N, V) = 3 \cdot (TN^2/6V)^2 \cdot V/N^2$ mais l'équation $U = U(T, N, V)$ n'est pas une relation fondamentale. En effet, contrairement à toute relation fondamentale qui se respecte, cette équation ne permet pas de connaître *toute* l'information thermodynamique du système considéré. Par exemple, rien ne permet de choisir entre les deux expressions suivantes de l'entropie : $S = TN^2/6V$ et $S = TN^2/6V + 18$, alors que ces deux expressions respectent pourtant la soi-disant relation fondamentale $U(T, N, V) = 3 \cdot (TN^2/6V)^2 \cdot V/N^2$ et la définition de la température $T \equiv \frac{\partial U}{\partial S}$. Cette indétermination, apparue lors de l'intégration pour "construire S à partir de U et T", peut être illustrée par la figure 2.5 en page 25.

2.6.2 Transformation de Legendre

Dans ce qui suit, nous allons voir la **transformation de Legendre**. Il s'agit d'une opération mathématique qui, à partir d'une des deux représentations de base, permet d'en construire d'autres équivalentes et, pour chacune, d'établir la relation fondamentale. Cette transformation se réalise sans perte d'information et permet d'attribuer le rôle de variables à des grandeurs intensives qui sont considérées comme des fonctions dans les représentations Energie et Entropie (T, p, μ par exemple).

7. L'abréviation anglo-saxonne "EOS" est d'un usage courant. Elle signifie "Equation Of State".

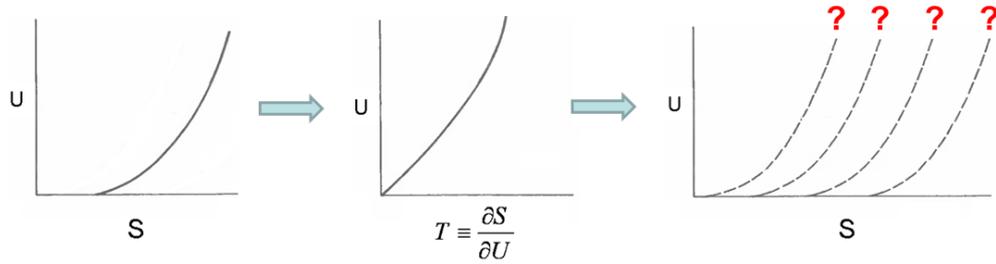


FIGURE 2.5 – La connaissance de U en fonction de la pente $\frac{\partial U}{\partial S}$ ne permet pas de reconstruire la courbe $U(S)$ car, lors de la transformation inverse, une constante indéterminée apparaît pendant l'intégration.

2.6.2.1 Définition

Le principe de la transformation de Legendre peut se comprendre facilement en considérant le cas où il n'y a qu'une variable indépendante.

Les figures 2.6 et 2.7 montrent que deux descriptions complètement équivalentes existent pour une même relation fondamentale dont la courbe représentative est tracée en trait rouge gras :

- la géométrie classique (figure 2.6) : la courbe est définie par le continuum de points, caractérisés chacun par une abscisse X et une ordonnée Y ,
- la géométrie de Plücker (figure 2.7) : la courbe est définie par l'enveloppe de ses tangentes, caractérisées chacune par une pente P et une ordonnée à l'origine Ψ .

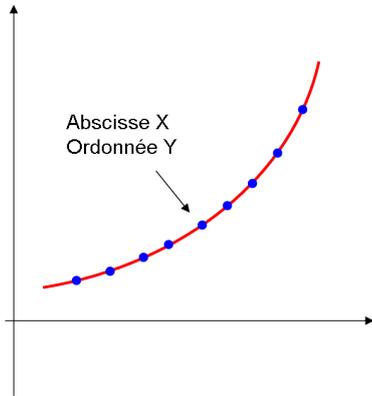


FIGURE 2.6 – Géométrie classique

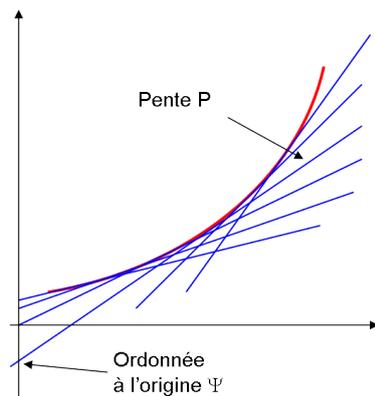


FIGURE 2.7 – Géométrie de Plücker

Il s'ensuit que la "représentation Y " dans laquelle la relation fondamentale s'écrit $Y = Y(X)$ est complètement équivalente à la "représentation Ψ " dans laquelle la relation fondamentale s'écrit $\Psi = \Psi(P)$. Le lien entre les deux représentations s'énonce :

$$P = \frac{Y - \Psi}{X - 0}$$

A partir de cette équation, on peut utiliser successivement chacune des deux relations fondamentales pour trouver :

Représentation Y : $Y(X) = \Psi + P.X$ d'où : $\frac{\partial Y}{\partial X} = P$	(2.15)
Représentation Ψ : $\Psi(P) = Y - X.P$ d'où : $\frac{\partial \Psi}{\partial P} = -X$	

On peut facilement généraliser ce qui précède au cas où plusieurs variables sont indépendantes. De manière synthétique, la transformation (directe ou inverse) de Legendre d'une des deux représentations de base peut se définir à l'aide de la figure 2.8.

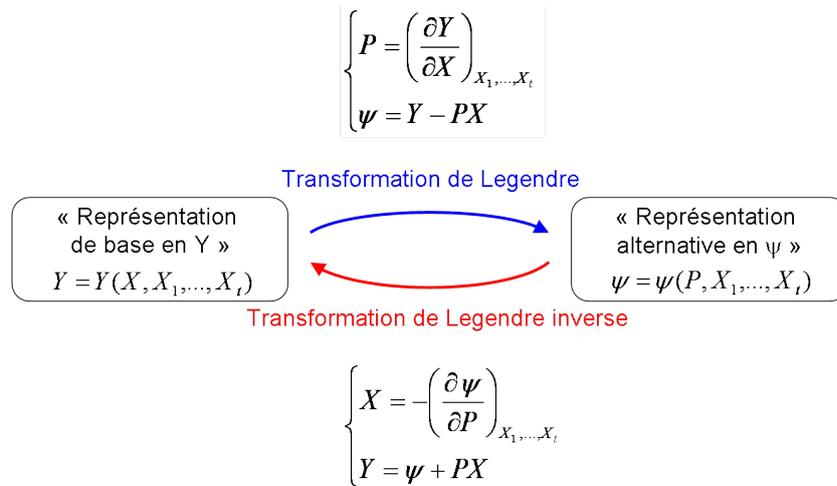


FIGURE 2.8 – Transformation de Legendre directe et inverse

Dans les représentations de base, les variables (X, X_1, \dots, X_t) sont toutes extensives. Dans la représentation alternative, par contre, la variable extensive X a été remplacée par une variable intensive $\partial Y / \partial X$. Ce changement de variable qui conserve toute l'information est précisément l'objectif que l'on s'était fixé au départ. Comme on va le voir dans la section suivante, on peut appliquer la transformation de Legendre en faisant simultanément plusieurs changements de variables. Dans ce cas, plusieurs variables extensives X_i de la représentation de base sont remplacées par leur variable intensive correspondante $\partial Y / \partial X_i$. La représentation de base $U = U(X, X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, \dots)$ est alors remplacée par la représentation équivalente $\Psi = Y - P_1 \cdot X_1 - P_3 \cdot X_3 = \Psi(X, P_1, X_2, P_3, X_4, X_5, \dots)$.

Notations Soit $Y = Y(X_i)$ la relation fondamentale dans une des deux représentations de base. On note $Y[P_j]$ la transformée de Legendre de Y dans laquelle les variables X_j ont été remplacées par les grandeurs P_j (noter l'usage des crochets). Pour un potentiel $Y[P_j]$ donné, le jeu de variables $X_{i \neq j}, P_j$ est appelé le jeu de **variables naturelles** du potentiel $Y[P_j]$.

2.6.2.2 Exemple n°1 : potentiels thermodynamiques

Les transformées de Legendre de l'énergie U sont appelées **potentiels thermodynamiques**. On considère la représentation Energie dans laquelle la relation fondamentale s'écrit $U = U(S, V, N, X)$. Le tableau 2.1 donne quelques exemples fréquemment rencontrés et le nom associé au potentiel thermodynamique.

Nom	Définition	Expression	Grandeurs fondamentales
Energie libre	$F \equiv U[T]$	$F = U - TS$	T, V, N, X
Enthalpie	$H \equiv U[p]$	$H = U + pV$	S, p, N, X
Enthalpie libre	$G \equiv U[T, p]$	$G = U - TS + pV$	T, p, N, X
Grand potentiel	$K \equiv U[T, \mu]$	$K = U - TS - \mu N$	T, V, μ, X

TABLE 2.1 – Exemples fréquemment rencontrés de potentiels thermodynamiques.

Remarques :

- la transformée de Legendre totale de U (celle où toutes les variables extensives ont été remplacées par les variables intensives conjuguées⁸) est la fonction identiquement nulle.
- l'énergie libre F est aussi appelée **Energie libre de Helmholtz**

8. La définition des variables conjuguées est donnée dans la section 2.3.1.4 en page 21.

- l'enthalpie libre H est aussi appelée **Enthalpie libre de Gibbs**
- le grand potentiel K est aussi appelé **Potentiel grand canonique** et noté Ψ ; il est très utilisé en physique statistique

A titre d'exemple, la figure 2.9, décline la démarche exposée dans la section 2.6.2.1 pour l'enthalpie $H \equiv U[p]$.

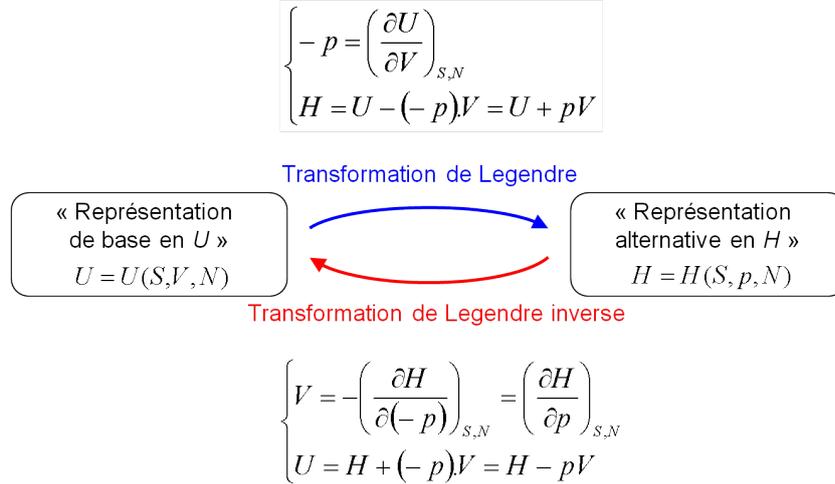


FIGURE 2.9 – Transformation de Legendre directe et inverse - Exemple de l'enthalpie.

Différentielles En utilisant la formulation de Gibbs de l'énergie⁹, il est facile de donner une expression de la différentielle de chacun de ces potentiels thermodynamiques (voir tableau 2.2). L'expression générale

Nom	Différentielle
Energie libre	$dF = -S.dT - p.dV + \mu.dN + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{S,V,N}.dX$
Enthalpie	$dH = T.dS + V.dp + \mu.dN + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{S,V,N}.dX$
Enthalpie libre	$dG = -S.dT + V.dp + \mu.dN + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{S,V,N}.dX$
Grand potentiel	$dK = -S.dT - p.dV - N.d\mu + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{S,V,N}.dX$

TABLE 2.2 – Différentielle des principaux potentiels thermodynamiques.

de la différentielle de chacun de ces potentiels $\Psi(x, y, z, t)$ est :

$$d\Psi = \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x}\right)_{y,z,t}.dx + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial y}\right)_{x,z,t}.dy + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial z}\right)_{x,y,t}.dz + \left(\frac{\partial \Psi}{\partial t}\right)_{x,y,z}.dt$$

Par identification avec les expressions données dans le tableau 2.2, on peut tirer toute une série d'égalités comme, par exemple :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N,X} = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N,X} = -\left(\frac{\partial K}{\partial T}\right)_{V,\mu,X} \quad (2.16a)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V,X} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p,X} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p,X} \quad (2.16b)$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V,X} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,p,X} = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{S,p,X} \quad (2.16c)$$

9. Voir équation 2.7 en page 20.

Cette méthode d'identification et ces égalités sont très fréquemment utilisées en thermodynamique.

Bases de données thermodynamiques Pour un corps simple, deux jeux de données numériques sont fréquemment tabulés en fonction de la pression et de la température : les coefficients thermodynamiques (α, c_p, κ_T) ou bien les grandeurs molaires (h, s, v). Les liens entre ces jeux de grandeurs sont obtenus par les relations de Maxwell (équation 7.3 en page 91) et par la méthode des Jacobiens. Ils s'énoncent ainsi :

$$\begin{cases} \frac{dv}{v} = -\kappa_T dp + \alpha dT \\ ds = -\alpha v dp + \frac{c_p}{T} dT \\ dh = (1 - \alpha T) v dp + c_p dT \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \alpha \equiv \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{-1}{v} \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T \\ c_p \equiv T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \\ \kappa_T \equiv \frac{-1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \end{cases}$$

Relations de Gibbs-Helmholtz En calculant $\partial(Y/X)/\partial X$ à l'aide de l'équation 2.15, on obtient l'équation ci-dessous. Les équations de ce type sont appelées **relations de Gibbs-Helmholtz** et trouvent des grandes applications pratiques car la mesure expérimentale de Y permettant de calculer une dérivée partielle de Ψ . Elles seront par exemple utilisées dans l'étude des mélanges.

$$Y = -P^2 \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial P} \tag{2.17}$$

2.6.2.3 Exemple n°2 : fonctions de Massieu et de Planck

Les transformées de Legendre de l'entropie S sont moins fréquemment rencontrées mais permettent de faire un lien avec la physique statistique. Les plus fréquentes sont la fonction de Massieu $J \equiv S \left[\frac{1}{T} \right] = S - \frac{1}{T}U = \frac{-F}{T}$ et la fonction de Planck $Y \equiv S \left[\frac{1}{T}, \frac{p}{T} \right] = S - \frac{1}{T}U - \frac{p}{T}V = \frac{-G}{T}$.

2.6.3 Synthèse

La figure 2.10 résume graphiquement les relations intégrales, de Gibbs et de Gibbs-Duhem. Elle met en évidence que, parmi ces trois relations, seulement deux sont indépendantes et montre comment calculer la différentielle d'une transformée de Legendre quelconque. Elle montre également le rôle central que joue la relation de Gibbs-Duhem.

2.7 Principe d'extremum

L'expression mathématique du principe d'extremum dépend du système thermodynamique considéré et de ses frontières avec l'environnement.

2.7.1 Systèmes isolés

Lorsque le système est isolé, il existe quatre grandeurs constantes : U, S, V et N . Si l'on travaille en représentation Energie ou en représentation Entropie, on a montré dans la section 2.2.4 en page 17 que le principe d'extremum s'exprime de manière simple : "un système isolé est dans un état d'équilibre stable" équivaut à :

- (en représentation Entropie) : "l'entropie est maximale" (équations 2.3a et 2.3b)
- (en représentation Energie) : "l'énergie interne est minimale" (équations 2.5a et 2.5b)

2.7.2 Systèmes en contact avec un réservoir

Dans de nombreux cas, le système n'est pas isolé mais des échanges peuvent avoir lieu entre le système et d'autres sous-systèmes. A titre d'exemples, citons le cas d'un cylindre avec piston qui peut échanger du volume V ou bien un radiateur pouvant échanger de l'entropie S . Souvent, on peut faire l'approximation que le système d'intérêt est en contact avec un réservoir qui impose la constance d'une variable intensive (p, T, \dots).

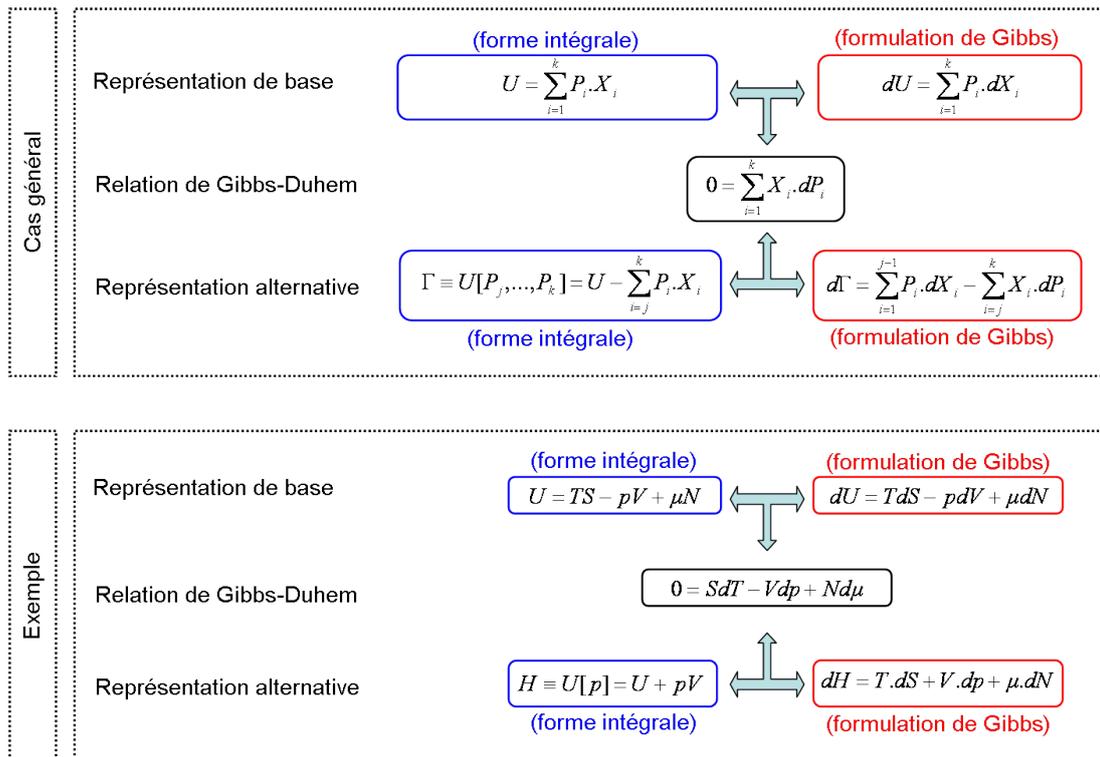


FIGURE 2.10 – Relations entre forme intégrale, différentielle et formule de Gibbs-Duhem (exemple donné pour l'énergie U et ses transformées de Legendre).

Dans ce qui suit, nous considérons donc le système composite représenté sur la figure 2.11. Il est constitué du système d'intérêt et d'un ou plusieurs réservoirs. Par construction, le système composite est isolé.

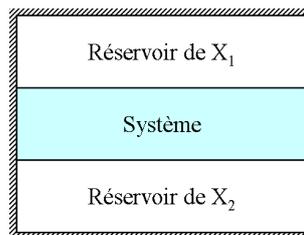


FIGURE 2.11 – Système composite en contact avec un ensemble de réservoirs.

Les grandeurs S, U, V ou N ne sont pas imposées. Elles prennent une valeur qui dépend du système et des contraintes qui lui sont imposées par les réservoirs. De ce fait, les expressions précédentes du principe d'extremum ne sont pas utilisables. Dans ce cas-là, nous allons voir que l'utilisation des transformées de Legendre permet d'exprimer de manière simple le principe d'extremum.

Dans ce qui suit, on traitera en détail le cas d'un système en contact avec un pressostat. Cet exemple peut être aisément généralisé même si le cas du thermostat présente quelques particularités (et sera traité en exercice). On considère donc le cas d'un système simple en contact avec un pressostat, c'est-à-dire avec un réservoir caractérisé par une pression constante p_R , quels que soient les échanges de volume avec le système.

Chapitre 2. Postulats et relation fondamentale

En représentation Énergie, on a vu que le principe d'extremum du système composite isolé, s'exprime ainsi :

$$dU_{tot} = 0 \quad (2.18a)$$

$$d^2U_{tot} > 0 \quad (2.18b)$$

On cherche maintenant une expression équivalente du principe d'extremum où apparaîtront des grandeurs propres au système et non au système composite. La pression p étant imposée, elle joue un rôle particulier et il est souhaitable de la faire apparaître en lieu et place de sa grandeur conjuguée V . Comme on va le voir, la transformée de Legendre vis-à-vis de la pression va jouer un rôle pivot. Cette dernière est appelée enthalpie et est égale à :

$$H \equiv U[p] = U + pV$$

Dans le cas présent, la pression du système est égale à la pression du réservoir p_R qui est constante. Il s'avère commode de définir une fonction de circonstance H^* , que l'on appellera **enthalpie externe**, par la relation :

$$H^* \equiv U + p_R \cdot V$$

On va montrer que le système composite (isolé) est dans un état d'équilibre stable si et seulement si l'enthalpie externe du système d'intérêt est minimale. Pour cela, on va utiliser les équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} U_{tot} = U + U_R \\ V_{tot} = V + V_R \\ S_{tot} = S + S_R \\ \\ dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu \cdot dN \\ dU_R = T_R \cdot dS_R - p_R \cdot dV_R + \mu_R \cdot dN_R \end{array} \right.$$

et le fait que le réservoir de volume n'échange ni chaleur ($dS_R = 0$) ni matière ($dN_R = 0$). Calculons maintenant la différentielle de l'enthalpie externe :

$$\begin{aligned} dH^* &= dU + p_R \cdot dV \\ &= (dU_{tot} - dU_R) + p_R \cdot dV \\ &= dU_{tot} - (T_R \cdot dS_R - p_R \cdot dV_R + \mu_R \cdot dN_R) + p_R \cdot dV \\ &= dU_{tot} + p_R \cdot dV_R + p_R \cdot dV \\ &= dU_{tot} \end{aligned}$$

L'enthalpie externe H^* du système est donc égale, à une constante près, à l'énergie U_{tot} du système composite, qui est isolé. La condition d'équilibre stable s'exprime donc de deux manières équivalentes :

- l'énergie totale U_{tot} est minimale
- l'enthalpie externe H^* du système d'intérêt est minimale

A titre d'illustration, le tableau 2.3 recense trois cas concrets et le potentiel thermodynamique adapté :

Système thermodynamique	Réservoir (P/X)	Variables naturelles	Exemple de potentiel thermodynamique adapté
Réaction de combustion dans un cylindre isolé thermiquement muni d'un piston libre face à l'atmosphère	p/V	S, p, N	$H \equiv U[p]$
Compression lente d'un gaz dans un cylindre+piston métallique immergé dans un bain-marie	T/S	T, V, N	$F \equiv U[T]$
Réaction de précipitation dans un cristalliseur ouvert à l'atmosphère et entouré d'une double-enveloppe de réfrigération	p/V et T/S	T, p, N	$G \equiv U[T, p]$

TABLE 2.3 – Exemples de couples "système étudié / potentiel thermodynamique adapté".

Chapitre 3

Corps purs et mélanges

On se limite ici aux systèmes homogènes (une seule phase).

3.1 Corps purs

3.1.1 Constituant idéal

Pour comparer les constituants réels entre eux, les gaz parfaits s'avèrent être une référence bien pratique.

3.1.1.1 Gaz parfait

On appelle **gaz parfait** les gaz qui obéissent à l'**équation d'état des gaz parfaits** donnée ci-dessous :

$$\text{Gaz parfait} \quad \Leftrightarrow \quad pV = NRT \quad (3.1)$$

où $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits. Pour un gaz parfait, la loi de Mayer (équation 2.12 en page 23) se simplifie en $c_p - c_v = R$. On peut remarquer que l'énergie interne ainsi que l'enthalpie d'un gaz parfait sont indépendantes de la pression. En effet, grâce aux tables de Bridgman (page 97), on a :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T,N} = -(\alpha.T - \kappa_T.p) \cdot v \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,N} = v - \alpha.T.v$$

Or, pour un gaz parfait, on a $\alpha = 1/T$ et $\kappa_T = 1/p$. Les dérivées partielles de U et H par rapport à la pression sont nulles et ces grandeurs ne dépendent donc que de la température :

$$U = N.u(T) \quad \text{et} \quad H = N.h(T)$$

Ces deux expressions, auxquelles obéissent les gaz parfaits, constituent la **première loi de Joule** (U ne dépend que de la température) et la **deuxième loi de Joule** (H ne dépend que de la température).

Si l'on note $\mu_{(T)}^0$ le potentiel chimique à la température T et à la pression de référence p^0 , alors on obtient facilement les équations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Volume molaire :} \quad v_{gp}(T, p) = RT/p \\ \text{Enthalpie libre molaire :} \quad g_{gp}(T, p) = \mu^0 + RT \cdot \ln \frac{p}{p^0} \\ \text{Entropie molaire :} \quad s_{gp}(T, p) = -\frac{d\mu^0}{dT} - R \cdot \ln \left(\frac{p}{p^0}\right) \\ \text{Enthalpie molaire :} \quad h_{gp}(T, p) = \mu^0 - T \cdot \frac{d\mu^0}{dT} \\ \text{Energie interne molaire :} \quad u_{gp}(T, p) = \mu^0 - T \cdot \frac{d\mu^0}{dT} - RT \end{array} \right.$$

Notons qu'en utilisant la relation $\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p = c_p$, on peut établir le lien suivant entre $\mu_{(T)}^0$ et la capacité calorifique molaire à pression constante c_p , valable pour un gaz parfait :

$$c_{p(T)} = -T \cdot \frac{d^2 \mu^0}{dT^2}$$

3.1.1.2 Gaz plus-que-parfait

Comme cela a été vu dans la section 2.5, il faut *deux* équations d'état pour construire une relation fondamentale. A elle seule, l'équation d'état des gaz parfaits 3.1 ne permet donc pas de définir complètement un système. En d'autres termes, il existe *plusieurs* gaz parfaits. Cela se manifeste par le fait qu'il existe de nombreuses fonctions $c_p(T)$. Dans ce qui suit, on définit le **gaz plus-que-parfait**¹ par :

$$\text{Gaz plus-que-parfait} \quad \Leftrightarrow \quad \begin{cases} pV &= NRT \\ c_p &= \text{constante} = (c + 1) \cdot R \end{cases}$$

La constante pure c vaut 3/2 pour un gaz monoatomique tel que He, Ar, Ne (tant que $T < 10000$ K). Pour un gaz diatomique tel que O₂ ou NO, la constante c vaut 5/2 pour $T < 1000$ K et 7/2 au delà. Ce système de deux équations permet de construire la relation fondamentale d'un gaz plus-que-parfait qui s'énonce :

$$S(U, V, N) = N \cdot s^0 + NR \cdot \ln \left[\left(\frac{U}{U^0} \right)^c \cdot \left(\frac{V}{V^0} \right) \cdot \left(\frac{N^0}{N} \right)^{c+1} \right] \quad (3.2)$$

Pour un gaz plus-que-parfait, on peut calculer différentes grandeurs en fonction de la température et la pression. Si l'on note s^0 l'entropie molaire pour une température T^0 et une pression p^0 , alors on a :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Volume molaire :} \\ \text{Energie interne molaire :} \\ \text{Enthalpie molaire :} \\ \text{Entropie molaire :} \\ \text{Enthalpie libre molaire :} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} v_{gpp}(T, p) = RT/p \\ u_{gpp}(T, p) = c \cdot RT \\ h_{gpp}(T, p) = (c + 1) \cdot RT \\ s_{gpp}(T, p) = s^0 + (c + 1) \cdot R \cdot \ln \left(\frac{T}{T^0} \right) - R \cdot \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) \\ g_{gpp}(T, p) = (c + 1) \cdot RT \cdot \left[1 - \ln \left(\frac{T}{T^0} \right) \right] - T \cdot s^0 + RT \cdot \ln \frac{p}{p^0} \end{array}$$

Notons le lien entre $\mu_{(T)}^0$, la constante s^0 et la capacité calorifique molaire à pression constante c_p :

$$\mu_{(T)}^0 = c_p \cdot T \cdot \left[1 - \ln \left(\frac{T}{T^0} \right) \right] - T \cdot s^0$$

3.1.2 Constituants réels

De nombreux gaz réels peuvent être assimilés à des gaz parfaits et obéissent à l'équation d'état des gaz parfaits dans des conditions "normales" de température ou pression. Le graphique 3.1 donne une idée plus précise du domaine de validité de ce modèle.

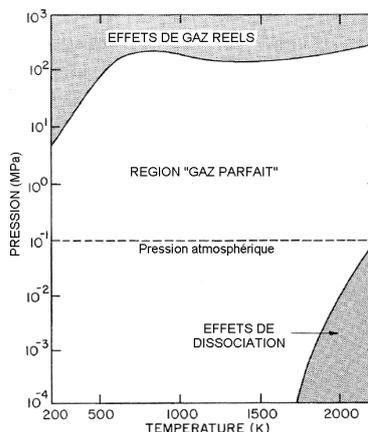


FIGURE 3.1 – Domaine de validité du modèle de gaz parfait. Source : H. Lemonnier, CEA Grenoble.

1. Dans l'ouvrage de référence de H. Callen, le gaz plus-que-parfait est désigné par *simple ideal gas* et le gaz parfait est désigné par *general ideal gas*.

3.1.2.1 Ecarts à l'idéalité

Lorsque la température ou la pression s'éloigne des conditions standard, on observe des écarts grandissants entre les propriétés du constituant réel et du constituant idéal (gaz parfait). Pour une grandeur molaire x , l'écart à l'idéalité est mesuré par le ratio x/x_{gp} ou bien la différence $x - x_{gp}$ où l'indice gp désigne le gaz parfait défini par l'équation 3.1. Dans ce qui suit, on va voir que l'équation d'état thermo-mécanique $f(p, v, T) = 0$ du constituant réel permet de calculer ces différents écarts et donc de calculer s, h, u et g . Ceci est d'un grand intérêt car l'équation d'état thermo-mécanique s'obtient par des expériences faciles à réaliser.

L'écart entre les volumes molaires v et v_{gp} est habituellement caractérisé par le ratio de ces deux grandeurs. Ce ratio, appelé **facteur de compressibilité** ou plus simplement **compressibilité**, est noté Z :

$$Z_{(T,p)} \equiv \frac{v}{v_{gp}}$$

Par construction, la compressibilité d'un gaz parfait est égale à l'unité. Celle d'un gaz réel est proche de l'unité. Celle d'une phase condensée (liquide ou solide) est très inférieure à l'unité. Pour une grandeur molaire x autre que v , l'écart à l'idéalité est habituellement mesuré par la différence² $x - x_{gp}$ que l'on évalue par intégration sur p ou v , selon les données disponibles :

$$x - x_{gp} = \int_0^p A_{(T,p)} \cdot dp = \int_\infty^0 B_{(T,v)} \cdot dv \quad \text{avec} \quad \begin{cases} A_{(T,p)} = \left(\frac{\partial(x-x_{gp})}{\partial p} \right)_T \\ B_{(T,v)} = \left(\frac{\partial(x-x_{gp})}{\partial v} \right)_T \end{cases}$$

En utilisant la définition des paramètres d'ordre 2 (page 22) et la table de Bridgman (page 97), on trouve les expressions suivantes :

Ecart	$A_{(T,p)}$	$B_{(T,v)}$
$s - s_{gp}$	$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - \frac{R}{p}$	$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{R}{v}$
$h - h_{gp}$	$v - T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$	$v \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T + T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$
$u - u_{gp}$	$-T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p - p \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T$	$-p + T \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$
$g - g_{gp}$	$v - \frac{RT}{p}$	$v \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T - \frac{RT}{v}$

L'écart d'enthalpie libre $g - g_{gp}$ est égal à l'écart de potentiel chimique $\mu - \mu_{gp}$ car $g = \mu$. Dans la pratique, cet écart est plutôt quantifié par le **coefficient de fugacité** φ défini par :

$$\varphi \equiv \exp \left(\frac{\mu - \mu_{gp}}{RT} \right)$$

3.1.2.2 Construction d'une relation fondamentale

Comme il est difficile ou impossible de mesurer expérimentalement l'énergie U et l'entropie S d'un système, et comme il est facile de mesurer avec précision le volume V , la quantité de matière N , la pression p , la température T et les échanges de chaleurs, c'est-à-dire les *variations* d'entropie ∂S , on cherche à exprimer la relation fondamentale dans la représentation dont les variables sont T, p et N . D'après la section précédente (...), il s'agit de la représentation "Enthalpie Libre" $G = G(T, p, N) = N \cdot g(T, p)$.

Pour établir la relation fondamentale en représentation Enthalpie libre, il suffit de connaître les deux dérivées partielles de $g(T, p)$ et de les intégrer. En utilisant par exemple la méthode des Jacobiens et la table de Bridgman 7.3 en page 97, on peut écrire :

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v(T, p) \\ \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = -s(T, p) \end{cases}$$

2. La différence $x - x_{gp}$ qui quantifie l'écart entre le constituant et un gaz parfait, est souvent appelée **grandeur résiduelle**.

L'équation $v = v(T, p)$ est une forme particulière de l'équation d'état thermo-mécanique $f(p, V, T) = 0$ qui peut facilement être obtenue expérimentalement, par exemple dans une cellule pVT . Pour l'entropie molaire $s(T, p)$, il faut utiliser à nouveau la table de Bridgman pour exprimer ses deux dérivées partielles :

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \end{cases}$$

La première dérivée partielle peut être calculée grâce à l'équation d'état thermo-mécanique. La deuxième peut être obtenue en mesurant expérimentalement la capacité calorifique molaire c_p , par exemple dans un calorimètre.

3.1.2.3 Equations d'état cubiques

La littérature scientifique foisonne d'équations d'état thermo-mécaniques $f(p, V, T) = 0$ pour les fluides. Dans la pratique industrielle, on rencontre fréquemment les équations suivantes : gaz parfait (GP), van der Waals (VDW), Soave-Redlich-Kwong (SRK) et Peng-Robinson (PR). Elles sont capables de décrire à la fois les phases gazeuse et liquide et peuvent être écrites sous la forme d'un polynôme de degré 3 en Z :

$$Z^3 + \alpha.Z^2 + \beta.Z + \gamma = 0$$

où les trois grandeurs α, β, γ dépendent de la température et de la pression mais aussi de la nature du gaz (voir tableau 3.1). Les équations cubiques se prêtent à une résolution analytique (voir section 7.5 en page 95). S'il existe une racine unique, alors le système est monophasique (gaz ou liquide). S'il existe trois racines réelles, alors le système est diphasique (gaz+liquide). La plus petite racine correspond à la phase liquide et la plus grande à la phase vapeur. La racine intermédiaire n'a pas de sens physique.

Equation d'état	Formule	α	β	γ
Gaz parfait	$p = \frac{RT}{v}$	0	1	-1
Van der Waals	$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$	$-1 - B$	A	$-AB$
Soave-Redlich-Kwong	$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v.(v+b)}$	-1	$A - B - B^2$	$-AB$
Peng-Robinson	$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v.(v+b)+b.(v-b)}$	$-1 + B$	$A - 2B - 3B^2$	$-AB + B^2 + B^3$

TABLE 3.1 – Principales équations d'état cubiques.

Les coefficients A et B dépendent des coefficients a et b figurant dans les équations d'état, ainsi que de la température et de la pression. Pour choisir les paramètres a et b , l'interpolation de mesures expérimentales offre la meilleure qualité. A défaut, on peut recourir à des corrélations empiriques qui font intervenir trois paramètres caractéristiques du constituant : la **pression critique** p_c , la **température critique** T_c et le **facteur acentrique** ω ³. Ce dernier paramètre est souvent compris entre -1 et 1. Il est une mesure de la déformation du potentiel d'interaction entre deux molécules induite par la non-idéalité des molécules (non ponctuelles, non isotropes, avec interactions à distance, ...). Le jeu d'équations le plus utilisé est donné ci-dessous. Les variables sont la **température réduite** $T_r \equiv T/T_c$ et la **pression réduite** $p_r \equiv p/p_c$. La grandeur $p_{sat}^{T_r=0,7}$ représente la pression de vapeur saturante lorsque la température réduite est égale à 0,7. Le tableau 3.2 donne la valeur des coefficients.

$$\begin{cases} A \equiv \frac{a.p}{R^2.T^2} \\ B \equiv \frac{b.p}{R.T} \end{cases} \text{ et } \begin{cases} a = a^* \cdot \frac{R^2.T_c^2}{p_c} \cdot \alpha^2 \\ b = b^* \cdot \frac{R.T_c}{p_c} \end{cases} \text{ et } \begin{cases} \alpha \equiv 1 + (a_0 + a_1.\omega + a_2.\omega^2) \cdot (1 - \sqrt{T_r}) \\ \omega \equiv -1 - \log_{10} \left(p_{sat}^{T_r=0,7} / p_c \right) \end{cases}$$

Equation d'état	a^*	b^*	a_0	a_1	a_2
Gaz parfait	0	0	0	0	0
Van der Waals	27/64	0,125	0	0	0
Soave-Redlich-Kwong	0,42478	0,08664	0,48	1,574	-0,176
Peng-Robinson	0,457235	0,077796	0,37464	1,54226	-0,26992

TABLE 3.2 – Coefficients pour les principales équations d'état cubiques.

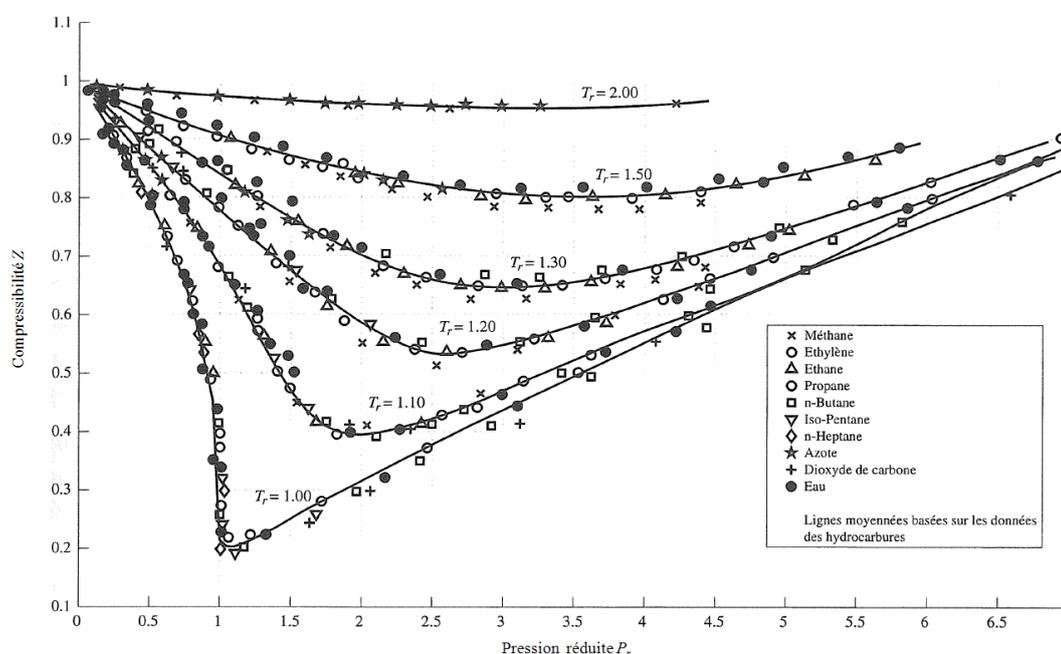
Les équations d'état cubiques permettent de donner une expression analytique de différentes grandeurs, dont par exemple le coefficient de fugacité φ .

Equation d'état	$\ln \varphi$
Gaz parfait	0
Van der Waals	$Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{Z}$
Soave-Redlich-Kwong	$Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2} \cdot B} \cdot \ln \frac{Z+B \cdot (1+\sqrt{2})}{Z+B \cdot (1-\sqrt{2})}$
Peng-Robinson	$Z - 1 - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \cdot \ln \frac{Z+B}{B}$

TABLE 3.3 – Logarithme népérien du coefficient de fugacité φ en fonction de la compressibilité Z .

3.1.2.4 Loi des états correspondants

En 1946, un thermodynamicien nommé Pitzer effectue un travail statistique considérable et remarque que la compressibilité d'un très grand nombre de constituants peut être prédite à partir de la température réduite T_r et de la pression réduite p_r (voir figure 3.2).

FIGURE 3.2 – Compressibilité de différents gaz (alcane, eau, dioxyde de carbone, azote) pour différentes valeurs de pression et température. Source : Gour-Jen Su, *Ind. Eng. Chem.*, (38)308, 1946.

3. Pour la plupart des constituants purs, ces données sont disponibles dans les *Handbooks of Chemistry*.

3.2 Mélanges

Le **mélangeage** désigne l'opération au cours de laquelle r sous-systèmes, initialement isolés et contenant chacun N_i moles d'un constituant i pur, sont mis en contact. Le produit de cette opération est un nouveau système appelé **mélange** de composition $\vec{N} \equiv (N_1, N_2, \dots, N_r)$.

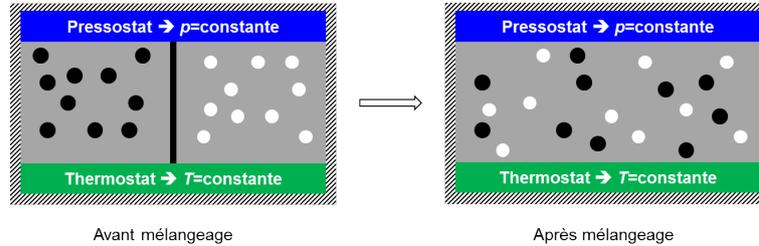


FIGURE 3.3 – Opération de mélangeage.

A priori, le mélangeage peut s'effectuer dans diverses conditions selon que les parois permettent ou interdisent certains échanges entre l'environnement et le système. Souvent, il s'effectue au contact de l'atmosphère qui joue un double rôle de thermostat (température T imposée) et de pressostat (pression p imposée). Le mélangeage peut alors s'accompagner d'un échange avec l'environnement de volume (travail) et/ou d'entropie (chaleur). Dans ce qui suit, on cherche à prévoir la valeur d'une grandeur extensive quelconque Z caractérisant le mélange. Le plus souvent, cette grandeur est S, U, V, G, H ou F .

3.2.1 A l'échelle du mélange

3.2.1.1 Grandeurs de mélange

Pour toute grandeur extensive Z , on définit la **grandeur de mélange** $\Delta_{\text{mél}}Z$ comme la variation de Z provoquée par le mélangeage à température et pression constantes :

$$\Delta_{\text{mél}}Z \equiv Z_{\text{après}(T,p)} - Z_{\text{avant}(T,p)}$$

Concernant la terminologie, il convient de bien distinguer une grandeur *de* mélange qui caractérise l'opération de mélangeage d'une grandeur *du* mélange qui caractérise le système résultant de cette opération. Cette différence "de/du" n'existe pas chez les anglo-saxons qui utilisent les termes "*mixing entropy*" et "*entropy of the mixture*".

On peut noter que l'opérateur $\Delta_{\text{mél}}$ est linéaire⁴. Cela implique un certain nombre de relations très pratiques dont trois exemples sont donnés ci-dessous. La première équation est de type "transformée de Legendre", la deuxième de type "Dérivée partielle" et la dernière de type "relation de Gibbs-Helmholtz" (voir équation 2.17 en page 28).

$$H = U + pV \Rightarrow \Delta_{\text{mél}}H = \Delta_{\text{mél}}U + p\Delta_{\text{mél}}V$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N} \Rightarrow \Delta_{\text{mél}}V = \left(\frac{\partial \Delta_{\text{mél}}G}{\partial p} \right)_{T,N}$$

$$H = -T^2 \cdot \left(\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T} \right)_{p,N} \Rightarrow \Delta_{\text{mél}}H = -T^2 \cdot \left(\frac{\partial \frac{\Delta_{\text{mél}}G}{T}}{\partial T} \right)_{p,N}$$

4. Soient trois grandeurs extensives Z, Z_1, Z_2 liées par $Z \equiv a_1 \cdot Z_1 + a_2 \cdot Z_2$, on a $\Delta_{\text{mél}}Z = a_1 \cdot \Delta_{\text{mél}}Z_1 + a_2 \cdot \Delta_{\text{mél}}Z_2$.

3.2.1.2 Mélange idéal

Un **mélange** est **idéal**⁵ lorsque :

$$\text{Mélange idéal} \Leftrightarrow \begin{cases} \Delta_{\text{mél}}^{\text{id}} H & = 0 \\ \Delta_{\text{mél}}^{\text{id}} S & = -R \cdot \sum_{i=1}^r N_i \cdot \ln x_i > 0 \end{cases}$$

On verra plus loin que la première condition signifie que le mélangeage est athermique (pas d'échange de chaleur entre le système et son environnement). La deuxième condition est un peu moins intuitive car on aurait pu imaginer de définir un mélange idéal par une entropie de mélange nulle. En fait, ceci n'est pas possible car l'opération de mélangeage est irréversible. Elle s'accompagne donc d'une variation d'entropie strictement positive. L'expression de l'entropie de mélange qui définit le cas idéal est issue de la thermodynamique statistique et signifie, qualitativement, que la variation d'entropie est d'origine purement combinatoire ou, en d'autres termes, que les énergies d'interaction entre deux molécules ne dépendent pas de leur nature chimique mais uniquement de leur concentration.

La connaissance de $\Delta_{\text{mél}}^{\text{id}} H$ et de $\Delta_{\text{mél}}^{\text{id}} S$ permet de calculer $\Delta_{\text{mél}}^{\text{id}} G = \Delta_{\text{mél}}^{\text{id}} H - T \Delta_{\text{mél}}^{\text{id}} S$ et d'en déduire toutes les grandeurs de $\Delta_{\text{mél}}^{\text{id}} \Phi$. L'exemple de mélange idéal le plus connu est le mélange de gaz parfaits. Pour les liquides, on peut citer les mélanges benzène + bromobenzène ou bien bromure d'éthylène + bromure de propylène.

3.2.1.3 Mélanges réels

Pour toute grandeur d'état Φ , extensive ou intensive, on définit la **grandeur d'excès**⁶ $\Delta_{\text{ex}} \Phi$ comme l'écart en termes de grandeur de mélange entre le cas réel et le cas d'un mélange parfait. Par construction, toutes les grandeurs d'excès sont nulles pour un mélange idéal.

$$\Delta_{\text{ex}} \Phi \equiv \Delta_{\text{mél}} \Phi - \Delta_{\text{mél}}^{\text{id}} \Phi$$

Si l'on rassemble toutes les pièces du puzzle, la connaissance complète du mélange est donnée par la relation fondamentale $G(T, p, N_1, \dots, N_r)$ qui peut s'écrire :

$$G = G_{\text{avant}} + \Delta_{\text{mél}}^{\text{id}} G + \Delta_{\text{ex}} G$$

Comme l'illustre la figure 3.4, il existe des modèles de plus en plus complexes, allant du mélange idéal au mélange quelconque. Le challenge qui se pose au thermodynamicien est de choisir le meilleur modèle possible compte-tenu des informations à sa disposition sur les corps purs. Les mélanges les plus courants sont caractérisés une dépendance particulière de $\Delta_{\text{ex}} G$ vis-à-vis de la composition, de la pression et de la température (voir tableau 3.4). Il faut noter que le vocable utilisé n'est pas universel et varie selon les auteurs. Le tableau 3.5 recense quelques expressions analytiques couramment rencontrées dans la littérature.

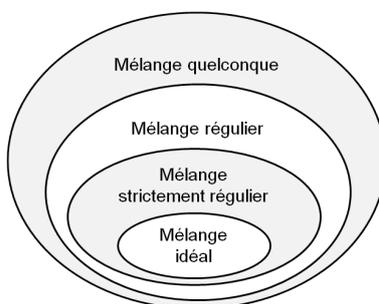


FIGURE 3.4 – Par ordre de particularité croissant : mélange idéal, strictement régulier, régulier, quelconque.

5. Les ouvrages anglo-saxons désignent parfois les solutions idéales sous le vocable *perfect solutions*.

6. Dans les textes anglo-saxons, on parle de *excess entropy*, *excess mixing enthalpy*, ...

Mélange	$\Delta_{\text{ex}} G/N$
Idéal	0
Strictement régulier	$f(p) \cdot x_1 \cdot x_2$
Régulier	$f(p, x_1, x_2)$
Quelconque	$f(T, p, x_1, x_2)$

TABLE 3.4 – Principaux types de mélanges.

Nom	$\Delta_{\text{ex}} G/N$
Equation quadratique	$W \cdot x_1 \cdot x_2$
Développement de Redlich-Kister	$x_1 \cdot x_2 \cdot [A_0 + A_1 \cdot (x_1 - x_2) + A_2 \cdot (x_1 - x_2)^2]$
Equation de Van Laar	$\frac{\alpha \beta \cdot x_1 x_2}{\alpha x_1 + \beta x_2}$

TABLE 3.5 – Equations principales pour l'enthalpie libre molaire d'excès.

3.2.2 A l'échelle des constituants

3.2.2.1 Grandeurs molaires (partielles)

La **grandeur molaire** z est simplement la valeur de Z pour une mole de mélange :

$$z \equiv \frac{Z}{N} \quad \text{où} \quad N \equiv \sum_{i=1}^r N_i$$

La quantité z_i^0 représente la valeur de Z pour une mole du sous-système contenant le constituant i pur.

La **grandeur molaire partielle** \bar{z}_i est définie par :

$$\bar{z}_i \equiv \left(\frac{\partial Z}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_j \neq i} \quad (3.3)$$

Le caractère extensif de Z permet d'invoquer le théorème d'Euler (section 7.1.4 en page 90) et d'écrire :

$$Z = \sum_{i=1}^r N_i \cdot \bar{z}_i \quad (3.4)$$

En comparant l'expression de l'enthalpie libre molaire partielle \bar{g}_i donnée par l'équation 3.3 lorsque $Z = G$ et l'expression du potentiel chimique μ_i donnée par l'équation 2.16c en page 27, on s'aperçoit que ces deux grandeurs sont égales. On a donc :

$$\mu_i = \bar{g}_i \quad \text{et} \quad G = \sum_{i=1}^r N_i \cdot \mu_i$$

3.2.2.2 Conditions de mélangeage

Comme la température et la pression sont des grandeurs qui apparaissent explicitement, on choisit de travailler dans la représentation $U[T, p]$ où elles prennent le rôle de variables naturelles. Cette représentation est la représentation Enthalpie libre G :

$$G \equiv U[T, p] = U - TS + pV$$

On a vu dans la section 2.6 que la connaissance de la relation fondamentale $G = G(T, p, N_1, N_2, \dots)$ permettrait de tout connaître du système. Si l'on suppose connues les relations fondamentales $G_i^0(T, p, N_i)$ de chaque sous-système contenant le constituant i pur, alors notre objectif se résume à connaître la grandeur de mélange $\Delta_{\text{mél}}G$.

Il existe une deuxième manière, complètement équivalente, de définir notre objectif. En effet, connaissant la forme intégrale de l'énergie interne (équation 2.8 en page 21), on peut exprimer l'enthalpie libre par :

$$G = \sum_{i=1}^r N_i \cdot \mu_i$$

Le potentiel chimique μ_i a été défini par la relation 2.6c en page 20. Toutefois, dans la section 2.6.2.2 en page 26, on a vu que l'enthalpie libre molaire partielle \bar{g}_i s'identifie au potentiel chimique :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, p, N_{j \neq i}} \quad (3.5)$$

Cela permet d'écrire l'enthalpie libre de mélange comme :

$$\Delta_{\text{mél}}G = \sum_i N_i \cdot (\mu_i - \mu_i^0)$$

Dans cette expression, μ_i représente le potentiel chimique du constituant i dans le mélange et dépend de la température, de la pression et de la composition du mélange. La grandeur μ_i^0 représente le potentiel chimique du constituant i pur et dépend de la température et de la pression exclusivement.

La présence d'autres constituants altère le potentiel chimique d'un constituant i lorsqu'il se trouve en mélange. Pour mesurer cette perturbation, on utilise une nouvelle grandeur appelée **activité**⁷ qui peut être interprétée comme une *concentration effective* :

$$a_i \equiv \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^0}{RT}\right) \quad (3.6)$$

L'activité a_i est strictement positive; elle dépend de la température, de la pression et de la composition du mélange. Avec cette nouvelle définition, l'enthalpie libre de mélange prend la forme :

$$\Delta_{\text{mél}}G = RT \cdot \sum_{i=1}^r N_i \cdot \ln a_i \quad (3.7)$$

Compte-tenu des définitions ci-dessus ainsi que de l'équation 3.4, on a :

$$\Delta_{\text{mél}}Z = \sum_{i=1}^r N_i \cdot [\bar{z}_i - z_i^0]$$

7. Certains auteurs préfèrent le terme d'*activité relative*.

3.2.2.3 Mélange idéal

Un **mélange est idéal**^{8,9} lorsque l'activité a_i est égale à la fraction molaire x_i :

$$\text{Mélange idéal} \Leftrightarrow \text{pour tout constituant } i, a_i^{\text{id}} = x_i$$

Le potentiel chimique du constituant i dans un mélange idéal est noté

$$\mu_i^{\text{id}} \equiv \mu_i^0 + RT \cdot \ln x_i$$

Plusieurs autres expressions équivalentes sont possibles pour caractériser un mélange idéal. Elles seront vues sous forme d'exercices. Citons toutefois ici une expression qui possède un sens physique plus développé que les autres. Un mélange est idéal lorsque l'activité a_i est égale à la fraction molaire x_i :

$$\text{Mélange idéal} \Leftrightarrow \text{pour tout constituant } i, a_i^{\text{id}} = x_i$$

Le potentiel chimique du constituant i dans un mélange idéal est noté

$$\mu_i^{\text{id}} \equiv \mu_i^0 + RT \cdot \ln x_i$$

Dans le cas particulier où $\Phi = G$, on peut utiliser l'équation 3.7 et la définition du mélange idéal pour écrire :

$$\Delta_{\text{ex}}G = RT \cdot \sum_{i=1}^r N_i \cdot \ln \gamma_i \quad \text{avec} \quad \gamma_i \equiv \frac{a_i}{x_i}$$

La grandeur γ_i est appelée **coefficient d'activité** du constituant i . Pour un mélange idéal, on vient de voir que cette grandeur était une constante égale à l'unité. Pour un mélange réel, le coefficient d'activité dépend de la température, de la pression et de la composition.

Par extension, on définit le **potentiel chimique d'excès** par :

$$\mu_i^{\text{ex}} \equiv RT \cdot \ln \gamma_i$$

$$G = \underbrace{G_{\text{avant}}}_{\sum N_i \cdot \mu_i^0} + \underbrace{\Delta_{\text{mél}}^{\text{id}}G}_{\sum N_i \cdot RT \cdot \ln x_i} + \underbrace{\Delta_{\text{ex}}G}_{\sum N_i \cdot \mu_i^{\text{ex}}}$$

Puisque $G = \sum N_i \cdot \mu_i$, on peut aussi utiliser $\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln x_i + RT \cdot \ln \gamma_i$.

3.2.2.4 Modèles à base de γ_i

Ces modèles permettent de calculer γ_i pour chacun des constituants. Ils diffèrent par la qualité de leurs prédictions.

Une méthode grossière consiste à dire que $\gamma_i = 1$. C'est la **règle de Lewis-Randall**. Elle n'est envisageable que pour les mélanges gazeux.

Une méthode plus élaborée consiste à utiliser l'équation d'état du mélange que l'on a préalablement mesurée expérimentalement et écrire que :

$$\gamma_i = \frac{\varphi_i}{\varphi_i^0}$$

où le coefficient de fugacité est noté φ_i lorsque le constituant i est en mélange et φ_i^0 lorsqu'il est à l'état pur. En toute généralité, on peut écrire :

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \cdot \int_{\infty}^v \left(\frac{RT}{v} - N \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}} \right) \cdot dv - \ln Z$$

8. Les ouvrages anglo-saxons désignent parfois les solutions idéales sous le vocable *perfect solutions*.

9. L'origine de la définition d'un mélange idéal provient de la physique statistique appliquée au gaz parfaits.

Dans le cas où le constituant i est pur, cette expression se transforme en :

$$\ln \varphi_i^0 = \frac{1}{RT} \cdot \int_0^p \frac{RT}{p} \cdot (Z - 1) \cdot dp$$

En l'absence de données expérimentales, on peut prédire l'équation d'état du mélange à partir de celles des constituants purs. On utilise pour cela la règle de Van der Waals. Elle nécessite que chaque constituant ainsi que le mélange soient décrits par une équation d'état de forme identique, par exemple Peng-Robinson. La règle de Van der Waals permet de calculer les coefficients a et b de l'équation d'état du mélange en connaissant : 1) les coefficients a_i et b_i de l'équation d'état de chaque constituant pur et 2) des **coefficients d'interaction** k_{ij} entre les différents constituants. Dans la littérature, on trouve ces coefficients d'interaction binaire sous forme de table. La règle s'énonce :

$$a = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r x_i \cdot x_j \cdot a_{ij}$$

$$b = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^r x_i \cdot x_j \cdot b_{ij}$$

Les paramètres de type a_{ii} et b_{ii} sont simplement les paramètres a_i et b_i des constituants purs. Pour $i \neq j$, on a les règles de composition¹⁰ suivantes :

$$a_{ij} \equiv (1 - k_{ij}) \cdot \sqrt{a_{ii} \cdot a_{jj}}$$

$$b_{ij} \equiv \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2}$$

Ceci se traduit par $b = \sum_{i=1}^r x_i \cdot b_{ii}$.

Pour certaines équations d'état courantes, les formes analytiques sont :

$$\text{Peng-Robinson : } \ln \varphi_i = \frac{B_i}{B} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{2\sqrt{2} \cdot B} \cdot \left[\frac{2 \sum_j x_j \cdot A_{ij}}{A} - \frac{B_i}{B} \right] \cdot \ln \frac{Z + (1 + \sqrt{2}) B}{Z + (1 - \sqrt{2}) B}$$

$$\text{Soave-Redlich-Kwong : } \ln \varphi_i = \frac{B_i}{B} (Z - 1) - \ln(Z - B) - \frac{A}{B} \cdot \left[\frac{2 \sum_j x_j \cdot A_{ij}}{A} - \frac{B_i}{B} \right] \cdot \ln \frac{Z + B}{Z}$$

3.2.2.5 Mélanges dilués

Dans le cas d'un mélange binaire dilué, on peut exprimer l'enthalpie libre sous une forme qui ressemble à un développement limité :

$$G(T, p, N_1, N_2) \approx N_1 \cdot \mu_1^0 + N_2 \cdot \psi + N_1 RT \cdot \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 RT \cdot \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2}$$

où $\mu_1^0(T, p)$ est le potentiel chimique du solvant pur et $\psi(T, p)$ représente l'effet de l'interaction d'énergie entre le solvant et le soluté. Une approximation supplémentaire peut être faite :

$$G(T, p, N_1, N_2) \approx N_1 \cdot \mu_1^0 + N_2 \cdot \psi - N_2 RT + N_2 RT \cdot \ln \frac{N_2}{N_1} \quad (3.8)$$

3.3 Autres types de mélanges réels

Ce qui a été présenté dans la section précédente ne vaut que si l'état physique est identique pour tous les constituants purs mis en contact (liquide OU gaz). Si le mélange est à l'état solide, alors deux cas sont envisageables :

- si chaque constituant forme une phase où il est pur, alors $a_i = 1$ et $\gamma_i = 1/x_i$.
- si les constituants sont intimement mélangés et forment une véritable solution, alors on ne peut pas dire grand'chose. Tombent dans cette catégorie les composés inorganiques, les métaux et les alliages métalliques.

10. La règle de composition se traduit par *mixing rule* en anglais.

Deuxième partie

La stabilité et l'instabilité

Chapitre 4

Transitions de phase d'ordre 1

Dans ce qui suit, on va parler de stabilité, métastabilité et instabilité d'un système thermodynamique. Les transitions de phase, qui naissent des instabilités thermodynamiques, sont d'une grande importance pratique. Dans le monde industriel, par exemple, ils peuvent s'avérer problématiques (démixtion, temps de latence en cristallisation, ...) ou bien être mis à profit (stockage d'énergie, séparation par mélanges eutectiques, structuration des mélanges de polymères, amélioration des qualités mécaniques des alliages métalliques, ...). Dans le domaine naturel, on trouve les phénomènes de séparation de phase dans les brouillards givrants ou bien dans les roches (le terme d'exsolution remplace alors celui de démixtion).



FIGURE 4.1 – Brouillard givrant (la vapeur d'eau reste dans un état métastable jusqu'à la cristallisation).



FIGURE 4.2 – Echantillon de perthite (exsolution d'albite blanche dans du feldspath potassique rose).

4.1 Fluctuations

Les grandeurs p, V, T, U, S, G, \dots sont des grandeurs thermodynamiques, c'est-à-dire moyennées sur un certain laps de temps. Toutefois, à des échelles de temps très petites, ces grandeurs subissent des fluctuations. Ainsi, pour un triplet (T, p, N) donné, le volume instantané V^* d'un système peut fluctuer, permettant ainsi au système d'explorer différents états.

La figure 4.3 donne l'allure qualitative de l'enthalpie libre $G(T, p, N)$ en fonction du volume instantané, pour un triplet (T, p, N) donné. La probabilité que le système soit dans l'état A ou B dépend de manière exponentielle de la hauteur de la barrière de potentiel à franchir ($G_M - G_A$ et $G_M - G_B$ respectivement). En d'autres termes, pour le système représenté par la figure 4.3, la probabilité de passer de A à B est infiniment plus forte que la probabilité que de passer de B à A . Le temps de résidence du système dans l'état B (celui correspondant au minimum du potentiel thermodynamique) est donc infiniment plus important et la valeur

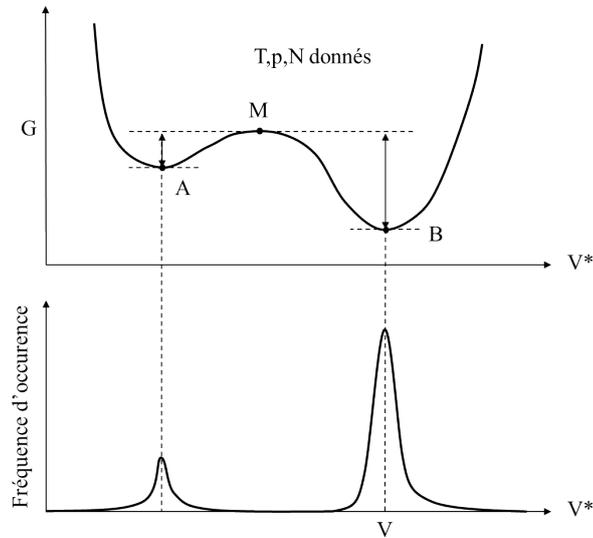


FIGURE 4.3 – Fluctuations.

du volume expérimentalement mesurée correspondra à cet état. En d'autres termes, ce graphique montre qu'il existe trois états d'équilibre, correspondant chacun à un extremum de la courbe $G(V^*)$. On va voir dans la section 4.2 en page 46 que l'état d'équilibre (M) est instable. Parmi les deux états d'équilibre stables, l'état (A) est métastable et l'état (B) est absolument stable.

Comme l'illustrent les figures 4.4 et 4.5, l'allure des courbes $G(V^*)$ varie selon la position du point (T, p, N) associé : sur la courbe de coexistence diphasique (5 et 6), sur son prolongement dans la zone supercritique (7 et 8), dans les zones de stabilité absolue de la vapeur (4) ou du liquide (1) ou bien encore dans les zones de métastabilité de la vapeur (2) et du liquide (3).

Ces figures permettent de formuler quelques remarques :

- sur les courbes 1 et 4, on observe un minimum unique : il n'y a pas d'état métastable possible ; il n'existe qu'une seule phase homogène stable (liquide en bleu et vapeur en rouge)
- sur les courbes 2 et 3, on observe deux minima : un relatif correspondant à un état métastable (rond creux) et un absolu correspondant à un état absolument stable (rond plein)
- sur la courbe 5, on observe deux minima ayant une même valeur du potentiel thermodynamique (l'enthalpie libre G en l'occurrence). Cela correspond à une situation de coexistence de deux phases en équilibre
- lorsque l'on suit le trajet 5-6-7-8, les deux minima se rapprochent jusqu'à se confondre au niveau du point critique. Au delà, il n'existe qu'un seul minimum correspondant au fluide supercritique.

4.2 Stabilité d'un système thermodynamique

On a vu qu'un système isolé est dans un état d'équilibre stable si et seulement si la fonction $S = S(U, V, N)$ est maximale. Le caractère stationnaire ($dS = 0$) a déjà été abordé. Dans ce chapitre, on va préciser le caractère stable ($d^2S < 0$).

4.2.1 Expression de la stabilité dans les représentations de base

4.2.1.1 En représentation Entropie

Considérons le système composite isolé représenté dans la figure 4.6. Il est composé de deux sous-systèmes identiques séparés par une paroi permettant tout type d'échange. L'entropie de ce système est $S_{tot}^i = 2.S(U, V, N)$. Au cours du temps, le système subit des fluctuations ; par exemple, une quantité ΔX

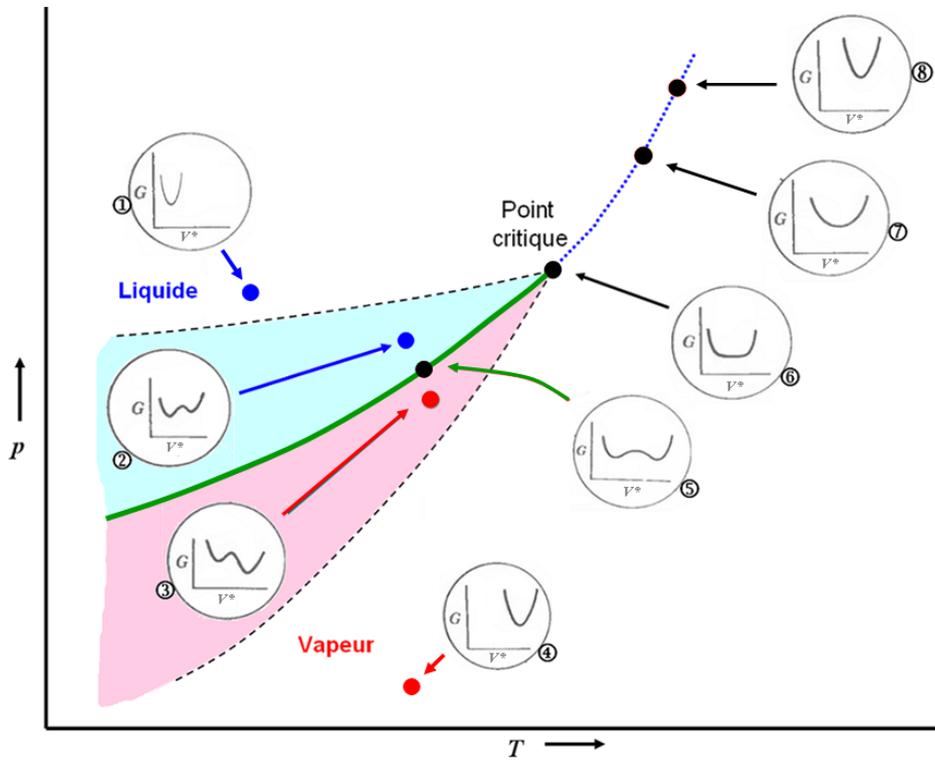


FIGURE 4.4 – Enthalpie libre en fonction du volume instantané V^* pour différentes valeurs du triplet (T, p, N) .

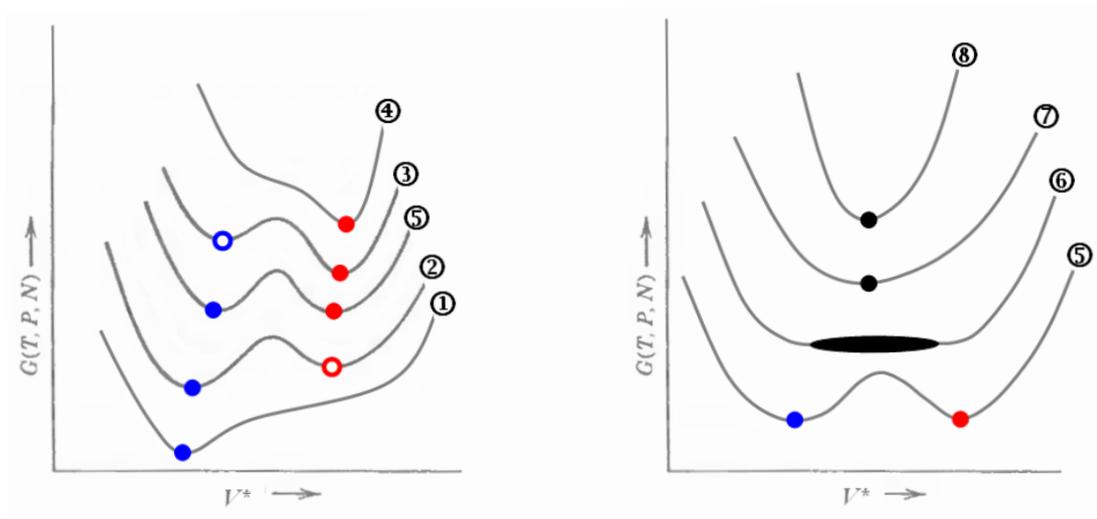


FIGURE 4.5 – Enthalpie libre en fonction du volume instantané V^* pour différentes valeurs du triplet (T, p, N) .

passer du sous-système de gauche au sous-système de droite¹. Par exemple, si $X = U$, l'entropie de ce système est $S_{tot}^f = S(U - \Delta U, V, N) + S(U + \Delta U, V, N)$.

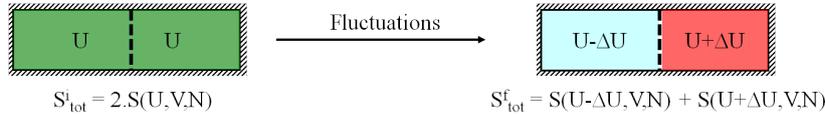


FIGURE 4.6 – Système composite subissant une fluctuation

La réponse du système face à cette fluctuation peut être radicalement différente :

- un retour à l'état initial (on dit alors qu'il est stable) si $S_{tot}^f < S_{tot}^i$
- une intensification du transfert de X créant des inhomogénéités internes (on dit alors qu'il était instable) si $S_{tot}^f > S_{tot}^i$

Condition de stabilité D'après le postulat n°2, la stabilité² de l'état du système est observée si l'une des propositions équivalentes suivantes est remplie :

- l'extremum de $S(X_0, X_1, \dots)$ est de type maximum, c'est-à-dire $d^2S < 0$
- l'hyper-surface $S(X_0, X_1, \dots)$ est concave³ par rapport à toutes ses variables, c'est-à-dire située sous ses hyper-plans tangents

La stabilité peut être locale ou globale :

- Stabilité globale : $\forall(\Delta X_0, \Delta X_1, \dots)$, on a :

$$S(X_0 + \Delta X_0, X_1 + \Delta X_1, \dots) + S(X_0 - \Delta X_0, X_1 - \Delta X_1, \dots) \leq 2.S(X_0, X_1, \dots)$$

- Stabilité locale : $\forall(i, j)$, on a deux critères à remplir simultanément :
 - une variation *simple* de X_i ne provoque pas d'augmentation d'entropie :

$$\frac{\partial^2 S}{\partial X_i^2} \leq 0$$

- une variation *combinée* de X_i et de X_j ne provoque pas d'augmentation d'entropie⁴ :

$$\frac{\partial^2 S}{\partial X_i^2} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial X_j^2} \geq \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X_i \partial X_j} \right)^2$$

Naturellement, la stabilité globale implique une stabilité locale partout tandis qu'une stabilité locale n'implique pas nécessairement une stabilité globale. Notamment, il suffit qu'il existe une instabilité locale pour que le système ne puisse pas être globalement stable.

4.2.1.2 En représentation Energie

Par simple transposition, le système est dans un état :

- globalement stable lorsque $U(S + \Delta S, V + \Delta V, N) + U(S - \Delta S, V - \Delta V, N) \geq 2.U(S, V, N)$
- localement stable lorsque $\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \geq 0$ et $\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \geq 0$ et $\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \geq \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2$

1. La grandeur X peut être U , V ou N dans le cas d'un système simple.
 2. Temporairement, on ne se préoccupe plus de l'aspect *équilibre*.
 3. Moyen mnémotechnique : concave = en forme de voûte de cave
 4. Ce critère est obtenu en écrivant le membre de gauche de l'équation exprimant la stabilité globale sous la forme d'une série de Taylor jusqu'à l'ordre 2 en ΔU et ΔV . Il permet d'éviter des hyper-surfaces cannelées.

4.2.2 Expression de la stabilité dans les représentations alternatives

Nous allons étendre ces résultats à un potentiel thermodynamique quelconque $\Gamma \equiv U[P]$. Par définition⁵, on a $X \equiv -\partial\Gamma/\partial P$ et donc :

$$\frac{\partial X}{\partial P} = -\frac{\partial^2\Gamma}{\partial P^2}$$

Par ailleurs, par définition, on a $P \equiv \partial U/\partial X$ et donc :

$$\frac{\partial X}{\partial P} = \frac{1}{\frac{\partial P}{\partial X}} = \frac{1}{\frac{\partial U^2}{\partial X^2}}$$

Il s'ensuit que :

$$\frac{\partial^2\Gamma}{\partial P^2} = \frac{-1}{\frac{\partial U^2}{\partial X^2}}$$

Les signes des dérivées secondes étant contraires, on peut énoncer que : si U est une fonction *convexe* de X , alors $U[P]$ est une fonction *concave* de P .

En résumé, pour N constant, les potentiels thermodynamiques (l'énergie et ses transformées de Legendre - mais pas l'entropie) sont des fonctions convexes de leurs variables extensives et des fonctions concaves de leurs variables intensives⁶. Le tableau 4.1 compile les conditions de stabilité locale.

Représentation	Fonction	Variables naturelles	Conditions de stabilité locale	
Entropie	S	U, V, N	$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0$ et $\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \leq 0$	$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \geq \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right)^2$
Energie	U	S, V, N	$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \geq 0$ et $\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \geq 0$	$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \geq \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)^2$
Energie libre	$F \equiv U[T]$	T, V, N	$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \leq 0$ et $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \geq 0$	(expression complexe)
Enthalpie	$H \equiv U[p]$	S, p, N	$\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \geq 0$ et $\frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \leq 0$	(expression complexe)
Enthalpie libre	$G \equiv U[T, p]$	T, p, N	$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \leq 0$ et $\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \leq 0$	$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \cdot \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \geq \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right)^2$

TABLE 4.1 – Conditions de stabilité locale dans différentes représentations

4.2.3 Propriétés physiques d'un système stable

4.2.3.1 Signe des coefficients thermoélastiques et capacités calorifiques

Nous allons voir la conséquence de la stabilité sur le signe des coefficients $c_V, c_p, \kappa_T, \kappa_S$ définis dans la section 2.4.1. Grâce au tableau 4.1 et aux méthodes de réduction des dérivées⁷, on peut écrire :

$$\kappa_S \equiv \frac{-1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S,N} = \frac{-1}{V} \cdot \left(\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}\right)_{S,N} \geq 0$$

$$\kappa_T \equiv \frac{-1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} = \frac{-1}{V} \cdot \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_{T,N} \geq 0$$

$$c_V \equiv \frac{T}{N} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{-T}{N} \cdot \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} \geq 0$$

5. Voir équation 2.15 en page 25 et figure 2.8 en page 26.

6. De manière similaire, pour N constant, les transformées de Legendre de l'entropie sont des fonctions concaves de leurs variables extensives et des fonctions convexes de leurs variables intensives.

7. Voir section 7.7 en page 96.

$$c_p \equiv \frac{T}{N} \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} = \frac{-T}{N} \cdot \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{p,N} \geq 0$$

En d'autres termes, la stabilité locale du système implique :

$$\left\{ \begin{array}{l} c_p \geq 0 \\ c_V \geq 0 \\ \kappa_T \geq 0 \\ \kappa_S \geq 0 \end{array} \right. \quad (4.1)$$

En français, cela signifie qu'une addition de chaleur (faite à p ou V constant) augmente nécessairement la température d'un système stable. De même, une diminution de volume (faite à T ou S constant) conduit nécessairement à une augmentation de pression d'un système stable⁸

4.2.3.2 Principe de Le Châtelier

Il s'agit d'une formulation qualitative, physique, des critères de stabilité vus ci-dessus. Selon le **principe de Le Châtelier**, toute inhomogénéité se développant dans un système stable donne naissance à un processus qui tend à éradiquer cette inhomogénéité. Ceci s'applique aussi bien dans le cas d'une inhomogénéité causée par l'environnement que générée au sein du système lors de ses incessantes fluctuations locales.

A titre d'illustration, lorsque des ondes vibratoires se propagent dans un système physique (par exemple suite à un choc), des régions se trouvent alternativement à haute et faible densité. Les régions de plus grande densité, et donc de plus grande pression, tendent à s'étendre et les régions de faible densité à se contracter. La condition de stabilité (compressibilité κ positive) implique que ces réponses tendent à ramener la pression locale vers un état homogène.

Une version plus subtile et complète de ce principe est connue sous le nom de **principe de Le Châtelier-Braun**. Considérons un système porté hors équilibre par une action extérieure ou une fluctuation interne. Selon le principe de Le Chatelier, la perturbation induit directement un processus qui atténue la perturbation. Mais de nombreux autres processus secondaires sont également induits, indirectement. Le contenu⁹ du principe de Le Châtelier-Braun est que ces processus indirectement induits atténuent également la perturbation initiale.

A titre d'illustration, considérons le système contenu dans un cylindre adiabatique muni d'un piston mobile, le tout immergé dans un bain à température et pression constantes. Si le piston est légèrement déplacé vers l'extérieur, la pression du système tend à diminuer. Le processus direct est que la différence de pression avec le bain ramène le piston vers l'intérieur, ce qui a pour effet d'augmenter la pression. C'est le principe de Le Châtelier. Toutefois, l'expansion initiale modifie la température du système, par exemple l'abaisse¹⁰. Le flux de chaleur qui s'ensuit depuis le bain vers le système, tend lui aussi à augmenter la pression interne. C'est ce processus indirect qui est annoncé dans le principe de Le Châtelier-Braun.

4.2.4 Synthèse

L'étude de la stabilité locale se fait en regardant, au choix :

- le caractère concave ou convexe du potentiel thermodynamique¹¹
- l'ordre relatif des coefficients thermodynamiques $c_p, c_V, \kappa_T, \kappa_S$ ¹²

L'étude de la stabilité globale se fait en regardant s'il n'y a pas un autre état ayant un potentiel thermodynamique plus faible. On rappelle le tableau 4.2.

8. La stabilité du système n'a pas d'influence sur le signe des deux autres coefficients thermoélastiques α et β . Très souvent, le coefficient de dilatation thermique α est positif mais l'on rencontre dans la nature des "anomalies" comme par exemple l'eau entre 0 et 4°C ou bien certains borates, germanates et tungstates.

9. Pour la démonstration, se référer par exemple à *Thermodynamics and an introduction to Thermostatistics*, Callen H.B., 1985, p.212

10. Le sens d'écoulement de la chaleur est donné par le signe du coefficient de dilatation isobare α défini dans la section 2.4.1 en page 22.

11. Voir le tableau 4.1 en page 49.

12. Voir équation 4.1 en page 50.

Etat	Stable localement	Instable localement
Stable globalement	absolument stable	instable
Instable globalement	métastable	instable

TABLE 4.2 – Stabilité d’un système thermodynamique.

4.3 Instabilité et séparation de phase

Lorsqu’une instabilité locale apparaît, le système ne peut pas exister sous forme homogène dans cet état. Il se produit alors une **séparation de phase** : le système se ségrège spontanément en deux phases distinctes¹³. Ces séparations de phase peuvent se faire en un temps très courts (inférieurs à la milliseconde pour un brouillard givrant) ou des temps très longs (plusieurs milliers d’années pour des exsolutions dans des roches).

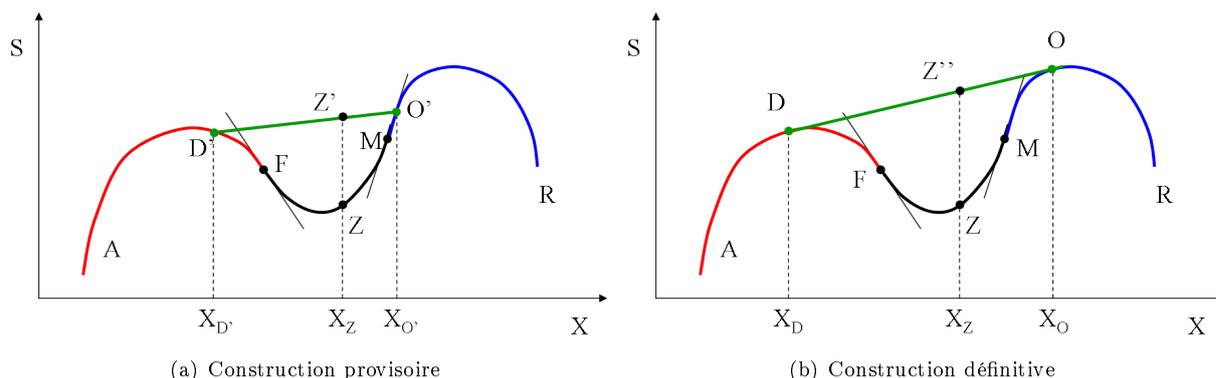
Les extrapolations de données expérimentales, les modèles théoriques ou les calculs menés en physique statistique ou mécanique quantique permettent, dans certains cas, d’établir l’expression de la relation fondamentale d’un système. On parle alors de relation fondamentale **sous-jacente** par contraste avec la relation fondamentale **physique** ou **thermodynamiquement stable** observable expérimentalement.

4.3.1 Construction de la relation fondamentale physique

Nous avons vu que, lorsqu’elle est localement instable, la relation fondamentale sous-jacente donne des résultats différents de ceux observés physiquement et qui constituent la relation fondamentale physique. Nous allons maintenant voir comment construire la relation fondamentale physique (*i.e.* observable expérimentalement) lorsque la relation fondamentale sous-jacente présente une zone d’instabilité locale.

4.3.1.1 Séparation de phase

Considérons la relation fondamentale sous-jacente $S(U, V, N)$ à N constant, représentée par la courbe ADFZMR sur la figure 4.7(a). La grandeur X représente par exemple U ou V . On distingue trois zones : les zones AF en rouge et MR en bleu sont partout localement concaves tandis que la zone FM en noir est partout localement convexe. D’après ce qui précède, le système est localement instable dans la zone FM. Il va donc quitter son état homogène et évoluer vers un nouvel état, nécessairement hétérogène.

FIGURE 4.7 – Passage de la relation fondamentale sous-jacente à la relation fondamentale physique ($X=U$ ou V).

Imaginons que le système homogène caractérisé par le point Z évolue vers l’état diphasique représenté par les points D' et O' sur la figure 4.7(a). Puisque l’entropie est une grandeur extensive, l’entropie du système dans cet état est donnée par le point Z' situé à l’intersection du segment $[D'O']$ et de la droite

13. Plusieurs mécanismes de séparation de phase sont observés. Citons notamment la nucléation et la décomposition spinodale.

verticale passant par Z . On voit graphiquement que $S_{Z'} > S_Z$, ce qui signifie que l'évolution $Z \rightarrow Z'$ est thermodynamiquement possible.

Cependant, parmi tous les points Z' possibles, le système n'en choisira qu'un seul, le point Z'' qui *maximise* l'entropie. Pour cette raison, la courbe représentant la relation fondamentale thermodynamiquement stable est constituée des zones AD et OR reliées par la bitangente DO (voir figure 4.7(b)). Le tableau 4.3 résume la nature de la stabilité suivant les zones.

Zone	Stabilité locale	Stabilité globale	Etat
(AD)	oui	oui	homogène stable
(DF)	oui	non	homogène métastable
(FM)	non	non	homogène instable
(MO)	oui	non	homogène métastable
(OR)	oui	oui	homogène stable
(DZ'O)	oui	oui	hétérogène stable

TABLE 4.3 – Nature de la stabilité dans les différentes zones.

4.3.1.2 Surfaces réglées et règle des moments

En généralisant aux autres variables U, V, X_i de la représentation entropie, on peut écrire que la stabilité requiert que l'hyper-surface $S(U, V, X_i, \dots)$ représentant la relation fondamentale physique soit partout dessous les hyper-plans tangents (voir figures 4.8 et 4.9).

Cette construction donne naissance à une **Surface réglée** dont les propriétés sont à l'origine de la **règle des moments**¹⁴.

Pour mémoire, une **surface réglée** est une surface par chaque point de laquelle passe une droite contenue dans la surface. Les droites contenues dans une surface réglée sont appelées les génératrices. La figure 4.10 en montre trois exemples. Pour un système diphasique où $\lambda \in [0; 1]$ représente la fraction molaire de la phase α et $1 - \lambda$ celle de la phase β , on peut écrire :

$$X = \lambda.X_\alpha + (1 - \lambda).X_\beta \quad (4.2)$$

pour toute grandeur extensive $X = S, U, V, G, F, \dots$ à l'exception de N . Cette règle se généralise directement à des systèmes comportant plus de deux phases. Avec les notations de la figure 4.7(b), on peut écrire, pour toute grandeur extensive X à l'exception de N :

$$\lambda = (X_O - X_Z)/(X_O - X_D)$$

On peut aisément généraliser ce résultat au cas d'un potentiel thermodynamique quelconque. Considérons pour cela la fonction $\Gamma_{(X_1, X_2, P_3, P_4)} \equiv U[P_3, P_4] = U - P_3.X_3 - P_4.X_4$. On a vu dans la section 4.2.2 en page 49 que le critère de stabilité implique que Γ soit une fonction convexe de ses paramètres extensifs et une fonction concave de ses paramètres intensifs. Ainsi que l'illustre la figure 4.11, cela signifie, géométriquement, que la fonction se situe au-dessus de ses hyper-plans tangents dans le sous-espace X_1, X_2 et au-dessous de ses hyper-plans tangents dans le sous-espace P_3, P_4 . Sur ces deux graphiques, la portion FM est localement instable¹⁵. Les portions DF et MO sont métastables car localement stables mais globalement instables. Les portions AD, DO et OR sont stables, localement et globalement. La portion DO correspond à un système diphasique (un peu de D, un peu de O) et toutes les autres portions correspondent à un état monophasique.

Nous insistons sur le fait que, lorsque X_j est imposé, la stabilité n'est pas donnée par le minimum de l'enthalpie libre $G_{(X_1, X_2, P_3, P_4)}$. A titre d'exemple, le point A représente un système auquel l'opérateur impose la condition $X_j = X_{jA}$. Ainsi qu'il est écrit plus haut, ce système est stable localement et globalement.

14. On dit aussi *règle des leviers* ou *lever rule* en anglais.

15. Un système physique dans un état (thermodynamiquement) instable peut être observé dans la nature si la cinétique de retour à l'équilibre stable est suffisamment lente.

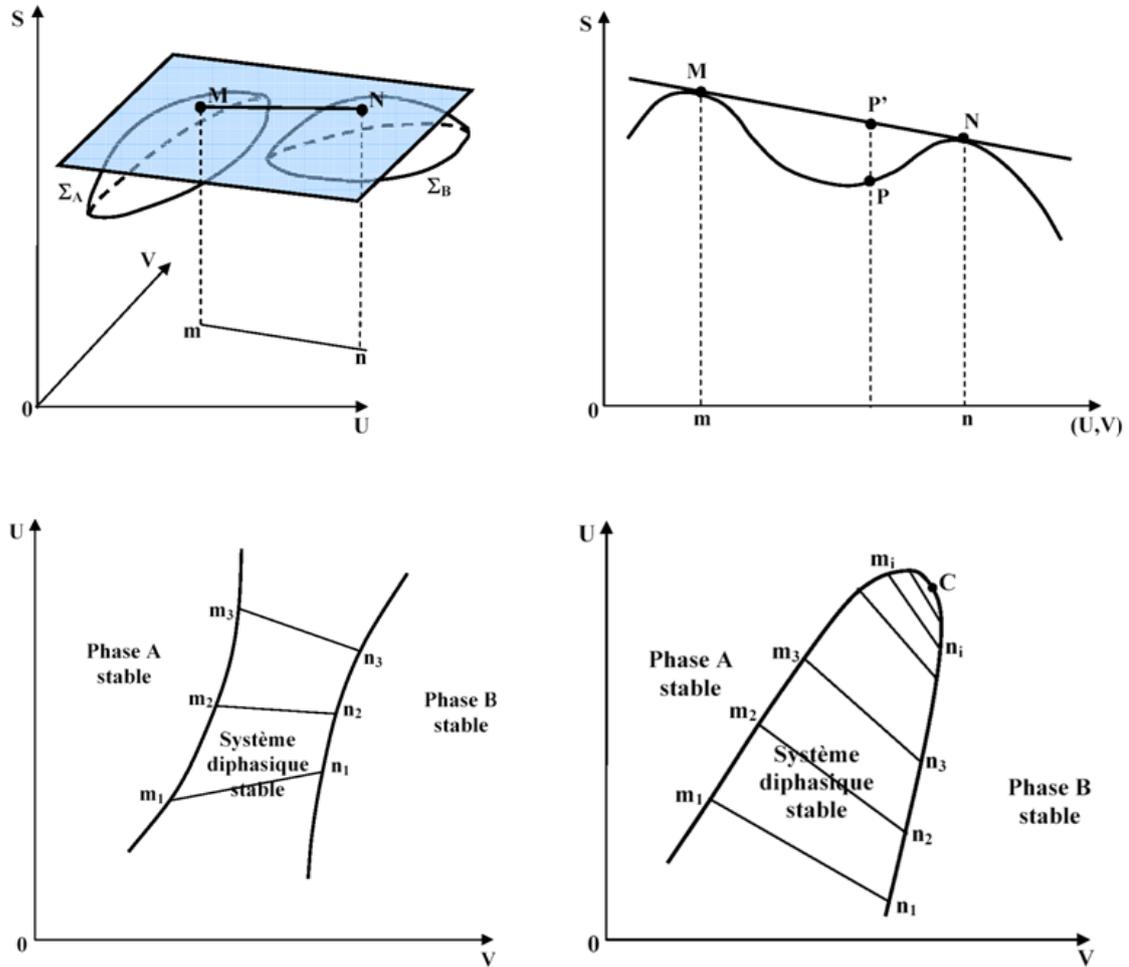


FIGURE 4.8 – Haut+Gauche : construction des hyper-plans tangents. Haut+Droite : dans le plan vertical MNnm. Bas+Gauche : exemple de diagramme de phase. Bas+Droite : exemple de diagramme de phase (avec point critique)

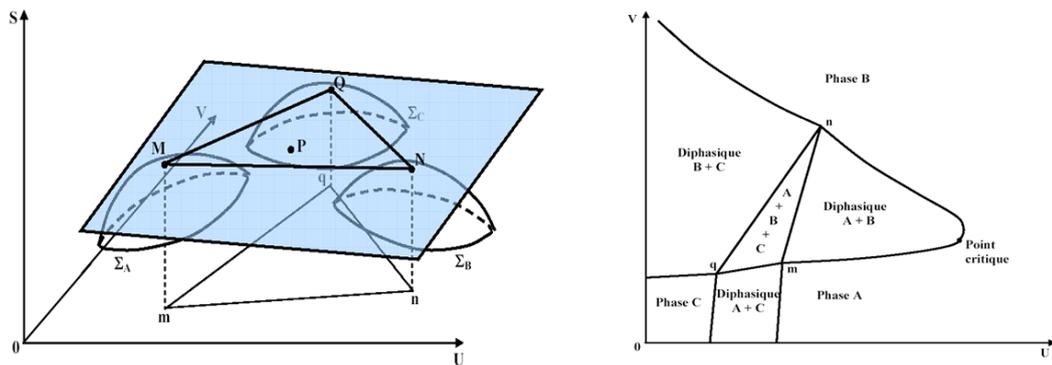


FIGURE 4.9 – Gauche : construction des hyper-plans tangents. Droite : exemple de diagramme de phase (noter la zone de stabilité triphasique en forme de triangle).

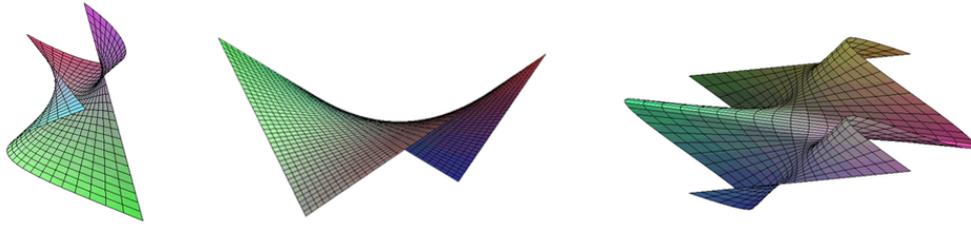


FIGURE 4.10 – Exemples de surfaces réglées.

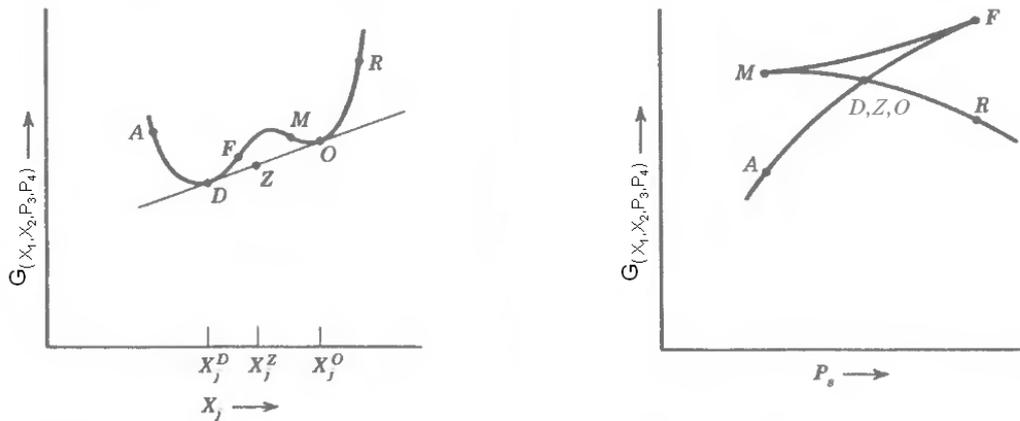


FIGURE 4.11 – Méthode générale de construction d'une relation fondamentale physique à partir d'une relation fondamentale sous-jacente : la courbe DFMO est remplacée par le segment de droite DZO.

4.3.2 Continuités et discontinuités dans une transition de phase d'ordre 1

4.3.2.1 Continuités et discontinuités

La caractéristique principale des transitions de phase du premier ordre est que :

- l'enthalpie libre molaire¹⁶ $g = \mu$ est la même pour les deux phases
- toutes les autres grandeurs molaires (u, s, v, h, f, \dots) sont discontinues lors de la transition (sauf coïncidence particulière)

Les deux phases habitent des régions différentes dans l'espace thermodynamique. Cette discontinuité est d'autant moins marquée que l'état est proche du point critique (voir figure 4.3 en page 46). La discontinuité est visualisée par l'existence de deux minimums clairement distincts sur les diagrammes ... et par une rupture de pente au point triple DZO, sur le schéma $\Gamma(P)$ (partie droite de la figure 4.11).

Les discontinuités Δx ne sont pas indépendantes. Pour un système simple à r constituants, il en existe $r + 1$ indépendantes. Par exemple, pour un système simple à un constituant, la définition de H et G permettent d'écrire que $Ts = h - \mu$. Tenant compte du fait que T est constante et que l'enthalpie libre molaire est continue ($\mu_2 = \mu_1$), on a l'égalité :

$$\boxed{\Delta h = T \cdot \Delta s} \quad (4.3)$$

Dans les tables des ouvrages de référence, on trouve souvent Δs et Δv pour les systèmes simples monoconstituants. Comme on va le voir dans ce qui suit, le saut d'entropie Δs peut être déterminé expérimentalement par calorimétrie et le saut de volume molaire Δv est calculable à partir de Δs et de la mesure expérimentale de la pente de la courbe de coexistence $p(T)$.

16. Une grandeur molaire x est construite comme le ratio d'une grandeur extensive X par la quantité de matière N . En d'autres termes, il s'agit d'une densité telle que définie dans la section 1.1.1.1 en page 10.

Divergence des coefficients thermodynamiques La discontinuité des grandeurs molaires telles que s et v entraîne mathématiquement la divergence simultanée des capacités calorifiques (aussi bien à pression constante qu'à volume constant), du coefficient de dilatation isobare et des coefficients de compressibilité (aussi bien isotherme qu'adiabatique) ¹⁷.

4.3.2.2 Discontinuité d'entropie et chaleur latente

La **chaleur latente** associée à une transition de phase d'ordre 1, notée L , est définie comme la quantité de chaleur reçue par une mole de système lors de la transition. On a donc :

$$L \equiv \frac{Q}{N} \tag{4.4}$$

D'après ce qui a été vu dans le chapitre "transformations" (6), on peut écrire :

$$Q = \int T.dS$$

Puisque la température T est constante lors du changement d'état, on a :

$$L = T.(s_2 - s_1) = T.\Delta s \tag{4.5}$$

Par définition, la chaleur latente est positive pour la fusion, la vaporisation et la sublimation ; elle est négative pour la solidification, la liquéfaction et la condensation.

Il faut bien noter que la définition de la chaleur latente L se base sur la température et l'entropie, deux grandeurs définies pour tous les systèmes. L'équation $L = \Delta h$ a l'avantage d'être simple à écrire mais ne s'applique qu'aux systèmes pour lesquels l'enthalpie est définie par $H = U + pV$, ce qui n'est pas le cas de tous les systèmes.

4.3.2.3 Discontinuité de volume et pente de la courbe de coexistence diphasique

Relation de Clapeyron. Considérons le graphique 4.12. Les états A et A' sont sur la courbe de coexistence mais correspondent à des phases différentes (aux régions à gauche et à droite respectivement) ; de même pour les états B et B'. On se place dans le cas où les différences de température et de pression entre les points A/A' et B/B' sont très faibles. On les note $dP = P_B - P_A$ et $dT = T_B - T_A$ respectivement.

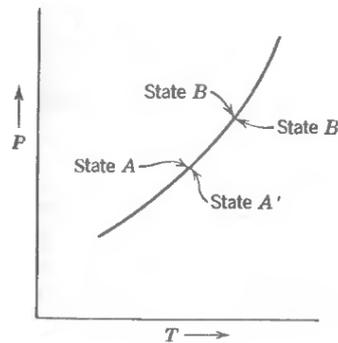


FIGURE 4.12 – Pente de la courbe de coexistence diphasique.

Pour calculer la pente dp/dT de la courbe de coexistence, il suffit d'écrire :

- l'équilibre de phase en A/A' et B/B' : $\mu_A = \mu_{A'}$ et $\mu_B = \mu_{B'}$
- la relation de Gibbs-Duhem en A/A' et B/B' : $\mu_B - \mu_A = d\mu = -s.dT + v.dP$ et $\mu_{B'} - \mu_{A'} = d\mu' = -s'.dT + v'.dP$

17. Se reporter aux définitions de ces grandeurs dans la section 2.4.1 en page 22.

De cela, on déduit la relation très générale :

$$\boxed{\left(\frac{dp}{dT}\right)_{eq} = \frac{\Delta s}{\Delta v}} \quad (4.6)$$

Pour s'en rappeler, on peut remarquer que les variables conjuguées (p, v) et (T, s) sont croisées.

En faisant intervenir la chaleur latente définie ci-dessus, on obtient la **relation de Clapeyron** :

$$\boxed{\left(\frac{dp}{dT}\right)_{eq} = \frac{L}{T \cdot \Delta v}} \quad (4.7)$$

Approximation de Clausius-Clapeyron. Dans le cas particulier de la transition liquide \rightarrow vapeur, si l'on se trouve loin du point critique, on peut utiliser le fait que le liquide est beaucoup plus dense que la vapeur pour écrire :

$$\Delta v = v_{vap} - v_{liq} \approx v_{vap}$$

Si, de plus, la vapeur est assimilable à un gaz parfait général, alors :

$$v_{vap} \approx \frac{RT}{p}$$

Si ces hypothèses sont réalisées, on peut écrire l'approximation de Clausius-Clapeyron :

$$\boxed{\left(\frac{dp}{dT}\right)_{eq} \approx \frac{p \cdot L}{RT^2}} \quad (4.8)$$

Cette équation peut être intégrée pour obtenir l'équation $p(T)$ de la courbe de coexistence diphasique. Le résultat varie selon la forme de l'équation $L(T)$. De manière générale, la chaleur latente diminue avec la température, surtout aux abords de la température critique T_{crit} où elle diminue jusqu'à s'annuler, comme l'indique schématiquement la figure 4.13.

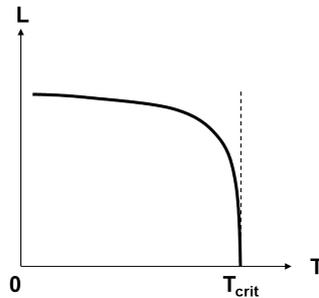


FIGURE 4.13 – Allure de la courbe $L(T)$.

Plusieurs approximations sont possibles, chacune valable sur une plage de températures :

— Relation constante $L(T) = \text{cst} = L_0$. On obtient la relation de Rankine :

$$p(T) = p_0 \cdot \exp\left(A - \frac{B}{T}\right) \text{ avec } \begin{cases} A = L_0/(R \cdot T_0) \\ B = L_0/R \end{cases}$$

— Relation affine $L(T) = L_0 \cdot (1 - T/T^*)$. On obtient la relation de Dupré :

$$p(T) = p_0 \cdot \exp\left(A - \frac{B}{T} - C \cdot \ln(T)\right) \text{ avec } \begin{cases} A = L_0/(R \cdot T_0) + (L_0/(R \cdot T^*)) \cdot \ln(T_0) \\ B = L_0/R \\ C = L_0/(R \cdot T^*) \end{cases}$$

- Cas plus général $L(T) = L_0 \cdot (1 - T_r)^\mu$ avec $\mu \equiv a + b.T_r + c.T_r^2$ et $T_r \equiv T/T_{crit}$. Pour le dioxygène, on a $0,1 \leq \mu \leq 0,3$.

Exemple de l'eau La relation de Rankine donne un écart relatif de 0,39% à 4,1% par rapport aux valeurs des tables lorsqu'elle est appliquée avec les coefficients $A = 13,7$, $B = 5120$ K et $p_0 = 101325$ Pa pour $278,15 < T < 413,15$, c'est-à-dire entre 5 et 140°C. La température T s'exprime en Kelvin et la pression p en Pascal.

On peut utiliser la relation de Duperray qui s'énonce :

$$p(t) = 101325 \cdot \left(\frac{t}{100} \right)^4$$

où la température t s'exprime exceptionnellement en degré Celsius et la pression p en Pascal. Cette corrélation est associée à un écart relatif de 0,12% à 7,7% par rapport aux valeurs des tables pour une température t entre 90 et 300°C.

On peut aussi utiliser la relation d'Antoine qui s'énonce :

$$p(T) = p_0 \cdot \exp \left(B - \frac{C}{T - D} \right) \text{ avec } \begin{cases} p_0 = 133,31 \text{ Pa} & B = 18,306 \\ C = 3817,1 \text{ K} & D = 46,13 \text{ K} \end{cases}$$

où la température T s'exprime en Kelvin et la pression p en Pascal. Cette corrélation donne de bons résultats pour $284,15 < T < 341,15$, c'est-à-dire entre 11 et 68°C.

4.4 Illustration : le fluide de Van der Waals idéal

Dans ce qui suit, nous étudions le cas du fluide de Van der Waals idéal dont on connaît la relation fondamentale $G(T, p, N)$ ¹⁸. D'un point de vue qualitatif, cet exemple a toutes les caractéristiques nécessaires pour servir d'illustration pour une transition de phase d'ordre 1.

4.4.1 Relation fondamentale et paramètres d'ordre 1

Tout d'abord, rappelons que toutes les données thermodynamiques imaginables concernant le système peuvent être déduites de la seule connaissance de la relation fondamentale. La figure 4.14 illustre ce fait et donne à voir que :

- la connaissance de $G(T, p)$ permet d'établir les isobares dans le plan $G - T$ et les isothermes dans le plan $G - p$. On note que ces fonctions ne sont ni surjectives, ni injectives.
- la projection de l'hyper-surface $G(T, p)$ sur le plan $p - T$ permet d'établir le **diagramme de phase**¹⁹
- la dérivation de $G(T)$ à pression constante permet²⁰ de calculer la fonction $S(T) = -(\partial G / \partial T)_p$ pour une pression donnée et, par inversion, la fonction $T(S)$ pour cette même pression. L'entropie est positive ou nulle²¹, la pente d'une isobare dans le plan $G - T$ est négative
- la dérivation de $G(p)$ à température constante permet de calculer la fonction $V(p) = (\partial G / \partial p)_T$ pour une température donnée et, par inversion, la fonction $p(V)$ pour cette même température. Le volume du système étant nécessairement positif, la pente d'une isotherme dans le plan $G - p$ est positive
- la connaissance de $S(T)$ à pression constante permet de calculer la capacité calorifique molaire à pression constante $c_p = \frac{T}{N} \cdot (\partial S / \partial T)_p$
- la connaissance de $V(p)$ à température constante permet de calculer le coefficient de compressibilité isotherme $\kappa_T = (-1/V) \cdot (\partial V / \partial p)_T$ et le coefficient de dilatation isobare $\alpha = (1/V) \cdot (\partial V / \partial T)_p$

18. Voir section ?? en page ??.

19. D'autres diagrammes de phase sont représentés schématiquement sur la figure ?? en page ??.

20. Pour cela, on utilise la méthode des jacobiens (voir section 7.7 en page 96) ou bien l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre G (voir tableau 2.2 en page 27).

21. Voir les postulats n°3 et 4

- la connaissance de ces trois coefficients thermodynamiques permet de connaître tous les autres coefficients thermodynamiques.

4.4.2 Analyse de stabilité

Sur la figure 4.15 qui est un agrandissement de la figure 4.14, on voit que l'isotherme tracée dans le plan $p-V$ présente une pente positive entre J et E, ce qui implique que le coefficient de compressibilité isotherme $\kappa_T \equiv (-1/V) \cdot (\partial V / \partial p)_T$ est négatif et donc que le système est instable localement²². L'enveloppe des points J et E obtenue en faisant varier la température constitue la **courbe spinodale** ; elle a l'allure d'une cloche. Pour tout point dans cette zone, l'état homogène n'est pas stable et une séparation de phase a lieu. Parmi les deux phases en équilibre, la phase de plus faible volume molaire est appelée **liquide** et la phase de plus grand volume molaire est appelée **vapeur**.

Pour aller plus loin, nous nous référons à la partie droite de la figure 4.16. Si l'on augmente la pression en maintenant la température constante $T = T_1$, le système présente les différents états :

- pour $0 < p < p_B$, le système homogène vapeur est absolument stable
- pour $p_B \leq p < p_D$, trois cas se présentent :
 - sur la portion DB, le système homogène vapeur est absolument stable
 - sur la portion KJ, le système homogène liquide est métastable et le système diphasique est stable
 - sur la portion JF, le système homogène est instable²³
- pour $p = p_D$, le système homogène est instable. En revanche, un système hétérogène diphasique (liquide + vapeur) est absolument stable.
- pour $p_D < p \leq p_L$, trois cas se présentent :
 - sur la portion KL, le système homogène liquide est absolument stable
 - sur la portion DE, le système homogène vapeur est métastable et le système diphasique est stable
 - sur la portion FE, le système homogène est instable
- pour $p > p_L$, le système homogène liquide est absolument stable

4.4.3 Construction de la relation fondamentale physique

Comment construire la relation fondamentale physique, c'est-à-dire la relation fondamentale décrivant les états absolument stables, à partir de cette relation fondamentale sous-jacente ?

D'après ce qui précède, la relation fondamentale physique est constituée des portions ABDKLM (les branches KJ et DE correspondent à des états métastables). Notons ici que le point $D = K$ est l'intersection des branches physiques de l'isotherme dans le plan $G-p$. Cela signifie que, par définition, $G(D) = G(K)$. En ce point, et seulement en ce point, les deux phases coexistent dans un état d'équilibre stable. En d'autres termes, lorsque le système est diphasique, il est représenté dans le plan $G-T$ par le point double DK et sa pression p_1 est unique. On retrouve ici le fait qu'un changement d'état se déroule à température et pression constantes.

Dans le plan $p-V$, pour une température T_1 donnée, l'ensemble des points représentant un état diphasique est donc situé sur un segment de droite horizontale $p_1 = f(T_1)$. Ce segment est représenté en trait plein vert dans la partie gauche de la figure 4.16. Le point K, qui se situe sur la branche liquide de l'isotherme, constitue son extrémité gauche tandis que le point D, qui se situe sur la branche vapeur de l'isotherme, constitue son extrémité droite.

La connaissance de l'équation analytique de l'isotherme T_1 dans le plan $G-p$ permet de calculer la pression p_1 . Toutefois, dans le cas où cette information n'est pas disponible, il existe une propriété qui permet de calculer p_1 à partir du tracé de l'isotherme T_1 dans le plan $p-V$ ²⁴. En effet, dans le cas d'un système fermé ($N = N_1$ constant) et subissant une évolution isotherme ($T = T_1$ constant), l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre G peut se simplifier :

$$dG = -S.dT + V.dp + \mu.dN = V.dp$$

22. Voir la section 4.2.3.1 en page 49.

23. Il va donc, plus ou moins vite, évoluer vers un état inhomogène (au moins deux phases).

24. Il est facile d'obtenir expérimentalement l'isotherme T_1 dans le plan $p-V$.

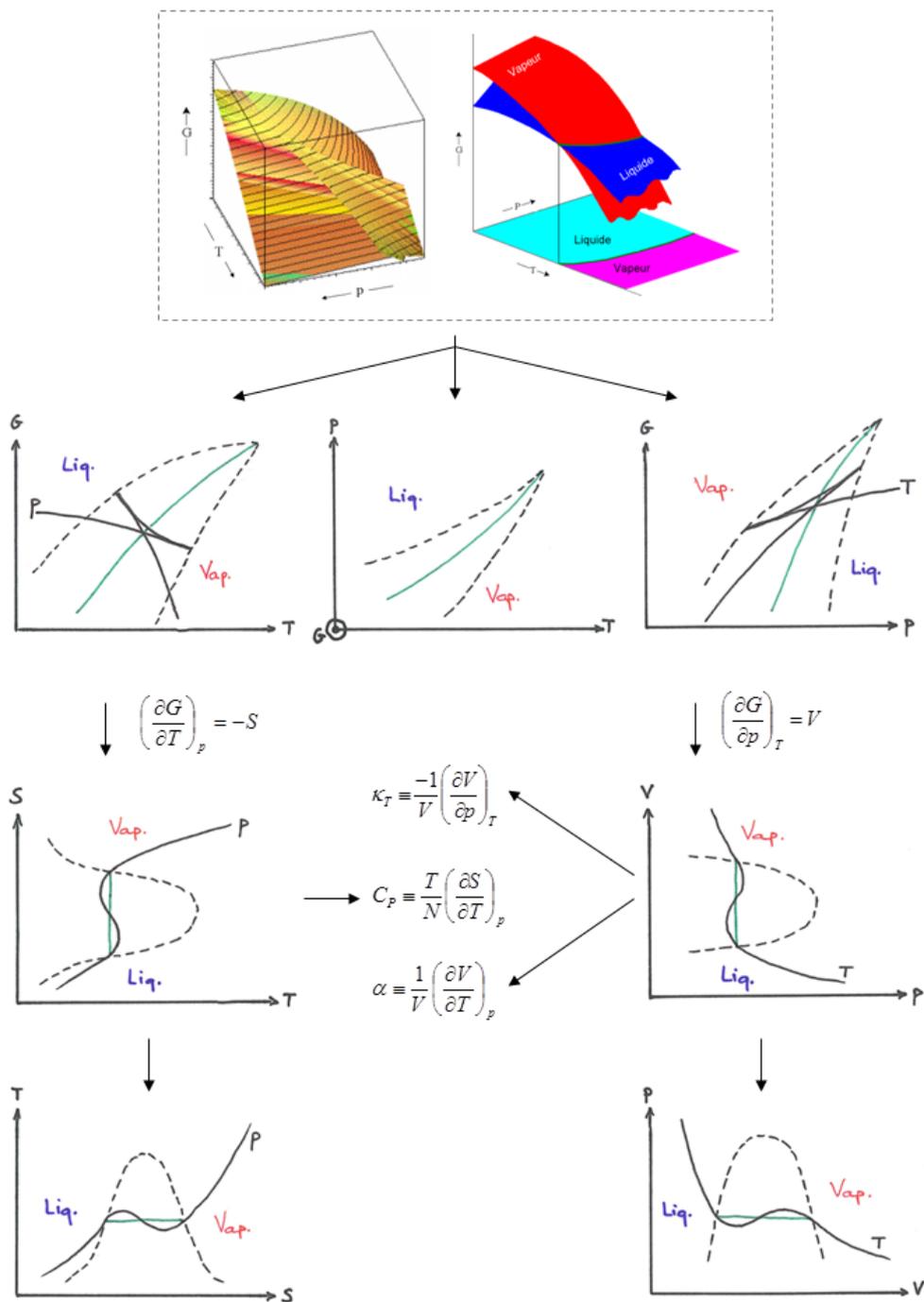


FIGURE 4.14 – Informations déduites de la relations fondamentale $G(T, p)$ pour un système simple à N constant (voir section ?? en page ?? pour les détails).

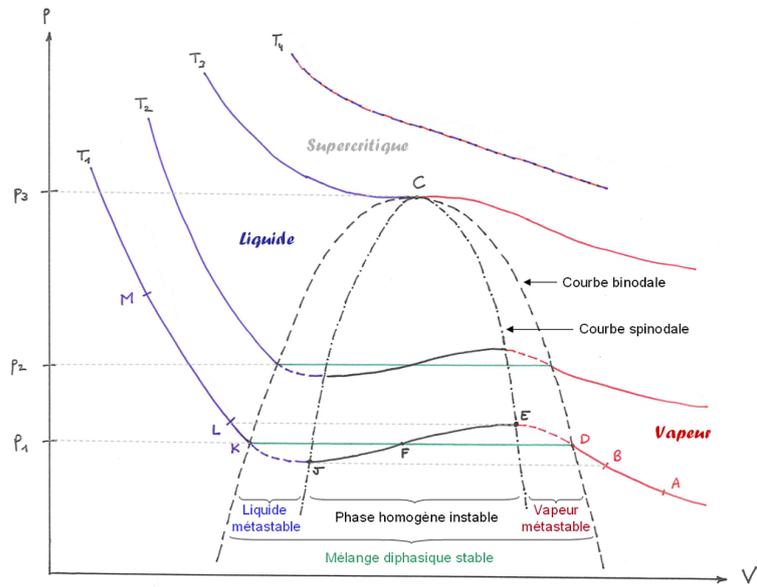


FIGURE 4.15 – Analyse de stabilité d'un fluide de Van der Waals idéal.

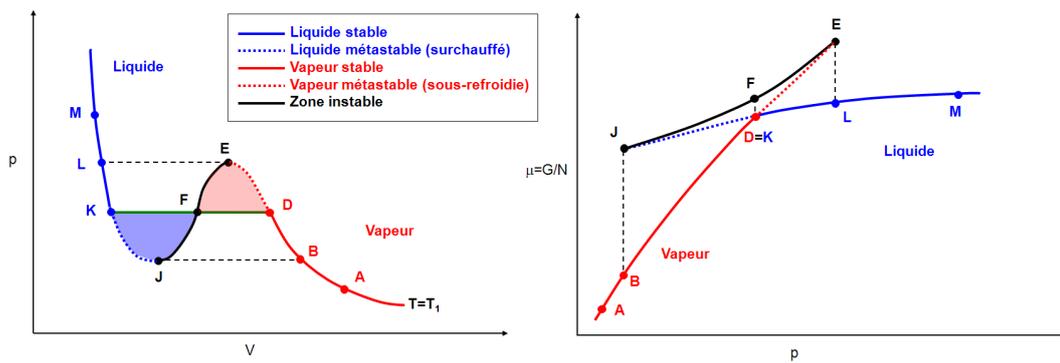


FIGURE 4.16 – Analyse de stabilité d'un fluide de Van der Waals idéal.

En intégrant cette expression entre les états K et D , on obtient :

$$G(D) - G(K) = \int_K^D V_{(T_1, p, N_1)} \cdot dp$$

Le premier membre de gauche est nul et le membre de droite peut se décomposer en deux parties :

$$0 = \int_K^F V_{(T_1, p, N_1)} \cdot dp + \int_F^D V_{(T_1, p, N_1)} \cdot dp$$

Géométriquement, cette dernière équation signifie que la pression p_1 est telle que l'aire en bleu clair soit égale à l'aire en rose. Cette méthode est connue sous le nom de **construction de Maxwell**.

4.5 Mécanismes de séparation de phase

Considérons un mélange binaire A-B formant une solution (liquide ou solide) homogène stable à la température T_0 . Sa composition initiale est décrite par la fraction molaire x_A^0 . On refroidit ce mélange jusqu'à la température T_1 . Le raisonnement qui va suivre est basé sur le double graphique 4.17.

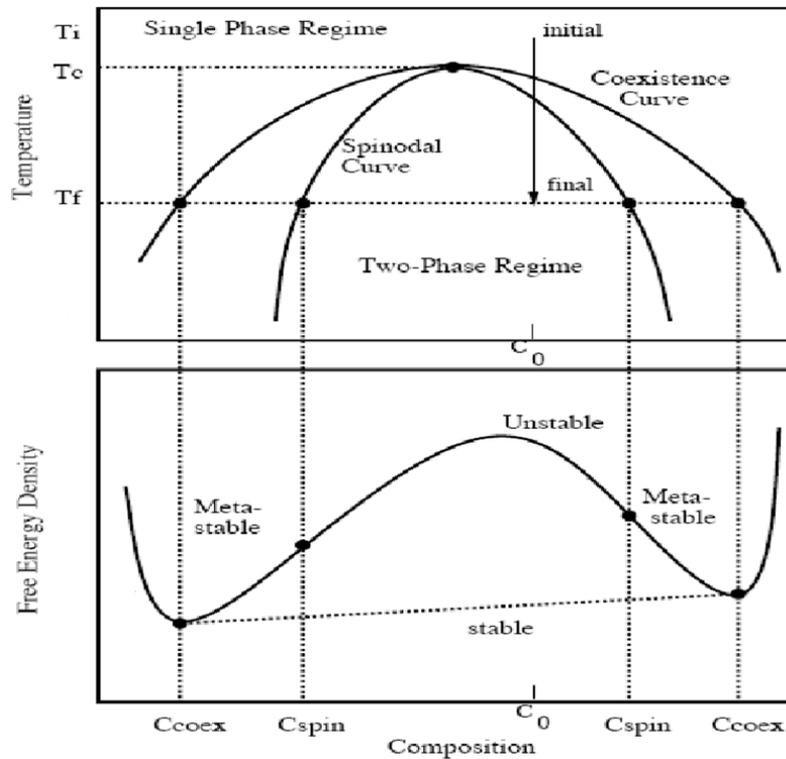


FIGURE 4.17 – Diagramme de phase $T - x$ et Enthalpie libre G .

On peut formuler quelques observations préliminaires. Si le point représentant l'état thermodynamique de la solution après refroidissement est :

1. dans la zone de métastabilité (entre les courbes binodale et spinodale) : la solution reste homogène tant que les fluctuations sont petites. En revanche, pour de fortes fluctuations, le mélange se déstabilise et forme deux phases.
2. dans la zone d'instabilité locale (sous la courbe spinodale) : quelle que soit l'amplitude des fluctuations, la solution homogène n'est pas stable et se sépare en deux phases, selon une vitesse variable (de quelques micro-secondes à plusieurs millions d'années).
3. dans la zone de stabilité (partout ailleurs) : le mélange homogène est stable localement et globalement, rien ne se passe.

Transfert de matière par diffusion Imaginons que la concentration en A n'est pas absolument uniforme dans le système considéré mais connaît de petites variations selon la position dans l'espace. Ce profil de concentration génère un gradient de potentiel chimique qui agit comme une force motrice et met les molécules de A en mouvement. Au premier ordre, la vitesse est proportionnelle à la force motrice :

$$\vec{v}_A = -B \cdot \vec{\nabla} \mu_A$$

où B est une constante positive souvent appelée mobilité²⁵. Comme le flux de matière²⁶ est le produit de la concentration c_A par la vitesse de déplacement \vec{v}_A , on peut écrire :

$$\vec{j}_A = -B \cdot c_A \cdot \vec{\nabla} \mu_A$$

Pour trouver l'expression du coefficient de diffusion défini par la première loi de Fick, qui stipule que $\vec{j}_A = -D_A \cdot \vec{\nabla} c_A$, on écrit que $\vec{\nabla} \mu_A = \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial c_A} \right)_{T,p} \cdot \vec{\nabla} c_A$. De cette manière, le coefficient de diffusion s'exprime par la relation :

$$D_A = B \cdot c_A \cdot \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial c_A} \right)_{T,p}$$

En notant $c_0 = c_A + c_B$ la concentration totale et $x_A \equiv c_A/c_0$ la fraction molaire de A dans le mélange, on peut écrire :

$$D_A = B \cdot x_A \cdot \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x_A} \right)_{T,p}$$

Exprimons maintenant le coefficient de diffusion en faisant explicitement apparaître l'enthalpie libre G . Pour toute fonction extensive f , le calcul différentiel et notamment les matrices jacobiniennes permettent de passer du système de variables (T, p, N_A, N_B) au système équivalent (T, p, N, x_A) :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial N_A} \right)_{T,p,N_B} = \frac{1 - x_A}{N} \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial x_A} \right)_{T,p,N} + \left(\frac{\partial f}{\partial N} \right)_{T,p,x_A}$$

On peut appliquer cette relation générale à l'enthalpie libre G pour trouver l'expression du potentiel chimique μ_A puis effectuer une dérivation partielle par rapport à x_A en maintenant T, p, N constants. Cela permet d'écrire que :

$$D_A = B \cdot x_A \cdot \frac{1 - x_A}{N} \cdot \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_A^2} \right)_{T,p,N}$$

Puisque $0 \leq x_A \leq 1$, le signe de D_A est celui de $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_A^2} \right)_{T,p,N}$.

On a vu dans les travaux dirigés que, pour un système localement stable, on a $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_A^2} \right)_{T,p,N} > 0$. Cela implique que le coefficient de diffusion est positif, ce qui est plutôt classique. En revanche, pour un système localement instable, le coefficient de diffusion devient négatif! Si l'on revient aux différents cas évoqués au début de cette section, on peut distinguer deux mécanismes de séparation de phase. Ils sont décrits ci-après à l'aide de la figure 4.18.

Diffusion normale et nucléation-croissance Si la solution se trouve dans la zone de métastabilité après son refroidissement, alors le coefficient de diffusion sera positif. Des perturbations faibles ne déstabiliseront pas la solution. Elles seront aussitôt atténuées par la diffusion normale et la solution restera homogène. Par contre, à l'occasion d'une fluctuation de forte intensité, la solution va se séparer en deux phases : une phase riche en A (on l'appellera *nucleus*) et une autre riche en B . Dans cette dernière, le gradient de concentration de A va provoquer un mouvement de matière diffusif classique, vers l'interface des deux phases. A cet endroit, les molécules de A venant de la phase riche en B vont disparaître de cette phase et venir grossir la phase riche en A . C'est la phase de croissance. Les structures obtenues par ce mécanisme sont faites de plusieurs zones de A baignant dans une matrice riche en B , usuellement avec une faible connectivité.

25. Le terme de *mobilité* se traduit par *Beweglichkeit* en allemand, d'où le symbole B pour cette grandeur.

26. Le flux de matière \vec{j} s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$.

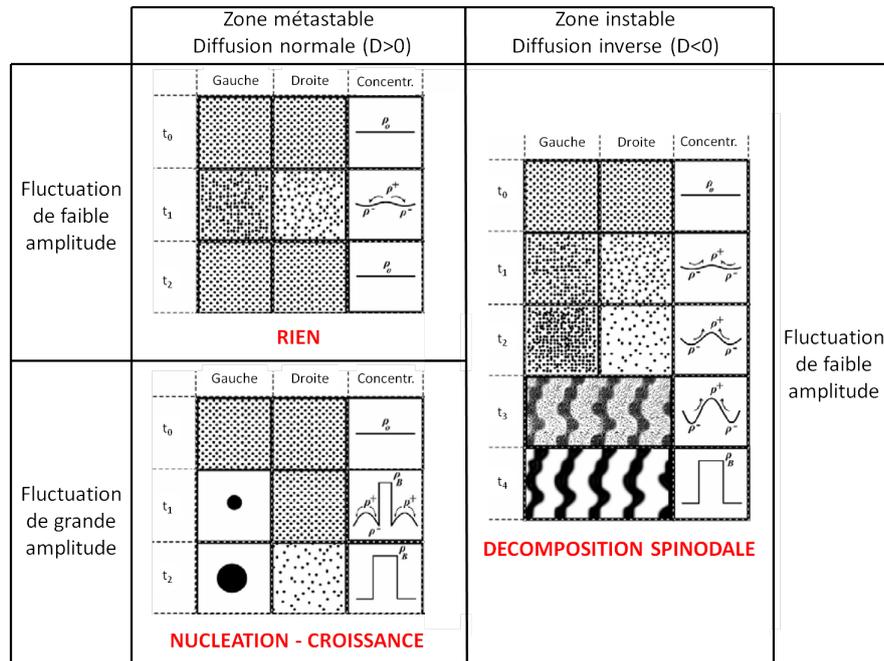


FIGURE 4.18 – Mécanismes de séparation de phase.

Diffusion inverse et décomposition spinodale Si la solution se trouve dans la zone d'instabilité locale après son refroidissement, alors le coefficient de diffusion sera négatif. Cela induit que les hétérogénéités locales de concentration, qu'elles soient faibles ou importantes, se renforcent au cours du temps. Cela aboutit typiquement à la formation de veines et de structures spatiales à forte connectivité.

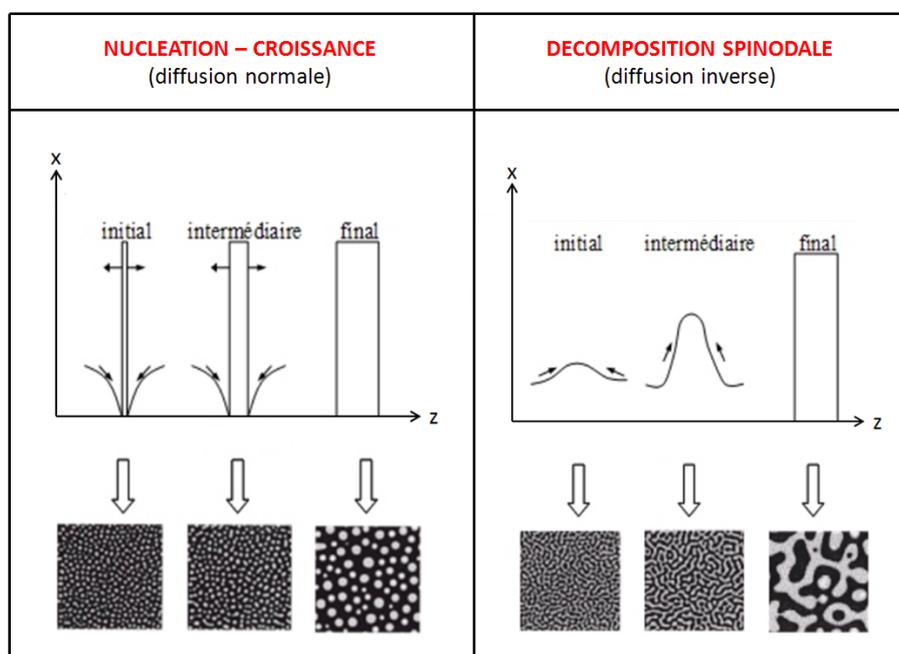


FIGURE 4.19 – Mécanismes de séparation de phase. Pour les deux mécanismes, on observe l'évolution temporelle du profil de concentration (fraction molaire x en fonction de la coordonnée d'espace z).

Troisième partie

Les Transformations

Chapitre 5

Approche locale : la TPI

Les résultats obtenus jusqu'à présent concernaient les systèmes à l'équilibre, pour lesquels on a montré que les variables intensives étaient uniformes au sein de chaque sous-système (et dans le système composite s'il n'y a pas de contraintes). Nous allons maintenant étudier les systèmes hors équilibre, c'est-à-dire les systèmes en cours d'évolution où l'on observe des gradients de température, pression, potentiel chimique, ... Qualitativement, lorsqu'un système est hors équilibre, des processus se mettent spontanément en place pour l'y ramener. Ces processus sont dits **dissipatifs** car ils sont accompagnés d'une production d'entropie. Dans ce qui suit, nous allons essayer de quantifier cette dernière en travaillant en représentation Entropie $S = S(X_1, X_2, \dots)$. Ceci constitue l'objectif principal de la **thermodynamique des processus irréversibles**, souvent abrégée en **TPI**.

S'impose une description à l'échelle mésoscopique, intermédiaire entre l'échelle atomique (où il ne serait pas possible de définir des grandeurs comme l'entropie ou la pression) et l'échelle macroscopique (où le système serait trop hétérogène pour pouvoir être décrit simplement). Concrètement, on va définir autour de chaque point de l'espace, un volume élémentaire dont la taille pourrait être de l'ordre de $1 \mu\text{m}$. Son volume, de l'ordre de 10^{-18} m^3 , contiendrait de l'ordre de 25 millions de molécules à l'état gazeux (1000 à 10000 fois plus en phase condensée), ce qui est raisonnable pour faire des statistiques. En chaque point \vec{r} de l'espace, pour toute grandeur extensive X , on pourra ainsi définir une densité volumique ρ_X :

$$\rho_{X(\vec{r},t)} \equiv \lim_{V \rightarrow 0} \frac{X}{V}$$

On parlera ainsi de densité (volumique) d'entropie ρ_S , d'énergie interne ρ_U , d'énergie totale ρ_E , de constituants ρ_{N_i} , ... Par définition, on a $\rho_V = 1$.

5.1 Préliminaire : bilan d'une grandeur extensive

Pour toute grandeur extensive X , on peut faire un bilan global (à l'échelle du système entier) ou bien un bilan local (à l'échelle d'un élément infinitésimal de volume). Dans les deux cas, il s'agit de quantifier les différents termes contribuant à la variation de X (dans le système entier ou bien dans un volume élémentaire) lors d'une transformation infinitésimale.

5.1.1 Bilan global

Le **bilan global** s'écrit :

$$dX = \delta_e X + \delta_i X$$

où dX représente la variation de X dans le système pendant l'intervalle de temps dt au cours duquel le système subit une transformation et où $\delta_e X$ et $\delta_i X$ représentent respectivement le terme d'échange entre le système et l'environnement à travers l'interface et le terme interne de création ou disparition de la quantité

X (exemple : création d'entropie lors d'une transformation irréversible ou bien diminution du nombre de moles lors d'une réaction chimique)¹.

5.1.2 Bilan local

Avant d'écrire ce bilan, quelques notations sont nécessaires.

5.1.2.1 Densité de courant

La **densité de courant** \vec{J}_X caractérise le flux de X à travers la frontière du système, par unité de temps et de surface traversée. Par intégration le long des frontières du système, on obtient la quantité de X entrant dans le système pendant la durée dt :

$$\delta_e X = \iint_{\Sigma} \vec{J}_X \cdot d\vec{\Sigma} \cdot dt$$

où $d\vec{\Sigma} = d\Sigma \cdot \vec{n}$ un élément de surface, de norme $|d\Sigma|$. Pour être cohérent avec la convention de signe adoptée dans la section 1.1.1.2, la normale unitaire \vec{n} est orientée vers l'*intérieur* du système.

De cette manière, un flux entrant (valeur positive de J_X) conduit à une augmentation de X dans le système². Si X s'exprime dans l'unité R , alors \vec{J}_X s'exprime dans l'unité $R \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$. De manière approximative, on utilise les synonymes suivants : "densité de flux", "courant" ou tout simplement "flux"³.

5.1.2.2 Densité de source

La **densité de source** σ_X caractérise la quantité de X créée (ou disparue) par unité de volume et de temps dans le système. Par intégration sur le volume du système, on trouve la quantité de X créée (ou disparue) dans le système :

$$\delta_i X = \iiint_V \sigma_X \cdot dV \cdot dt$$

Si X s'exprime dans l'unité R , alors σ_X s'exprime dans l'unité $R \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$. On parle aussi de "densité de puits". Lorsque la densité de source est identiquement nulle, la grandeur est conservative et le bilan prend le nom d'**équation de continuité**.

5.1.2.3 Expression du bilan local

Nous cherchons à donner une expression générale de la variation de la densité volumique ρ_X au cours d'une transformation quelconque de durée dt , c'est-à-dire à donner une expression de $\partial\rho_X/\partial t$ ⁴. Considérons pour cela un volume fini V . Le bilan global pour la grandeur extensive X s'écrit :

$$dX = \iint_{\Sigma} \vec{J}_X \cdot d\vec{\Sigma} \cdot dt + \iiint_V \sigma_X \cdot dV \cdot dt$$

Avec la convention choisie sur le sens du vecteur unitaire normal à la frontière du système, le théorème de Green-Ostrogradsky⁵ conduit à l'égalité :

$$\iint_{\Sigma} \vec{J}_X \cdot d\vec{\Sigma} = - \iiint_V \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_X \cdot dV$$

1. Pour être rigoureux dans les notations, si les deux sous-systèmes en contact sont a et b , alors la variation de X dans le sous-système a est égale à $dX^a = \delta_e X^{b \rightarrow a} + \delta_i X^a$.

2. Pour être rigoureux dans les notations, si les deux sous-systèmes en contact sont a et b , alors le terme d'échange s'écrit $\delta_e X^{b \rightarrow a} \equiv \iint \vec{J}_X \cdot d\vec{\Sigma}^{b \rightarrow a} \cdot dt = \iint \vec{J}_X \cdot d\Sigma \cdot \vec{n}^{b \rightarrow a} \cdot dt$ où $\vec{n}^{b \rightarrow a}$ est le vecteur normal unitaire dirigé de b vers a . Puisque $\vec{n}^{b \rightarrow a} = -\vec{n}^{a \rightarrow b}$, on a $\delta_e X^{b \rightarrow a} = \iint -\vec{J}_X \cdot d\Sigma \cdot \vec{n}^{a \rightarrow b} \cdot dt = - \iint \vec{J}_X \cdot d\vec{\Sigma}^{a \rightarrow b} \cdot dt \equiv -\delta_e X^{a \rightarrow b}$.

3. On pourrait relier le flux de la grandeur X à sa vitesse de transfert \vec{v}_X et à sa densité volumique ρ_X par la relation $\vec{J}_X = \rho_X \cdot \vec{v}_X$. Pour certaines grandeurs qui ne sont pas "attachées" à la matière (entropie ou énergie), cela conduirait à définir une *vitesse* de transfert (d'entropie = de chaleur ou d'énergie), ce qui n'est pas classique.

4. On utilise une dérivée partielle car ρ_X est une fonction de l'espace et du temps.

5. Voir équation 7.4 en page 94.

Il s'ensuit que, pour le volume fixe V considéré :

$$dX = \iiint_V \left(-\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_X + \sigma_X \right) .dV.dt$$

où $\vec{\nabla}$ est un opérateur qui transforme le vecteur $\vec{u} = (u_x, u_y, u_z)$ en le scalaire $\partial u_x/\partial x + \partial u_y/\partial y + \partial u_z/\partial z$. Cette relation est vraie pour tout volume de contrôle V . Elle est donc vraie localement et l'on peut écrire :

$$\boxed{\frac{\partial \rho_X}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_X + \sigma_X} \quad (5.1)$$

Cette équation est l'expression du **bilan local**. Elle relie la variation temporelle de la densité volumique de X à des phénomènes de transfert (densité de courant \vec{J}_X) et à des phénomènes de création/disparition (densité de source σ_X)⁶.

5.2 Cas général

5.2.1 Equilibre local

Pour les systèmes à l'équilibre, on a vu que la relation fondamentale en représentation Entropie s'écrit $S = S(X_i)$. Par analogie avec les paramètres d'ordre 1 en représentation Energie, il est possible de définir des paramètres intensifs d'ordre 1 :

$$F_i \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{X_{j \neq i}}$$

Pour un système homogène à l'équilibre, ces grandeurs F_i prennent une valeur unique bien définie : on parle ainsi de *la* température et de *la* pression du système. Dans ce qui suit, nous étudions des systèmes hors équilibre qui présentent des non uniformités spatiales et des évolutions temporelles. Dans ce cas, il n'est évidemment pas possible de définir *une* température unique ou *une* pression unique pour le système.

Toutefois, lorsque les variations temporelles des paramètres intensifs sont lentes et les gradients dans l'espace faibles, il est raisonnable de considérer que, à chaque instant, l'équilibre thermodynamique est réalisé localement (à l'échelle du volume élémentaire). En d'autres termes, nous faisons le postulat suivant : la relation fondamentale qui lie l'entropie S aux grandeurs extensives X_i est valable même si le volume du système est infiniment petit.

Grâce à ce postulat, on obtient **la relation fondamentale locale** en divisant par V la relation fondamentale $S = S(X_i)$ puis en faisant tendre V vers zéro :

$$\boxed{\rho_S = \rho_S(\rho_i) \quad \text{avec} \quad X_i \neq V} \quad (5.2)$$

La fonction $\rho_S(\rho_i)$ peut être différenciée :

$$d\rho_S = \sum_{X_i \neq V} \frac{\partial \rho_S}{\partial \rho_i} .d\rho_i$$

ce qui, en tenant compte des définitions des paramètres d'ordre 1 en représentation Entropie (section 2.3.1 en page 19), donne :

$$d\rho_S = \sum_{X_i \neq V} F_i .d\rho_i \quad (5.3)$$

⁶. Pour être rigoureux dans les notations, si les deux sous-systèmes en contact sont a et b , alors le bilan local s'énonce : $\frac{\partial \rho_X^a}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_X + \sigma_X^a$ où \vec{J}_X est le flux de X à travers l'interface $a - b$.

5.2.2 Bilans locaux

Dans la section 5.1, nous montrons que le bilan d'une grandeur extensive Z prend la forme suivante lorsqu'il est écrit à l'échelle locale, microscopique :

$$\frac{\partial \rho_Z}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_Z + \sigma_Z$$

où \vec{J}_Z représente le flux⁷ de la grandeur extensive Z à travers la surface (c'est le terme d'échange). L'équation 5.3 permet d'écrire directement :

$$\boxed{\vec{J}_S \equiv \sum_{X_i \neq V} F_i \cdot \vec{J}_i} \quad (5.4)$$

Il est parfois pertinent de traiter un problème en définissant et calculant la densité de courant de chaleur ou *flux de chaleur* par la relation :

$$\boxed{\vec{J}_Q \equiv T \cdot \vec{J}_S} \quad (5.5)$$

Le terme σ représente la production/consommation⁸ de la grandeur extensive Z par unité de volume du système (c'est le terme interne). Le tableau 5.1 indique les différentes densités de source σ_Z . La grandeur \mathcal{R}^k est la vitesse absolue de la k -ième réaction chimique⁹.

Grandeur extensive	Nature	Symbole	Densité de source
Entropie	Scalaire	S	$\sigma_S = \text{ce que l'on cherche}$
Energie interne	Scalaire	U	$\sigma_U = 0$
Quantité de matière	Scalaire	N_i	$\sigma_{N_i} = \sum_k \nu_i^k \cdot \rho \mathcal{R}^k$

TABLE 5.1 – Densités de courant.

Dans ce qui suit, nous étudierons les systèmes au repos et sans réaction chimique ($\mathcal{R}^k = 0$). Nous aurons donc $\sigma_{N_i} = 0$.

5.2.3 Production d'entropie

Nous cherchons maintenant à calculer σ_S . D'après l'équation 5.2, on peut écrire :

$$\frac{\partial \rho_S}{\partial t} = \sum_{X_i \neq V} \frac{\partial \rho_S}{\partial \rho_i} \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial t} = \sum_{X_i \neq V} F_i \cdot \frac{\partial \rho_i}{\partial t}$$

La combinaison de l'équation ci-dessus, de l'équation 5.3 et des équations locales de conservation avec $\sigma_i = 0$ (voir hypothèses adoptées en fin de section 5.2.2) conduit à :

$$\sigma_S = \sum_{X_i \neq V} \left(\vec{\nabla} F_i \right) \cdot \vec{J}_i \quad (5.6)$$

On peut écrire la production d'entropie sous la forme d'une somme de produits "affinité \times flux" :

$$\boxed{\sigma_S \equiv \sum \mathcal{F}_i \cdot \vec{J}_i} \quad (5.7)$$

Cette relation sert de définition aux **affinités** \mathcal{F}_i associés aux flux \vec{J}_i choisis.

7. Le vocable correct est *densité de courant* comme indiqué dans la section 5.1. Pour un vecteur quelconque \vec{v} , on a l'égalité $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} \equiv \partial v_x / \partial x + \partial v_y / \partial y + \partial v_z / \partial z$.

8. Le vocable correct est *densité de source*.

9. Voir définition en section ??.

D'après ce qui a été écrit plus haut dans cette section, dans le cas particulier où les flux sont ceux associés aux variables naturelles de la représentation Entropie, les affinités sont :

$$\mathcal{F}_i = \vec{\nabla} F_i \quad \text{avec} \quad X_i \in \{U, N, X, \dots\} - \{V\} \quad (5.8)$$

L'affinité est une mesure de l'écart local à l'équilibre. Par analogie avec un ressort, on dit que l'affinité est la force motrice des processus de retour à l'équilibre. En effet, l'équilibre est réalisé lorsque l'affinité est nulle.

Dans le cas général, on peut assimiler les affinités à des forces motrices (la cause des transformations) et les flux à la réponse du système (les processus de retour à l'équilibre), on peut interpréter l'équation 5.7 à l'aide du schéma 5.1.

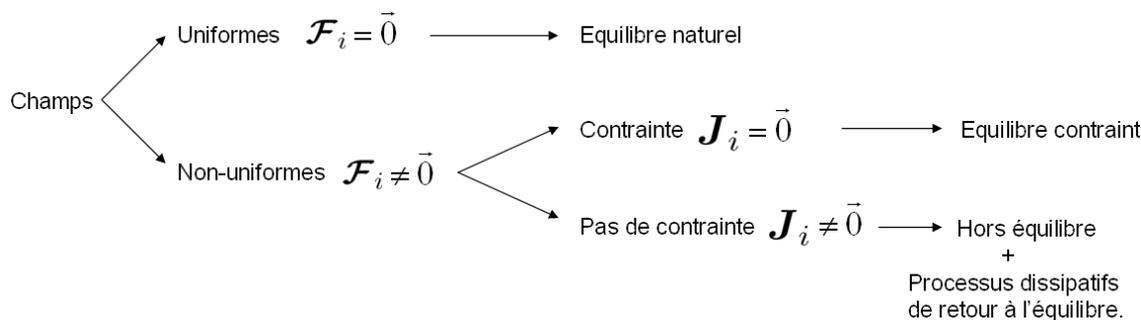


FIGURE 5.1 – Force (affinité), flux, processus dissipatifs et production d'entropie

5.3 Cas des systèmes résistifs linéaires

L'équation 5.7 permet de calculer la production d'entropie accompagnant les processus de retour à l'équilibre en fonction des flux \vec{J}_i et des affinités \mathcal{F}_i qui sont à leur origine. La question est maintenant de prédire les flux à partir des affinités ou, en d'autres termes, de connaître la forme de l'équation :

$$\vec{J}_i = \vec{J}_i(\mathcal{F}_1, \mathcal{F}_2, \dots)$$

Une équation de cette forme est appelée **loi de réponse** ou bien *équation de transport* ou bien encore *loi complémentaire*. Elle dépend des caractéristiques physico-chimiques du système considéré.

Les choses étant passablement compliquées, nous allons restreindre notre champs d'étude aux systèmes purement résistifs (*i.e.* ne présentant pas d'effet "mémoire") et suffisamment proches de l'équilibre pour qu'ils puissent être décrits par des relations linéaires.

5.3.1 Systèmes résistifs

D'une manière très générale, les flux à un instant donné dépendent des affinités instantanées mais aussi des affinités aux temps antérieurs (effet de "mémoire", "d'inertie"). Dans ce qui suit, nous limiterons notre étude aux systèmes sans mémoire que l'on appellera **systèmes purement résistifs** par analogie avec les dipôles électriques¹⁰. Pour ces systèmes, les flux dépendent exclusivement des valeurs instantanées et locales des affinités. La loi de réponse prend alors la forme suivante :

$$\vec{J}_{i(t,\vec{r})} = \vec{J}_i(\mathcal{F}_{1(t,\vec{r})}, \mathcal{F}_{2(t,\vec{r})}, \dots)$$

Un flux \vec{J}_i dépend essentiellement de son affinité conjuguée \mathcal{F}_i . Toutefois, la formule ci-dessus montre qu'un flux dépend également des autres affinités. Ceci sera à l'origine de phénomènes de couplage fort intéressants, tant du point de vue scientifique que technologique.

10. Les dipôles tels que les capacités et les inductances ont un effet de mémoire.

5.3.2 Systèmes linéaires

Ecrivons le développement limité de la densité de courant \vec{J}_i en fonction de ses variables $\mathcal{F}_1, \mathcal{F}_2, \dots$:

$$\vec{J}_i = \vec{J}_i^0 + \sum_j \underline{\underline{L}}_{ij} \cdot \mathcal{F}_j + \frac{1}{2!} \sum_j \sum_k \underline{\underline{L}}_{ijk} \cdot \mathcal{F}_k \cdot \mathcal{F}_j + \dots$$

Etant donné que les grandeurs \vec{J}_i et \mathcal{F}_j sont des vecteurs, les grandeurs $\underline{\underline{L}}_{ij}$ sont des tenseurs d'ordre 2 :

$$\underline{\underline{L}}_{ij} \equiv [L_{ij}^{\alpha\beta}] \quad \text{avec} \quad L_{ij}^{\alpha\beta} \equiv \frac{\partial J_i^\alpha}{\partial \mathcal{F}_j^\beta} \quad (5.9)$$

où α et β sont à choisir parmi les composantes de l'espace x, y, z et représentent respectivement la ligne et la colonne de la matrice $\underline{\underline{L}}_{ij}$ associée. Les grandeurs scalaires $L_{ij}^{\alpha\beta}$ sont appelés **coefficients de transport** ¹¹.

Ils sont d'autant plus grands que les transferts sont plus faciles. Les tenseurs $\underline{\underline{L}}_{ii}$ relient les flux \vec{J}_i à leur affinité conjuguée \mathcal{F}_i . Il s'agit de **phénomènes directs**. Les autres tenseurs $\underline{\underline{L}}_{ij}$ avec $i \neq j$ relient des flux à des affinités de natures différentes. Il s'agit de **phénomènes indirects** ¹².

Dans ce qui suit, nous allons restreindre notre étude aux systèmes :

- suffisamment proches de l'équilibre pour que les termes d'ordre supérieur ou égal à 2 soient négligeables devant le terme d'ordre 1. Ces systèmes sont appelés **systèmes linéaires**,
- au repos (absence de mouvement convectif : $\vec{u} = 0$). Dans ce cas, le terme d'ordre zéro \vec{J}_i^0 est identiquement nul.

La loi de réponse d'un système linéaire au repos est de la forme :

$$\vec{J}_i = \sum_j \underline{\underline{L}}_{ij} \cdot \mathcal{F}_j \quad \text{soit} \quad J_i^\alpha = \sum_j \sum_\beta L_{ij}^{\alpha\beta} \mathcal{F}_j^\beta \quad (5.10)$$

En résumé, connaissant les coefficients de transport $L_{ij}^{\alpha\beta}$ du système et l'intensité de son déséquilibre (les affinités \mathcal{F}_i), nous pouvons calculer l'intensité des processus dissipatifs qui se mettent en place (les flux \vec{J}_i) par l'équation précédente et la quantité d'entropie créée irréversiblement par la relation 5.7.

$$\sigma_S = \sum_{X_i \neq V} \mathcal{F}_i \cdot \sum_j \underline{\underline{L}}_{ij} \cdot \mathcal{F}_j \quad (5.11)$$

Cette relation est une forme bilinéaire des affinités.

5.4 Principes essentiels

5.4.1 Principe de Curie

Selon le principe de Curie, toutes les équations présentées précédemment doivent rester inchangées si l'on applique au matériau une opération qui le laisse invariant. Ce principe s'énonce également sous la forme suivante : "Lorsque certaines causes (un système physique avec son environnement - champs extérieurs, champs de contrainte, ...) produisent certains effets (une propriété physique), les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets produits. Lorsque certains effets révèlent une certaine dissymétrie, cette dissymétrie doit se retrouver dans les causes qui leur ont donné naissance".

La mise en oeuvre de ce principe dépasse le cadre de ce cours. Pour information, toutefois, nous pouvons énoncer sans démonstration quelques unes de ses conséquences ¹³ :

11. On dit aussi *coefficients cinétiques* ou bien encore *coefficients de réponse*.

12. Les phénomènes indirects sont aussi appelés *phénomènes de couplage*.

13. Extrait de texte tiré de "Physique Statistique hors d'équilibre - Processus irréversibles linéaires" de Noëlle Pottier, CNRS Editions, EDP Science, 2007.

- dans un milieu isotrope, les flux et les affinités dont les ordres tensoriels diffèrent d'une unité (par exemple, scalaire et vecteur) ne peuvent pas être couplés. Les systèmes isotropes ne peuvent donc être caractérisés que par des coefficients cinétiques scalaires ou d'ordre tensoriel pair. Ainsi, le transport de quantités scalaires comme le nombre de particules ou l'énergie fait intervenir des tenseurs tels que $L_{NN}^{\alpha\beta}$ ou $L_{EE}^{\alpha\beta}$, proportionnels à la matrice unité : $L_{XX}^{\alpha\beta} = L_{XX} \cdot \delta_{\alpha\beta}$. Il en est de même des tenseurs de conductivité électrique, de diffusion et de conductivité thermique qui sont respectivement de la forme $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma \cdot \delta_{\alpha\beta}$, $D_{\alpha\beta} = D \cdot \delta_{\alpha\beta}$ et $\kappa_{\alpha\beta} = \kappa \cdot \delta_{\alpha\beta}$. On peut également déduire que \vec{u} est proportionnel à $\vec{\rho}_P$ pour un fluide isotrope.
- dans un milieu anisotrope, la prise en compte des propriétés de symétrie permet de réduire le nombre de coefficients cinétiques indépendants.

5.4.2 Relations de réciprocité d'Onsager

Les expériences interprétées par Onsager (1931) et les calculs de physique statistique effectués par Casimir (1945) montrent que les coefficients de transports \underline{L}_{ij} ne sont pas quelconques. En effet, il s'avère que deux phénomènes indirects réciproques sont quantitativement liés par les relations dites **relations d'Onsager** ou **relations de réciprocité**. De manière très générale, elles s'énoncent ¹⁴ :

$$\underline{L}_{ij}(\vec{B}_{ext}, \vec{\Omega}) = \varepsilon_i \cdot \varepsilon_j \cdot \underline{L}_{ji}(-\vec{B}_{ext}, \vec{\Omega})$$

où \vec{B}_{ext} représente le champ magnétique externe et $\vec{\Omega}$ la vitesse angulaire de rotation du système. La grandeur ε_i est la **signature** de la grandeur extensive conservative X_i . Elle vaut +1 lorsque X_i est U ou N et -1 lorsque X_i est le moment \vec{P} ¹⁵. Il faut noter que les relations d'Onsager sont valables pour tout système résistif, qu'il soit linéaire ou non linéaire. Leur principal intérêt est de réduire le nombre d'expériences nécessaires pour mesurer les coefficients de transport. Lorsqu'il n'y a ni mouvement de rotation, ni champs magnétique, alors les relations d'Onsager s'écrivent simplement :

$$\underline{L}_{ij} = \varepsilon_i \cdot \varepsilon_j \cdot \underline{L}_{ji} \quad (5.12)$$

5.4.3 Inégalité de Clausius-Duhem

L'inégalité de Clausius-Duhem stipule que la densité de source d'entropie σ_S est positive ou nulle :

$$\boxed{\sigma_S \geq 0} \quad (5.13)$$

L'inégalité de Clausius-Duhem est apparentée au second principe de la thermostatique mais s'en distingue par le fait qu'elle est valable localement et à tout instant, pourvu que l'hypothèse d'équilibre local soit vérifiée. Les systèmes pour lesquels la densité de source d'entropie est non nulle sont appelés **systèmes dissipatifs**.

En vertu de la relation 5.11 et de son caractère bilinéaire, il s'ensuit que les coefficients de transports vérifient des inégalités. Pour un milieu isotrope où les coefficients de réponse sont de la forme $\underline{L}_{ij} = L_{ij} \cdot \underline{I}$, on a :

$$L_{ii} \geq 0 \quad \text{et} \quad 4 \cdot L_{ii} \cdot L_{jj} \geq (L_{ij} + L_{ji})^2$$

Compte-tenu des relations d'Onsager vues dans la section précédente, on a :

$$L_{ii} \geq 0 \quad \text{et} \quad L_{ii} \cdot L_{jj} \geq (L_{ij})^2$$

14. Une justification de ces relations est donnée dans "Physique Statistique hors d'équilibre - Processus irréversibles linéaires" de Noëlle Pottier, CNRS Editions, EDP Science, 2007.

15. La valeur de la signature traduit la symétrie ou l'antisymétrie des grandeurs X_i par renversement du sens du temps. Ces considérations, non abordées dans ce manuscrit, relèvent de la mécanique statistique.

5.4.4 Théorème du minimum de la production d'entropie

Pour tout système hors équilibre, on définit la production d'entropie P_S comme étant la vitesse à laquelle l'entropie est créée dans le volume du système. Elle peut évoluer au cours du temps.

$$P_S \equiv \frac{\delta_i S}{dt} = \iiint_V \sigma_S \cdot dV$$

Pour les systèmes dans un **état stationnaire**, c'est-à-dire dont les variables d'état ρ_N, ρ_E, \dots sont indépendantes du temps, les travaux de Prigogine (1945) ont montré que la production d'entropie était minimale. En d'autres termes, le système s'auto-organise progressivement et adopte un état tel que :

$$\frac{dP_S}{dt} = 0 \quad \text{avec} \quad \frac{d^2 P_S}{dt^2} \geq 0$$

Dans l'état stationnaire, l'entropie est constante :

$$0 = \frac{dS}{dt} = \frac{\delta_e S}{dt} + \frac{\delta_i S}{dt}$$

Par conséquent, l'entropie produite par le système du fait de son état hors équilibre est continuellement évacuée du système vers l'environnement :

$$\frac{\delta_e S}{dt} = -P_S$$

Chapitre 6

Approche globale : chaleur et travail

6.1 Description qualitative

6.1.1 Transformations

On appelle **transformation** la succession temporelle d'états qu'un système parcourt entre un état d'équilibre initial et un état d'équilibre final¹. La transformation est dite **infinitésimale** si elle joint deux états d'équilibre infiniment proches et **finie** si elle joint deux états d'équilibre séparés par une distance finie.

Lors d'une transformation, l'état du système considéré évolue car des échanges² ont lieu, dans ce système s'il est composite et/ou entre ce système et le milieu extérieur. Les grandeurs échangées sont extensives. Parfois, la nature de la paroi séparant deux sous-systèmes rend impossibles les échanges d'une grandeur extensive X . On dit que cette paroi est **restrictive** vis-à-vis des échanges de X ($dX = 0$). La section 1.2 en page 11 et le tableau 1.1 donnent les qualificatifs utilisés pour désigner les parois et leur (non)restrictivité vis-à-vis des principales grandeurs échangées.

6.1.2 Transformations quasi-statiques

Considérons l'exemple d'un piston se déplaçant vers l'intérieur d'un cylindre contenant de l'air. Une surpression se crée à proximité immédiate du piston. Simultanément, le champ de pression tend vers l'homogénéité dans le système et un nouvel état d'équilibre est atteint...sauf si le piston s'est à nouveau déplacé entretemps.

Nous voyons à travers cet exemple qu'il existe deux vitesses caractéristiques :

- la vitesse de la transformation, c'est-à-dire la vitesse des échanges entre le système et le milieu extérieur (ici, la vitesse à laquelle diminue le volume occupé par le gaz)
- la vitesse des processus de retour à l'équilibre au sein du système³ (ici, la vitesse à laquelle s'annule le gradient de pression dans le système)

Pour un système donné, selon la valeur relative de ces vitesses, on distingue deux types de transformations :

- une **transformation quasi-statique** est une transformation dont la vitesse est beaucoup plus faible que celle des processus de retour à l'équilibre *dans le système considéré*. Dans ce cas, les hétérogénéités de pression, température, potentiel chimique, ... sont négligeables⁴ et l'on peut raisonnablement considérer que le système est constamment à l'équilibre. Par sa définition, une transformation infinitésimale est toujours quasi-statique.
- une **transformation non quasi-statique** est une transformation qui n'est pas quasi-statique. Dans ce cas, le système se retrouve au moins de temps en temps dans un état loin de l'équilibre.

1. Nous ne traitons pas ici le cas où le système est maintenu constamment hors équilibre.

2. On dit aussi *transferts*.

3. En règle générale, dans un système macroscopique, le rétablissement de l'équilibre mécanique (pression uniforme) est beaucoup plus rapide que le rétablissement de l'équilibre thermique (température uniforme) qui est lui-même beaucoup plus rapide que le rétablissement de l'équilibre osmotique (potentiel chimique uniforme).

4. Par exemples, les variations spatiales de pression $p_{max} - p_{min}$ sont très faibles devant la pression moyenne p_{moy} .

Dans l'espace des configurations, une transformation quasi-statique est représentée par une courbe sur l'hyper-surface représentant la relation fondamentale (voir figure 6.1.2). Par contraste, une transformation tout le temps non quasi-statique ne peut pas être représentée dans cet espace (sauf les deux points représentant les états d'équilibre initial et final).

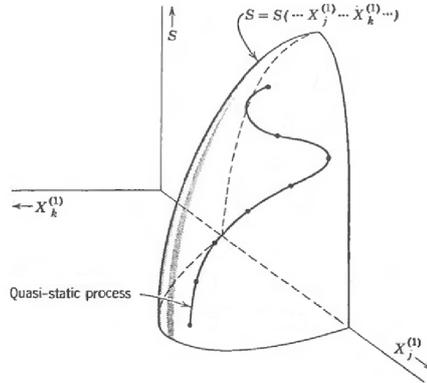


FIGURE 6.1 – Représentation, dans l'espace des configurations, d'une transformation quasi-statique.

Il est crucial de bien spécifier le système qui subit une transformation avant de déclarer cette dernière quasi-statique. Ceci est en particulier important dans le cas d'un système composite :

- il faut considérer les parois matérielles comme des sous-systèmes
- un sous-système peut subir une transformation quasi-statique et un autre sous-système une transformation non quasi-statique
- le système composite ne subit une transformation quasi-statique que si tous ses sous-systèmes subissent une transformation quasi-statique.

Par exemple, dans une paroi diathermique séparant deux sous-systèmes de températures différentes, il existe un gradient de température. La transformation que subit ce sous-système n'est pas quasi-statique. Ceci rend non quasi-statique la transformation que subit le système composite.

L'intérêt pratique de cette notion de (quasi)staticité est relativement simple :

- si un système subit une transformation quasi-statique, alors les grandeurs p, T, μ, \dots sont définies pour ce système et il est possible d'écrire des équations.
- si un système subit une transformation non quasi-statique, alors certaines grandeurs ne sont pas définies et le nombre d'équations utilisables chute drastiquement. Dans ce cas, l'approche est beaucoup plus rustique et l'on ne peut pas quantifier tous les échanges.

6.1.3 Transformations réversibles

Un système subit une **transformation réversible** si les deux conditions suivantes sont remplies :

- la transformation que subit le système est quasi-statique
- le système est en permanence en équilibre avec le milieu extérieur

Si l'une des deux conditions n'est pas remplie, la transformation que subit le système considéré est qualifiée d'**irréversible**. Tout comme pour les transformations quasi-statiques, il est crucial de bien spécifier le système qui subit une transformation avant de déclarer cette dernière réversible.

La deuxième condition implique que, si l'échange de la grandeur extensive X est possible (*i.e.* la paroi n'est pas restrictive vis-à-vis de cet échange), alors la grandeur conjuguée en représentation Energie P prend la même valeur dans le système et dans son milieu extérieur : $P = P^{ext}$. Par exemple, on a $T = T^{ext}$ si l'échange d'entropie est permis (*i.e.* si la paroi n'est pas adiabatique).

La définition indique qu'un système peut subir une transformation quasi-statique mais non réversible. Pour s'en convaincre, il suffit d'imaginer la détente libre d'un gaz dans le vide à travers un tout petit trou. La petite taille de l'orifice fait que les molécules s'échappent très lentement de l'enceinte, de sorte que la pression,

même si elle diminue très lentement, prend une valeur définie dans le système. Ce système subit donc une transformation quasi-statique. En revanche, il y a une différence finie de pression entre le récipient de gaz et le milieu extérieur à pression nulle. Ce déséquilibre fini (par opposition à infinitésimal) rend irréversible la transformation que subit le système.

6.1.4 Résumé

Les différents types de transformations sont résumés par la figure 6.2.

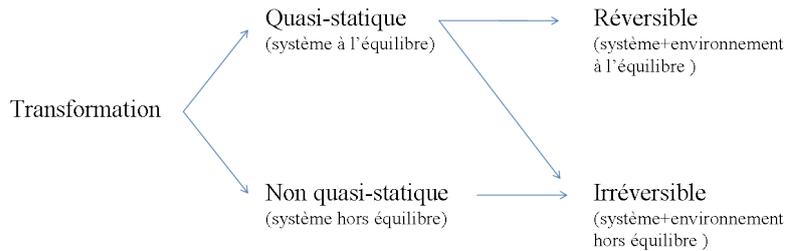


FIGURE 6.2 – Différents types de transformations.

6.2 Description quantitative

Notations Les symboles utilisés pour désigner la variation d'une grandeur extensive X au cours d'une transformation infinitésimale sont :

- dX si X est une *grandeur d'état*
- δX si X est une *grandeur de transformation* échangée ou créée

La première quantité (dX) ne dépend pas du chemin suivi, au contraire de la deuxième (δX).

6.2.1 Bilans entropique et énergétique

6.2.1.1 Bilan entropique

L'entropie S étant une grandeur extensive, on peut en faire le bilan lors d'une transformation infinitésimale quelconque :

$$\boxed{dS = \delta_e S + \delta_i S} \quad (6.1)$$

où le terme dS représente la variation d'entropie du système, le terme $\delta_e S$ la quantité d'entropie échangée avec l'environnement et le terme $\delta_i S$ le terme interne.

D'après le principe d'extremum, l'entropie d'un système isolé croît (ou reste constante) lors d'une transformation. Etant donné que le terme d'échange est nul, on en déduit que le terme interne est *positif* ou nul. En d'autres termes, il peut y avoir "création" d'entropie mais jamais "disparition/consommation". On admettra que ce résultat est général : lors d'une transformation quelconque d'un système quelconque, le terme interne du bilan entropique est toujours positif ou nul :

$$\boxed{\delta_i S \geq 0} \quad (6.2)$$

6.2.1.2 Bilan énergétique

L'**énergie totale** E est la somme de l'énergie interne U , de l'énergie cinétique E_c et de l'énergie potentielle E_p du système :

$$E \equiv U + E_c + E_p$$

La grandeur d'état E étant extensive, on peut écrire son bilan en faisant apparaître le terme d'échange (indice e) et le terme interne (indice i). La variation d'énergie totale s'écrit :

$$dE = \delta_e E + \delta_i E$$

Comme l'énergie totale est une grandeur conservative⁵, le terme interne est identiquement nul :

$$\delta_i E = 0$$

Par ailleurs, en thermodynamique, les systèmes étudiés sont bien souvent au repos, ce qui entraîne la nullité de l'énergie cinétique et la constance de l'énergie potentielle. Le bilan énergétique s'écrit alors de manière simplifiée :

$$\boxed{dU = \delta_e U} \quad (6.3)$$

Ce qui, en français, s'énonce : "l'énergie varie par des échanges exclusivement ; il n'y a pas de production ou consommation d'énergie dans un volume donné". Dans la suite de ce document, nous considérerons des systèmes au repos.

6.2.2 Calcul du travail et de la chaleur échangée

6.2.2.1 Définition du travail et de la chaleur

Les analogies des cordes et des cubes⁶ nous montrent qualitativement que l'énergie s'échange sous deux formes (et deux seulement) :

- une partie mesurable, ordonnée, que l'on appelle **travail** et que l'on note W
- une partie non mesurable, désordonnée, que l'on appelle **chaleur** et que l'on note Q

Ceci nous amène à écrire le terme d'échange d'énergie sous la forme d'une somme :

$$\boxed{\delta_e U = \delta Q + \delta W} \quad (6.4)$$

Ce qui, en français, s'énonce : "il existe deux et deux seules manières d'échanger l'énergie : le travail et la chaleur". En combinant les équations 6.3 et 6.4, on voit que la connaissance de la variation d'énergie interne dU et de l'un des deux termes (chaleur ou travail) permet de définir, par différence, le deuxième terme (travail ou chaleur respectivement).

6.2.2.2 Calcul du travail et de la chaleur échangés

Travail échangé Le travail que reçoit un système du milieu extérieur au cours d'une transformation infinitésimale est une somme de travaux élémentaires :

$$\boxed{\delta W \equiv \sum_i \delta W_i} \quad (6.5)$$

Dans le cas où l'énergie cédée par le milieu extérieur est intégralement reçue par le système (*i.e.* il n'y a pas de système intermédiaire, telle une paroi matérielle, qui absorberait une partie de cette énergie), alors chacun des travaux élémentaires reçus par le système est égal à l'opposé du travail élémentaire correspondant cédé par le milieu extérieur. Par conséquent, chacun des travaux élémentaires δW_i reçus par le système a la forme :

$$\delta W_i \equiv P_i^{ext.} . dX_i^{ext.}$$

où X_i est une variable extensive variant de la quantité dX_i au cours de la transformation et où P_i est la variable conjuguée de X_i en représentation Energie.

Par analogie avec le travail mécanique $\delta W_{mecca} = \vec{F} . d\vec{l}$, la grandeur dX_i est appelée **déplacement généralisé** et la grandeur $P_i^{ext.}$ est appelée **force généralisée**. Différents types de travaux sont présentés dans le tableau 6.1. Il est important de noter que ces travaux ne font intervenir ni la température, ni l'entropie.

5. Voir l'analogie des cubes dans la section 6.5.1.1 en page 83.

6. Voir la section 6.5.2.1 en page 84 pour l'analogie des cordes et la section 6.5.2.2 en page 85 pour l'analogie de l'étang.

Force	Grandeur extensive X_i	Grandeur conjuguée P_i
Force de pression	Volume V	Pression p
Force chimique	Quantité de matière N	Potentiel chimique $-\mu$
Force électrique	Charge électrique q	Champ électrique $-\Phi$
Force magnétique	Moment magnétique M	Champ magnétique $-H$
Force superficielle	Surface Σ	Tension superficielle $-A$

TABLE 6.1 – Différents types de travaux.

En règle générale, le système peut être caractérisé par une variable primitive X dont la variation dX dépend directement du déplacement généralisé dX^{ext} ⁷. Le plus souvent, on a une relation de conservation de la forme :

$$X + X^{ext} = \text{constante}$$

Il s'ensuit que, très souvent, on peut écrire chaque travail élémentaire reçu par le système :

$$\delta W_i = -P_i^{ext} \cdot dX_i \quad (6.6)$$

L'équation 6.6 est valable pour toute transformation. Pour en tirer profit, il suffit de connaître la grandeur P_i^{ext} à chaque instant de la transformation.

A titre d'exemple, dans un système isolé, on a conservation du volume $V + V^{ext} = \text{constante}$ et le travail des forces de pression reçu par le système s'écrit $\delta W = -p^{ext} \cdot dV$ où p^{ext} est la pression du milieu extérieur et V le volume du système.

Chaleur échangée La quantité de chaleur, définie comme la part non mesurable de l'énergie échangée, est nécessairement calculée par différence entre les deux quantités mesurables à disposition. Cette équation fait office de définition. La quantité de chaleur reçue par le système au cours d'une transformations infinitésimale est donc :

$$\delta Q \equiv dU - \delta W \quad (6.7)$$

On admettra que la quantité de chaleur δQ reçue par un système est liée à la quantité d'entropie échangée $\delta_e S$ par la relation :

$$\delta Q = T^{ext} \cdot \delta_e S \quad (6.8)$$

6.2.3 Calcul de la production d'entropie

Considérons un système composite constitué d'un sous-système simple qu'on appellera "système" et d'un deuxième sous-système qu'on appellera "milieu extérieur". Nous allons calculer la production d'entropie $\delta_i S$ du système lorsqu'il subit une transformation quasi-statique.

Par hypothèse, le système est à chaque instant à l'équilibre et l'on peut écrire la différentielle de l'énergie en se servant des résultats des chapitres précédents :

$$dU = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu \cdot dN$$

Les équations 6.3, 6.4, 6.6 et 6.8 conduisent à une deuxième expression de la variation d'énergie dU :

$$dU = \delta Q + \delta W = T^{ext} \cdot \delta_e S - p^{ext} \cdot dV + \mu^{ext} \cdot dN$$

En retranchant ces deux équations membre à membre et en utilisant l'équation 6.1, on obtient l'expression :

$$\delta_i S = \frac{(T^{ext} - T) \cdot dS - (p^{ext} - p) \cdot dV + (\mu^{ext} - \mu) \cdot dN}{T^{ext}} \geq 0 \quad (6.9)$$

7. Parmi les rares exceptions, citons l'effet Joule électrique ou bien le brassage d'un liquide dans l'expérience de Joule. Dans ces cas, le travail reçu par le système ne peut être évalué qu'à travers les changements du milieu extérieur.

Processus dissipatifs et échauffement. On le constate aisément par l'expérience, dès qu'un système se trouve hors équilibre, des processus se mettent en place et tendent à le ramener vers un état d'équilibre. On peut classer ces processus très variés en fonction de l'ordre du tenseur qui les décrit :

- processus scalaires : réactions chimiques
- processus vectoriels : transport de chaleur (conduction) et de matière (diffusion)
- processus tensoriels d'ordre 2 : transport visqueux (frottement fluide)

Si l'on définit la grandeur :

$$\delta_i Q \equiv T^{ext} \cdot \delta_i S$$

On peut donner un sens plus palpable à l'équation 6.9 qui devient :

$$\delta_i Q = (T^{ext} - T) \cdot dS - (p^{ext} - p) \cdot dV + (\mu^{ext} - \mu) \cdot dN \geq 0$$

La grandeur $\delta_i Q$ représente l'échauffement créé par les processus de retour à l'équilibre. Son signe, positif ou nul, indique que ces processus sont dissipatifs : ils transforment un travail (une énergie "noble") en chaleur (une énergie "dégradée"). Lorsqu'une transformation quasi-statique est telle que le système est constamment en quasi-équilibre avec le milieu extérieur (les affinités $P^{ext} - P$ sont presque nulles pour les grandeurs échangeables⁸), alors $\delta_i Q \ll dU$. Ceci signifie que l'échauffement causé par les processus dissipatifs est très faible devant les échanges d'énergie entre le système et son environnement. Il est alors raisonnable de considérer cette transformation comme réversible. Dans le cas où la transformation n'est pas réversible, il n'est possible de tirer aucune conclusion sur la valeur de la production d'entropie (à part le fait qu'elle positive ou nulle pour un système isolé).

Déséquilibre et sens d'évolution. Considérons un système composite (=système + milieu extérieur). Supposons que la paroi est restrictive à tout échange sauf de l'entropie ($dV = dN = 0$) et que les deux sous-systèmes ont des températures différentes (par exemple $T^{ext} > T$). L'inéquation 6.9 nous montre qu'alors $dS \geq 0$, c'est-à-dire que l'entropie se déplace du milieu extérieur vers le système. En d'autres termes, nous venons de montrer que la chaleur circule des zones chaudes vers les zones froides. Ce raisonnement peut s'appliquer aux autres grandeurs extensives (V et N). On montrerait ainsi que la matière s'écoule des régions de fort potentiel chimique vers les régions de faible potentiel chimique (d'où l'analogie entre le potentiel chimique et une "température chimique"). De même, les volumes se déplacent des régions de basse pression vers les régions de forte pression.

Dans le cas d'un déséquilibre multiple (thermique et mécanique par exemple), des comportements non intuitifs peuvent apparaître (dans le respect de $\delta_i S \geq 0$). Ils sont liés aux temps de retour à l'équilibre qui peuvent être différents. Par exemple, les pressions s'égalisent beaucoup plus vite que les températures. Par ailleurs, les déséquilibres peuvent être "artificiellement" maintenus. Le système peut alors adopter un régime hors équilibre stationnaire (ex : dans une pompe à chaleur, la chaleur s'écoule des régions froides vers les régions chaudes). C'est là un domaine privilégié de l'ingénierie.

6.3 Coefficients calorimétriques

Nous considérons le cas d'un système simple à un seul constituant. La règle des phases de Gibbs nous indique que, lorsqu'il est monophasique, il y a deux variables indépendantes. Par conséquent, on peut donner différentes expressions de la quantité de chaleur δQ échangée lors d'une transformation quasi-statique et notamment :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Variables } S \text{ et } X : \quad \delta Q = T \cdot dS = T \cdot dS + 0 \cdot dX \text{ avec } X \text{ une grandeur quelconque} \\ \text{Variables } T \text{ et } V : \quad \delta Q = T \cdot dS = T \cdot \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \cdot dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \cdot dV \right] = a_{T,V} \cdot dT + b_{T,V} \cdot dV \\ \text{Variables } T \text{ et } p : \quad \delta Q = T \cdot dS = T \cdot \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \cdot dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \cdot dp \right] = a_{T,p} \cdot dT + b_{T,p} \cdot dp \\ \text{Variables } p \text{ et } V : \quad \delta Q = T \cdot dS = T \cdot \left[\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V \cdot dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p \cdot dV \right] = a_{p,V} \cdot dp + b_{p,V} \cdot dV \end{array} \right.$$

Les coefficients a et b sont des coefficients calorimétriques du système. En utilisant par exemple la méthode des jacobiens et la relation de Mayer, il est possible de les exprimer en fonction de deux d'entre eux et des

8. Si une paroi restrictive empêche les échanges ($dX = 0$), le terme est nul même pour des affinités non nulles.

coefficients thermoélastiques. On a ainsi :

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta Q = T.dS \\ = N.c_V.dT + l.dV \\ = N.c_p.dT + h.dp \\ = \lambda.dp + \mu.dV \end{array} \right. \text{ avec } \left\{ \begin{array}{l} h = (C_V - C_p)/(\beta.p) \\ l = (C_p - C_V)/(\alpha.V) \\ \lambda = C_V/(\beta.p) \\ \mu = C_p/(\alpha.V) \end{array} \right.$$

Les deuxième et troisième expressions permettent d'exprimer les capacités calorifiques en c_p et c_V en fonction de δQ :

$$c_p = \frac{1}{N} \cdot \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \text{ et } c_V = \frac{1}{N} \cdot \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V \quad (6.10)$$

Ces deux expressions, valables dans le cas d'une transformation quasi-statique, sont d'un grand intérêt puisqu'elles permettent de calculer c_p et c_V à partir du flux de chaleur, facilement calculable dans des expériences de calorimétrie.

6.4 Expériences célèbres



(a) James JOULE (1818-1889) (b) William THOMSON (1824-1907) (c) Joseph Louis GAY-LUSSAC (1778-1850)

6.4.1 Détente de Joule Gay-Lussac et première loi de Joule

Il s'agit de la détente d'un gaz depuis un volume comprimé dans un volume initialement vide, avec des parois adiabatiques et rigides. Le système ne recevant de l'extérieur ni travail (absence de variation de volume) ni chaleur (parois adiabatiques), cette transformation s'effectue à énergie interne constante (on dit parfois *isoénergétique*). Par ailleurs, ce système isolé subit une transformation irréversible; son entropie augmente donc strictement.

A l'aide de la méthode des jacobiens (section 7.7), on peut donner une expression simple de la variation de température du gaz lors de sa détente :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_U = \frac{J(T, u)}{J(p, u)} = \frac{v \cdot (\alpha.T - \kappa_T.p)}{c_p - \alpha.p.v}$$

Pour un gaz parfait, on sait que $\alpha = 1/T$ et $\kappa_T = 1/p$ et l'on a donc $\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_U = 0$. En d'autres termes, la température d'un gaz parfait ne varie pas lors d'une détente à énergie interne constante. Ceci constitue la première loi de Joule.

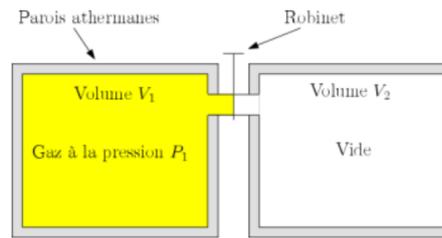
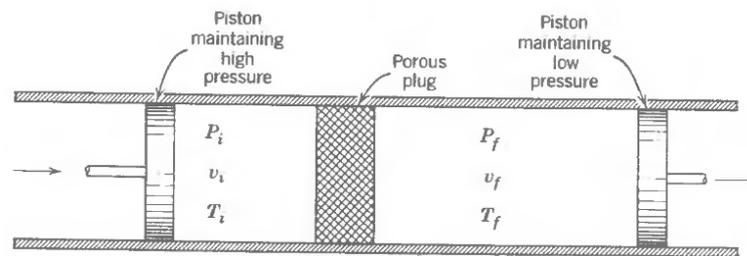


FIGURE 6.3 – Détente de Joule Gay-Lussac

6.4.2 Détente de Joule Thomson

Il s'agit de la détente d'un gaz à travers une restriction (vanne, milieu poreux, ...). Cette expérience est parfois appelée *détente de Joule-Kelvin* car William Thomson a été élevé au rang de Baron Kelvin de Largs en 1896. Le gaz circule lentement (énergie cinétique négligeable) dans des conduites rigides et adiabatiques. La transformation s'opère à enthalpie constante (on dit parfois *isenthalpique*). Dans la mesure où elle est irréversible, elle s'accompagne également d'une augmentation d'entropie. A l'aide de la méthode



Schematic representation of the Joule-Thomson process.

FIGURE 6.4 – Détente de Joule Thomson

des jacobiens, on peut donner une expression simple de la variation de température d'un gaz circulant dans la restriction :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{J(T, h)}{J(p, h)} = \frac{v \cdot (\alpha T - 1)}{c_p}$$

Pour un gaz parfait, on sait que $\alpha = 1/T$. Par conséquent, on a $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = 0$. En d'autres termes, la température d'un gaz parfait ne varie pas lors d'une détente isenthalpique. Ceci constitue la seconde loi de Joule. Pour un gaz non parfait, il y a refroidissement si la température est inférieure à la température d'inversion $T_{inv} = 1/\alpha$. Ce procédé est utilisé industriellement pour liquéfier les gaz.

6.4.3 Brassage d'un liquide de Joule

Cette expérience démontre l'équivalence entre chaleur et travail (1845).

6.5 Analogies

Le lecteur trouvera ci-dessous quelques textes établissant des analogies, parfois utiles pour mieux appréhender les notions d'énergie, de chaleur et de travail.

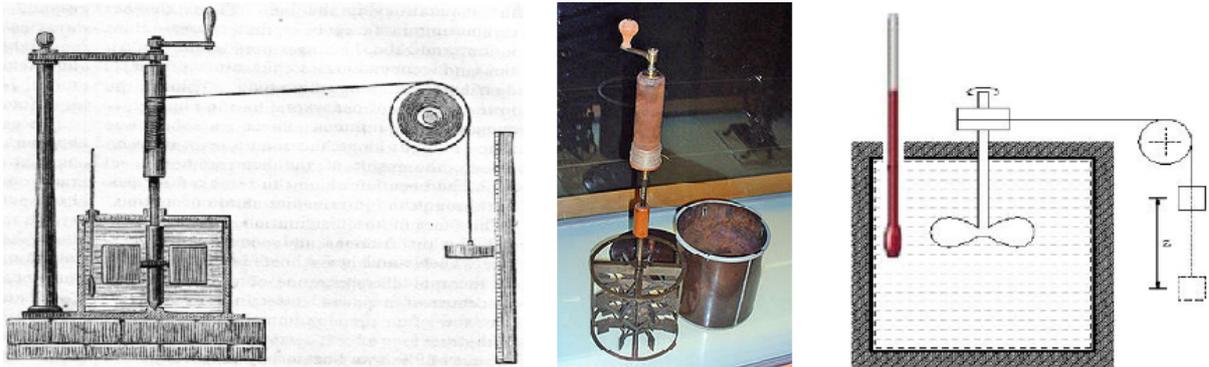


FIGURE 6.5 – Expérience de Joule (1845).

6.5.1 Energie

6.5.1.1 Analogie des cubes

Pour illustrer la conservation de l'énergie, Richard Feynman évoque une comparaison⁹ avec une maman qui, chaque soir, range le jeu de cubes de son jeune enfant. Les cubes sont identiques, indestructibles, et elle en compte toujours le même nombre. Ceci la conduit à formuler la loi :

Le nombre de cubes est constant dans le temps.

Un jour toutefois elle constate que des cubes manquent, mais les aperçoit dans le jardin, sans doute lancés là par la fenêtre ouverte. Les ayant récupérés, elle formule sa loi de façon plus précise :

Si toutes les fenêtres restent fermées, le nombre de cubes est constant.

Mais voici qu'un soir plusieurs cubes ont disparu, tandis que l'enfant refuse obstinément d'ouvrir sa boîte à trésors. Avec un peu d'ingéniosité, la maman pèse un cube, et ne tarde pas à établir une nouvelle loi, plus générale :

Si toutes les fenêtres restent fermées, le nombre de cubes, additionné de l'accroissement de la masse de la boîte à trésors, divisé par la masse d'un cube, est constant.

Elle trouve d'ailleurs plus commode d'utiliser la formulation suivante :

$$n_{cubes}(t) + \frac{m_{trésor}(t) - m_{trésor}(t_0)}{m_{cube}} = n_{cubes}(t_0)$$

où $m_{trésor}(t_0)$ est naturellement la masse de la boîte à trésors au début de l'expérience, quand elle ne contenait aucun cube.

Le récit de Feynman se poursuit : fenêtres toujours fermées, un beau soir, l'équation ci-dessus n'est plus satisfaite... mais la maman remarque que le niveau de l'eau de la baignoire est un peu plus élevé que d'ordinaire après le débarbouillage de son rejeton ; l'eau est fort sale, et elle ne peut en apercevoir le fond mais, mesurant le volume d'un cube, elle complète son équation :

$$n_{cubes}(t) + \frac{m_{trésor}(t) - m_{trésor}(t_0)}{m_{cube}} + \frac{(\text{niveau}_{eau}(t) - \text{niveau}_{eau}(t_0)) \cdot S_B}{\text{volume}_{cube}} = n_{cubes}(t_0)$$

où S_B représente la surface de la baignoire. Nous laisserons au lecteur la fantaisie d'imaginer d'autres péripéties -qui l'amèneront à ajouter des termes à la somme- mais, par souci de commodité, nous ré-écrivons

9. Cette analogie de Richard Feynman est rapportée par Jean-Marie Frère sur http://homepages.vub.ac.be/~frere/Energie/energie_jmf.htm

maintenant cette équation sous une forme à peine différente (les quelques points sont laissés à l'imagination du lecteur) :

$$n_{cubes}(t) + \frac{m_{trésor}(t)}{m_{cube}} + \frac{niveau_{eau}(t) \cdot S_B}{volume_{cube}} + \dots = n_{cubes}(t_0) + \frac{m_{trésor}(t_0)}{m_{cube}} + \frac{niveau_{eau}(t_0) \cdot S_B}{volume_{cube}} + \dots = constante$$

L'exemple choisi par Feynman est bien sûr ludique, mais l'on pourrait en tirer une série d'enseignements. Nous réserverons la remarque la plus importante de Feynman pour la fin.

Le plus évident, c'est la recherche d'une **loi de conservation** : le souci de définir à travers toutes ces péripéties une quantité qui ne varie pas dans le temps, même si cela implique de compliquer considérablement la définition de cette quantité. Nous ne nous interrogerons pas davantage sur les raisons psychologiques ou autres de rechercher une telle loi de conservation ; de façon purement pragmatique, le fait qu'une quantité soit constante simplifie souvent la résolution d'un problème physique.

Par ailleurs, même à ce niveau de raisonnement élémentaire, on peut observer la commodité d'une formulation "mathématique" : sans cela, les énoncés deviennent vite lourds et peu commodes à manipuler. Le choix de cette notation est déjà la recherche d'une adéquation du formalisme au mode de traitement le plus efficace.

Cette allégorie se compare évidemment à la **conservation de l'énergie** tout est effectivement transposable, la conservation de l'énergie d'un **système isolé** (correspondant aux fenêtres fermées) consiste aussi dans la constance d'une somme comprenant des termes assez hétéroclites, ajoutés au fil du temps pour pallier à des manquements de la formulation initiale. On y trouve pêle-mêle l'énergie cinétique -des carrés de vitesses (chers aux émissions de sécurité routière)- et l'énergie potentielle, qui peut revêtir des formes très variées, liées à la hauteur d'un objet ou à l'extension d'un élastique. On y rencontre aussi peut-être le carré d'un champ électrique ou magnétique, voire la température d'un solide ou d'un liquide, la pression d'un gaz, la masse d'un noyau, un nombre de particules émises ou absorbées,...

Mais la remarque la plus importante de Feynman est sans doute la dernière qu'il ait formulée : dans l'analogie avec la conservation de l'énergie, on ne retrouve pas l'équivalent...des blocs ! Et c'est fondamental car, dans le raisonnement précédent, nous avons admis au départ l'existence d'un objet matériel indestructible, qui justifiait toute la démarche et l'introduction des termes successifs, tandis que, dans le contexte de l'énergie, nous ne possédons que la somme de termes hétéroclites analogues aux différentes fractions de notre équation. L'énergie est donc une notion bien plus abstraite que ne le suggérerait l'exemple choisi, et rien (sinon peut-être l'existence même d'une loi de conservation) ne laisse supposer qu'une telle notion soit pré-existante à notre démarche.

La conservation de l'énergie¹⁰ : loi de la Nature découverte par les scientifiques avec une précision croissante à travers les âges ou invention de notre esprit pour lui permettre d'appréhender le monde, ajustée (rafistolée ?) à chaque étape ? Je m'abstiendrai de trancher, laissant au lecteur le soin de se forger une opinion.

Peut-être n'est-ce aussi qu'une fausse question... Il serait intéressant d'approcher une autre démarche conduisant aux lois de conservation. En effet, une formulation moderne de la physique associe étroitement les principes de conservation à la présence d'invariances d'un système sous diverses transformations. Par exemple, la conservation de la quantité de mouvement est ainsi étroitement liée à l'invariance de translation (il n'y a pas d'origine privilégiée), et la conservation de l'énergie aux translations temporelles (le système ne connaît pas d'instant privilégié). Les principes de conservation ne sont alors que le reflet logique de ces hypothèses (ou de ces idéalizations).

6.5.2 Travail et chaleur

6.5.2.1 Analogie des cordes vibrantes

La réalité qui nous entoure recèle une complexité infinie au niveau microscopique (1 mole = 10^{23} molécules de position, vitesse, ... différentes) alors que, de manière surprenante, la réalité au niveau macroscopique se laisse résumer par quelques dizaines de paramètres (p, V, T, c_p, \dots). La description par des éléments discrets laisse place à une approche continue.

Avec les technologies disponibles aujourd'hui, les mesures expérimentales que l'on peut faire réalisent des moyennes sur :

10. C'est Leibniz qui, en 1693, a le premier écrit que la somme de l'énergie potentielle et l'énergie cinétique était constante pour le système mécanique étudié.

- le temps : la période de rotation d'un électron autour du noyau est de 10^{-15} seconde, c'est-à-dire 100.000 fois plus rapide que la meilleure des mesures opto-électroniques. Comme avec la persistance rétinienne de l'oeil, un système alternativement noir et blanc nous paraît grisé,
- l'espace : la taille d'un noyau atomique est de l'ordre de 10^{-15} m et celle d'un atome de 10^{-10} m tandis que les meilleures techniques de microscopie affichent une résolution de l'ordre de 10^{-8} - 10^{-11} m. Là encore, nous voyons la réalité avec des lunettes qui diffusent la lumière et rendent les contours flous et incertains.

Nous le voyons, l'échelle de la mesure est bien plus grande que l'échelle atomique et laplupart du temps très inférieure aux dimensions du système réel étudié. La mesure expérimentale donne accès à quelques informations "moyennes dans l'espace" et "stables dans le temps" caractéristiques du système : volume, énergie, quantité de mouvement, moment angulaire, ...

Ceci explique la distinction que l'on fait, plus ou moins arbitrairement, entre deux types de transfert d'énergie :

- **le travail** est directement mesurable, quantifiable
- **la chaleur** n'est pas directement mesurable (la résolution des instruments actuels n'est pas assez bonne)

Par analogie avec une corde vibrante (voir figure 6.6), le long de laquelle de l'énergie est transportée, la chaleur est l'énergie associée aux petites longueurs d'onde non détectées tandis que le travail correspond aux longueurs d'onde et périodes mesurables :

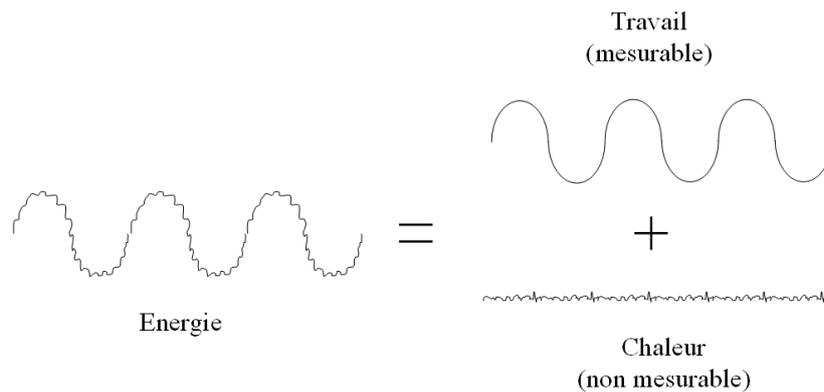


FIGURE 6.6 – Les deux modes de transfert d'énergie : chaleur et travail

6.5.2.2 Analogie de l'étang

En tant que grandeur extensive, l'énergie se prête à l'écriture d'un bilan (section 1.1.1.2 en page10) dont l'expression est : $U_{finale} - U_{initiale} = U_{échangée} + U_{interne}$. Comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, le terme interne est nul et l'on peut écrire le bilan de manière simplifiée :

$$U_{finale} - U_{initiale} = U_{échangée}$$

En ayant à l'esprit un étang à travers lequel s'écoule un ruisseau (voir Figure 6.7 en page 86), l'analogie suivante a été établie par H. Callen¹¹. "A certain farmer owns a pond, fed by one stream and drained by another. The pond also receives water from an occasional rainfall and loses it by evaporation, which we shall consider as "negative rain." In this analogy the pond is our system, the water within it is the internal energy, water transferred by the streams is work, and water transferred as rain is heat.

The first thing to be noted is that no examination of the pond at any time can indicate how much of the water within it came by way of the stream and how much came by way of rain. The term **rain** refers only to a method of water **transfer**.

11. Vocabulaire : tarpaulin=bâche, pole=piquet, to dam=endiguer.



FIGURE 6.7 – Analogie de l'étang

Let us suppose that the owner of the pond wishes to measure the amount of water in the pond. He can purchase flow meters to be inserted in the streams, and with these flow meters he can measure the amount of stream water entering and leaving the pond. But he cannot purchase a rain meter. However, he can throw a tarpaulin over the pond, enclosing the pond in a wall impermeable to rain (an **adiabatic wall**). The pond owner consequently puts a vertical pole into the pond, covers the pond with his tarpaulin, and inserts his flow meters into the streams. By damming one stream and then the other, he varies the level in the pond at will, and by consulting his flow meters he is able to calibrate the pond level, as read on his vertical stick, with total water content (U). Thus, by carrying out processes on the system enclosed by an adiabatic wall, he is able to measure the total water content of any state of his pond.

Our obliging pond owner now removes his tarpaulin to permit rain as well as stream water to enter and leave the pond. He is then asked to evaluate the amount of rain entering his pond during a particular day. He proceeds simply; he reads the difference in water content from his vertical stick, and from this he deducts the total flux of stream water as registered by his flow meters. The difference is a quantitative measure of the rain.

The strict analogy of each of these procedures with its thermodynamic counterpart is evident."

On peut donc écrire que l'énergie transférée se décompose en deux termes : une partie mesurable (le travail) et une partie non mesurable directement (la chaleur) :

$$U_{\text{transférée}} = W + Q$$

Le travail W est mesuré lorsque les parois sont adiabatiques ($Q = 0$) par la relation $W = U_{\text{finale}} - U_{\text{initiale}}$. La chaleur Q est calculée par différence : $Q = U_{\text{transférée}} - W = (U_{\text{finale}} - U_{\text{initiale}}) - W$.

Quatrième partie

Annexes

Chapitre 7

Outils mathématiques

7.1 Dérivées et relations y afférentes

7.1.1 Dérivées

Définition Soit $f(x)$ une fonction d'une seule variable. Sa dérivée est une fonction qui se note $f'(x)$ ou bien $\frac{df}{dx}$ ou bien encore $\left(\frac{df}{dx}\right)_{(x)}$ et qui est définie par la relation $f'(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x+\Delta x) - f(x)}{\Delta x}$

Exemples Le tableau 7.1 recense quelques exemples fréquents en thermodynamique.

$f(x)$	$f'(x)$	
a	0	a constante
ax	a	a constante
a.x ⁿ	n.a.x ⁿ⁻¹	a,n constantes
a.ln(x)	$\frac{a}{x}$	a constante
$\frac{a}{x}$	$-\frac{a}{x^2}$	a constante
a.exp ^{bx}	a.b.exp ^{bx}	a,b constantes

TABLE 7.1 – Fonctions et leur dérivée

Opérations sur les dérivées Il existe des règles particulières lorsqu'il faut dériver un produit, une somme, ... de deux fonctions f et g. Les cas les plus fréquents en thermodynamique sont recensés dans le tableau 7.2.

Cas général		Exemple	
Fonction	Dérivée	Fonction	Dérivée
$f + g$	$f' + g'$	$\ln(x) + e^x$	$\frac{1}{x} + e^x$
$a.f$	$a.f'$	$4.\ln(x)$	$4.\frac{1}{x}$
$f(g)$	$g'.f'(g)$	$\ln(x^2)$	$2x.\frac{1}{x^2}$
$f.g$	$f'.g + f.g'$	$3x.\frac{5}{x}$	$3.\frac{5}{x} + 3x.\frac{-5}{x^2}$
$\frac{1}{f}$	$-\frac{f'}{f^2}$	$\frac{1}{\ln(x)}$	$\frac{-\frac{1}{x}}{(\ln(x))^2}$
$\frac{f}{g}$	$\frac{f'.g - f.g'}{g^2}$	$\frac{4.e^{3.x}}{x}$	$\frac{4.(3x-1).e^{3x}}{x^2}$

TABLE 7.2 – Opérations sur les dérivées

7.1.2 Dérivées partielles

Définition Soit $f_{(x,y,z)}$ une fonction de trois variables. Il existe trois dérivées partielles de cette fonction et toutes trois sont *a priori* fonctions de x, y et z . La dérivée partielle de f par rapport à x est la dérivée simple de f lorsque x est considéré comme la variable et les autres variables (y et z) sont considérées comme des constantes (permutation circulaire sur x,y,z pour les deux autres dérivées partielles).

Notations La dérivée partielle de f par rapport à x se note $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}$ (permutation circulaire sur x,y,z pour les deux autres dérivées partielles).

Exemple Si $f_{(x,y,z)} = a.x^3 + b.y^2 + c.z + d.x.y.z$ avec (a,b,c) des constantes, alors $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} = 3.a.x^2 + d.y.z$, $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} = 2.b.y + d.x.z$ et $\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} = c + d.x.y$.

7.1.3 Différentielles

Soit une fonction $f(x,y,z)$ de classe C^n . L'expansion de Taylor autour du point (x,y,z) s'écrit :

$$f(x + dx, y + dy, z + dz) - f(x, y, z) = df + \frac{1}{2!}d^2f + \dots + \frac{1}{n!}d^n f + \dots$$

où $d^n f$ est la différentielle d'ordre n de la fonction f :

$$d^n f \equiv \left(dx \frac{\partial}{\partial x} + dy \frac{\partial}{\partial y} + dz \frac{\partial}{\partial z}\right)^n f(x, y, z)$$

En particulier, on a les différentielles d'ordre 1 et 2 :

$$df \equiv \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz$$

$$d^2 f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} (dx)^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} (dy)^2 + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} (dz)^2 + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} dx dy + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} dx dz + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} dy dz$$

Exemple : si $f(x, y) = x^2 + xy$ alors $df = (2x + y)dx + xdy$ et $d^2 f = 2(dx + dy)dx$ d'où $f(x + dx, y + dy) - f(x, y) = (2x + y)dx + xdy + (dx + dy)dx + O(d^2)$.

7.1.4 Fonctions homogènes et théorème d'Euler

Une fonction f est **homogène** de degré m par rapport à ses variables x, y, z si et seulement si

$$f(kx, ky, kz, t) = k^m . f(x, y, z, t) \tag{7.1}$$

où k représente une grandeur indépendante des variables x,y,z,t .

Le **théorème d'Euler**, parfois appelé *identité d'Euler*, énonce l'équivalence suivante : une fonction est homogène¹ de degré m par rapport aux variables x,y,z si et seulement si :

$$x \frac{\partial f(kx, ky, kz)}{\partial(kx)} + y \frac{\partial f(kx, ky, kz)}{\partial(ky)} + z \frac{\partial f(kx, ky, kz)}{\partial(kz)} = m.k^{m-1} . f(x, y, z) \tag{7.2}$$

7.1.5 Théorème de Schwarz

Théorème de Schwarz : Soit f , une fonction numérique de n variables, définie sur un ensemble ouvert U de \mathbb{R}^n . Si les dérivées partielles existent à l'ordre p et sont continues en un point \mathbf{x} de U , alors le résultat d'une dérivation à l'ordre p ne dépend pas de l'ordre dans lequel se fait la dérivation par rapport aux p variables considérées.

1. Pour la définition d'une grandeur homogène, voir l'équation 7.1 en page 90.

Exemple sur \mathbb{R}^2 Considérons la forme différentielle exacte suivante, où f est une fonction de classe C^2 :

$$df = a(x, y) dx + b(x, y) dy$$

Nous savons alors que :

$$\begin{cases} a(x, y) = \frac{\partial f}{\partial x} \\ b(x, y) = \frac{\partial f}{\partial y} \end{cases}$$

En appliquant le théorème de Schwarz nous en déduisons immédiatement la relation :

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

c'est-à-dire :

$$\left(\frac{\partial a}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial b}{\partial x} \right)_y$$

Exemple sur \mathbb{R}^3 Considérons la forme différentielle exacte suivante, où f est une fonction de classe C^3 :

$$df = a(x, y, z) dx + b(x, y, z) dy + c(x, y, z) dz$$

Nous savons alors que :

$$\begin{cases} a(x, y, z) = \frac{\partial f}{\partial x} \\ b(x, y, z) = \frac{\partial f}{\partial y} \\ c(x, y, z) = \frac{\partial f}{\partial z} \end{cases}$$

En appliquant le théorème de Schwarz nous en déduisons immédiatement les trois relations :

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial a}{\partial y} \right)_{x,z} = \left(\frac{\partial b}{\partial x} \right)_{y,z} \\ \left(\frac{\partial a}{\partial z} \right)_{x,y} = \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{y,z} \\ \left(\frac{\partial b}{\partial z} \right)_{x,y} = \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{x,z} \end{cases}$$

7.1.6 Relations de Maxwell

Les relations de Maxwell relient les variables naturelles de l'Energie U et leurs variables conjuguées². Elles sont obtenues par application du théorème de Schwarz à l'Energie U et à ses transformées de Legendre et sont de la forme :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B} \right)_{\bar{A}, \dots} = -\delta_A \cdot \delta_B \cdot \left(\frac{\partial \bar{B}}{\partial \bar{A}} \right)_{B, \dots} \quad (7.3)$$

avec l'indicateur δ_Z défini par :

$$\delta_Z = \begin{cases} 1 & \text{si } Z \text{ est une grandeur extensive} \\ -1 & \text{si } Z \text{ est une grandeur intensive} \end{cases}$$

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

2. La définition des variables conjuguées est donnée dans la section 2.3.1.4 en page 21.

7.2 Extremum

7.2.1 Extremum d'une fonction

7.2.1.1 Fonction d'une variable

La fonction $f(x)$ admet un extremum en x_0 si et seulement si sa dérivée s'annule en ce point :

$$f \text{ extrémale en } x_0 \Leftrightarrow f'(x_0) = 0$$

Il s'agit d'un maximum si $f''(x_0) < 0$ et d'un minimum si $f''(x_0) > 0$. Dans le cas où $f''(x_0) = 0$, la courbe représentative de la fonction présente un point d'inflexion à tangente horizontale.

7.2.1.2 Fonction de deux variables

Rappelons tout d'abord le développement de Taylor d'une fonction $f(x, y)$ de deux variables :

$$f(x + dx, y + dy) - f(x, y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} (dx)^2 + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} dx dy + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} (dy)^2 \right] + \dots$$

La fonction $f(x, y)$ admet un point stationnaire en (x_0, y_0) si sa différentielle d'ordre 1 s'annule en ce point, c'est-à-dire si les deux dérivées partielles d'ordre 1 s'annulent :

$$\text{le point } (x_0, y_0) \text{ est stationnaire} \Leftrightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y (x_0, y_0) = 0 \\ \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x (x_0, y_0) = 0 \end{cases}$$

La nature du point stationnaire dépend du signe de la différentielle d'ordre 2. L'expression du développement de Taylor rappelée en début de paragraphe permet de voir que son signe est le même que celui de :

$$A = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \zeta^2 + 2 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \zeta + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}$$

où l'on a posé $\zeta \equiv dx/dy$. La fonction A est un polynôme du second degré en ζ dont le discriminant Δ s'écrit :

$$\Delta = \left(2 \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right)^2 - 4 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}$$

Si le discriminant est négatif, le signe de la fonction A est constant (négatif si $\partial^2 f / \partial y^2 < 0$ et positif si $\partial^2 f / \partial y^2 > 0$). Si le discriminant est positif, le signe de la fonction A varie en fonction de $\zeta \equiv dx/dy$. En résumé, on peut donc identifier la nature du point stationnaire :

$$\text{le point } (x_0, y_0) \text{ est} \begin{cases} \text{un maximum} & \text{si } \Delta < 0 \text{ et } \partial^2 f / \partial y^2 < 0 \\ \text{un minimum} & \text{si } \Delta < 0 \text{ et } \partial^2 f / \partial y^2 > 0 \\ \text{un point col} & \text{si } \Delta > 0 \end{cases}$$

7.2.2 Multiplicateurs de Lagrange

La méthode des multiplicateurs de Lagrange est une méthode mathématique pour résoudre des problèmes d'optimisation (recherche d'un minimum ou d'un maximum) sous contraintes. En d'autres termes, cette méthode permet de trouver (x, y, z) tels que $F(x, y, z)$ soit extrémale et, simultanément, que certaines contraintes soient respectées.

7.2.2.1 Contraintes d'égalité

En plus de la condition d'extremum de F , on peut imposer des contraintes d'égalité. Par exemple :

$$\begin{cases} G1(x, y, z) = 0 \\ G2(x, y, z) = 0 \end{cases}$$

L'exemple $G1(x, y, z) = (x + \sqrt{x.y.z})^2 + \exp(y + \sin(z))$ montre qu'il est parfois impossible d'exprimer explicitement une variable en fonction des autres. C'est dans ces conditions que la méthode des multiplicateurs de Lagrange révèle son utilité.

La méthode consiste à construire une fonction K dont le nombre de variables est égal à la somme du nombre de variables primitives et du nombre de contraintes. Dans l'exemple ci-dessus, il y a 3 variables primitives (x,y,z) et 2 contraintes (G1 et G2), ce qui conduit à une fonction K ayant 5 variables (x,y,z, λ_1 et λ_2). Les variables λ_1 et λ_2 sont appelées *multiplicateurs de Lagrange* ou bien *paramètres de Lagrange*. On pose :

$$K(x, y, z, \lambda_1, \lambda_2) = F + \lambda_1.G1 + \lambda_2.G2$$

Il est possible de montrer que la résolution du problème initial est équivalente à la résolution du système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial K}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial K}{\partial y} = 0 \\ \frac{\partial K}{\partial z} = 0 \\ G1(x, y, z) = 0 \\ G2(x, y, z) = 0 \end{array} \right.$$

où l'on remarquera que $G_i = \frac{\partial K}{\partial \lambda_i}$. Les triplets (x,y,z) qui sont solutions de ce système sont appelés points stationnaires. Pour déterminer si ce sont des minima ou des extrema, locaux ou globaux, il convient d'évaluer la fonction F en ces points.

7.2.2.2 Contraintes d'inégalité

Le problème consiste à trouver les triplets (x,y,z) tels que la fonction F soit extrémale et, simultanément, que les contraintes suivantes soient respectées :

$$\left\{ \begin{array}{l} G1(x, y, z) = 0 \\ G2(x, y, z) = 0 \\ H1(x, y, z) \leq 0 \\ H2(x, y, z) \leq 0 \end{array} \right.$$

Il faut prendre soin d'écrire les inégalités dans le sens indiqué (\leq). La méthode de Lagrange, généralisée par Kuhn et Tucker, consiste à construire la fonction K suivante :

$$K(x, y, z, \lambda_1, \lambda_2, \mu_1, \mu_2) = F + \lambda_1.G1 + \lambda_2.G2 + \mu_1.H1 + \mu_2.H2$$

Il est possible de montrer que toute solution au problème initial est solution du système d'équations suivant (et réciproquement) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial K}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial K}{\partial y} = 0 \\ \frac{\partial K}{\partial z} = 0 \\ G1(x, y, z) = 0 \\ G2(x, y, z) = 0 \\ \mu_1.H1(x, y, z) = 0 \\ \mu_2.H2(x, y, z) = 0 \\ H1(x, y, z) \leq 0 \\ H2(x, y, z) \leq 0 \\ \mu_1 \geq 0 \\ \mu_2 \geq 0 \end{array} \right.$$

7.3 Notations tensorielles

Nabla

$$\vec{\nabla} \equiv \begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{cases}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}$$

Divergence div :

$$\text{div} \vec{v} \equiv \vec{\nabla} \cdot \vec{v}$$

7.4 Intégrales

7.4.1 Théorème de Green-Ostrogradsky

Le **théorème de Green-Ostrogradsky** est également connu sous le nom de **théorème de Gauss**, **théorème de flux-divergence**³ ou encore **théorème de Green** car sa découverte fut faite indépendamment par ces chercheurs. Il permet de transformer une intégrale sur un volume Ω en une intégrale sur la surface $\partial\Omega$ de ce volume. Ce théorème s'applique pour un volume Ω absolument quelconque. Ce dernier peut être matériel ou imaginaire, fixe ou mobile. Pour une fonction f quelconque, scalaire, vectorielle ou tensorielle, il s'énonce de la manière suivante :

$$\iint_{\partial\Omega} (\vec{n} \cdot f) \cdot dA = \iiint_{\Omega} (\vec{\nabla} \cdot f) \cdot dV \quad (7.4)$$

où \vec{n} la normale unitaire dirigée vers l'extérieur. L'expression fait intervenir l'opérateur nabla $\vec{\nabla}$ introduit dans la section 7.3.

7.4.2 Théorème du gradient

Considérons une fonction scalaire f continue sur l'espace Ω de bord $\partial\Omega$. Le **théorème du gradient** stipule que :

$$\iint_{\partial\Omega} f \cdot \vec{n} \cdot dA = \iiint_{\Omega} \vec{\nabla} f \cdot dV \quad (7.5)$$

où \vec{n} est le vecteur unitaire normal au bord $\partial\Omega$ et orienté vers l'extérieur du domaine Ω . Cette règle

7.4.3 Règle de Leibniz

Considérons un volume géométrique quelconque $\Omega_{(t)}$ dont les frontières $\partial\Omega_{(t)}$ se déforment continûment⁴. Considérons une fonction $f(\vec{r}, t)$ quelconque des coordonnées de l'espace et du temps. Cette fonction peut être scalaire, vectorielle ou tensorielle. Le **règle de Leibniz** est un théorème de géométrie différentielle⁵ qui permet de calculer le taux de variation de l'intégrale de f sur le volume. Pour bien en saisir la généralité, il faut observer qu'il n'est pas fait référence au champ de vitesse du milieu continu. Elle s'énonce :

$$\frac{d}{dt} \iiint_{\Omega_{(t)}} f \cdot dV = \iiint_{\Omega_{(t)}} \frac{\partial f}{\partial t} \cdot dV + \iint_{\partial\Omega_{(t)}} f \cdot (\vec{w} \cdot \vec{n}) \cdot dA \quad (7.6)$$

où \vec{w} est la vitesse de déplacement de l'élément de surface dA et \vec{n} est la normale orientée vers l'extérieur à cet élément de surface. Cette convention d'orientation est typique en thermodynamique. En mécanique des fluides, on prend habituellement la convention inverse.

3. En anglais, on trouve également l'expression *divergence theorem*.

4. Un volume géométrique est un objet de la pensée. Sa position et son mouvement au cours du temps ne sont pas forcément liés au mouvement d'un volume de matière.

5. Cette présentation est largement inspirée du livre "Thermohydraulique des réacteurs" de Jean-Marc Delhaye (voir section ?? en page ??).

7.5 Equations cubiques

Une équation cubique est un polynôme de degré 3 à coefficients constants :

$$Z^3 + \alpha.Z^2 + \beta.Z + \gamma = 0$$

Pour obtenir les racines de cette équation, on calcule le discriminant Δ selon la formule :

$$\Delta \equiv \frac{n^2}{4} + \frac{m^3}{27} \text{ avec } \begin{cases} m \equiv \gamma - \frac{\beta^2}{3} \\ n \equiv \frac{2\beta^3}{27} - \beta\gamma + \delta \end{cases}$$

Si le discriminant est strictement positif, alors il existe une seule racine réelle :

$$Z = \frac{-\beta}{3} + \left(\frac{-n}{2} + \sqrt{\Delta}\right)^{1/3} + \left(\frac{-n}{2} - \sqrt{\Delta}\right)^{1/3}$$

Si le discriminant est strictement négatif, alors il existe trois racines réelles :

$$Z_k = \frac{-\beta}{3} + 2 \cdot \cos\left(\frac{t + 2k\pi}{3}\right) \cdot \sqrt{\frac{-m}{3}} \text{ avec } \cos t = \frac{-n}{2 \cdot \sqrt{\frac{-m^3}{27}}} \text{ et } k \in \{0, 1, 2\}$$

7.6 Changements de variables

Considérons un système où apparaissent les grandeurs $x_1, x_2, x_3, x_4, x_5, \dots$ et où deux d'entre elles sont indépendantes. Ce cas se rencontre dans la plupart des systèmes simples (par exemple $u = u(s, v)$).

Si les grandeurs indépendantes sont x_1 et x_2 , alors pour $i \notin \{1, 2\}$, on a $x_i = x_i(x_1, x_2)$. Si les grandeurs indépendantes sont x_3 et x_4 , alors pour $i \notin \{3, 4\}$, on a $x_i = x_i(x_3, x_4)$. Le changement de variables se fait en écrivant :

$$\begin{bmatrix} \left(\frac{\partial x_5}{\partial x_1}\right)_{x_2} \\ \left(\frac{\partial x_5}{\partial x_2}\right)_{x_1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial x_3}{\partial x_1}\right)_{x_2} & \left(\frac{\partial x_3}{\partial x_2}\right)_{x_1} \\ \left(\frac{\partial x_4}{\partial x_1}\right)_{x_2} & \left(\frac{\partial x_4}{\partial x_2}\right)_{x_1} \end{bmatrix}^t \cdot \begin{bmatrix} \left(\frac{\partial x_5}{\partial x_3}\right)_{x_4} \\ \left(\frac{\partial x_5}{\partial x_4}\right)_{x_3} \end{bmatrix}$$

soit

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial x_5}{\partial x_1}\right)_{x_2} = \left(\frac{\partial x_5}{\partial x_3}\right)_{x_4} \cdot \left(\frac{\partial x_3}{\partial x_1}\right)_{x_2} + \left(\frac{\partial x_5}{\partial x_4}\right)_{x_3} \cdot \left(\frac{\partial x_4}{\partial x_1}\right)_{x_2} \\ \left(\frac{\partial x_5}{\partial x_2}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial x_5}{\partial x_3}\right)_{x_4} \cdot \left(\frac{\partial x_3}{\partial x_2}\right)_{x_1} + \left(\frac{\partial x_5}{\partial x_4}\right)_{x_3} \cdot \left(\frac{\partial x_4}{\partial x_2}\right)_{x_1} \end{cases}$$

Trois grandeurs : considérons le cas particulier où $x_4 = x_2$ et $x_5 = x_1$. Il y a alors trois grandeurs (x_1, x_2, x_3) et le système précédent se simplifie en :

$$\begin{cases} 1 = \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_3}\right)_{x_2} \cdot \left(\frac{\partial x_3}{\partial x_1}\right)_{x_2} \\ 0 = \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_3}\right)_{x_2} \cdot \left(\frac{\partial x_3}{\partial x_2}\right)_{x_1} + \left(\frac{\partial x_1}{\partial x_2}\right)_{x_3} \end{cases}$$

La première relation est appelée **Relation d'inversion**. Autrement formulée, elle s'exprime par :

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{\dots} \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_{\dots} = 1} \quad (7.7)$$

La seconde relation est appelée **Relation cyclique**⁶. Autrement formulée, elle s'exprime par :

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z, \dots} \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_{x, \dots} \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_{y, \dots} = -1} \quad (7.8)$$

6. La relation *cyclique* est parfois appelée aussi relation *triangulaire*.

Quatre grandeurs : considérons le cas particulier où $x_3 = x_1$. Il y a alors quatre grandeurs (x_1, x_2, x_4, x_5) et le système précédent se simplifie en :

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial x_5}{\partial x_1}\right)_{x_2} = \left(\frac{\partial x_5}{\partial x_1}\right)_{x_4} + \left(\frac{\partial x_5}{\partial x_4}\right)_{x_1} \cdot \left(\frac{\partial x_4}{\partial x_1}\right)_{x_2} \\ \left(\frac{\partial x_5}{\partial x_2}\right)_{x_1} = \left(\frac{\partial x_5}{\partial x_4}\right)_{x_1} \cdot \left(\frac{\partial x_4}{\partial x_2}\right)_{x_1} \end{cases}$$

La première relation est appelée **Abacadabra**. Autrement formulée, elle s'exprime par :

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z,\dots} = \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_{z,\dots} \cdot \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_{z,\dots}} \quad (7.9)$$

La seconde relation est appelée **Tournicoti**. Autrement formulée, elle s'exprime par :

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{z,\dots} = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{t,\dots} + \left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)_{y,\dots} \cdot \left(\frac{\partial t}{\partial y}\right)_{z,\dots}} \quad (7.10)$$

7.7 Méthode des Jacobiens et table de Bridgman

Cette méthode, à ne pas confondre avec celle de la matrice Jacobienne vue ci-dessus, a été développée par Shaw⁷. Elle permet de simplifier l'expression des dérivées partielles de type $(\partial x/\partial y)_z$ pour $(x, y, z) \in A = \{p, T, V, S, U, H, G, F\}$. Il faut bien noter que cette méthode ne s'applique pas lorsqu'une des variables x, y, z est la quantité de matière N !! De manière générale, pour tout $(x, y, \alpha, \beta) \in A$, on définit le jacobien W par :

$$W(x, y, \alpha, \beta) \equiv \left(\frac{\partial x}{\partial \alpha}\right)_\beta \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial \beta}\right)_\alpha - \left(\frac{\partial x}{\partial \beta}\right)_\alpha \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial \alpha}\right)_\beta$$

Il est alors possible de montrer que, pour tout triplet $(x, y, z) \in A$ et pour tout doublet $(\alpha, \beta) \in A$:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{W(x, z, \alpha, \beta)}{W(y, z, \alpha, \beta)}$$

Bien souvent, la température et la pression sont les variables les plus faciles à mesurer. En prenant $(\alpha, \beta) = (T, p)$ et en notant $J(x, y) \equiv W(x, y, T, p)$, on arrive à l'égalité :

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{J(x, z)}{J(y, z)}} \quad (7.11)$$

Dans le tableau 7.3, on trouve les expressions données par P.W. Bridgman pour les principaux jacobiens en fonction de p, v, T, s et des coefficients thermodynamiques α, c_p et κ_T définis dans la section 2.4.1 en page 22. Si les données manquent, il faut se servir de la formule de composition suivante :

$$\boxed{J(x, y) = J(x, T) \cdot J(y, p) - J(x, p) \cdot J(y, T)} \quad (7.12)$$

Ce tableau s'utilise ainsi : $\left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_{S, N} = \frac{1}{N} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial h}\right)_{S, N} = \frac{1}{N} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial h}\right)_s = \frac{1}{N} \cdot \frac{J(p, s)}{J(h, s)} = \frac{1}{N} \cdot \frac{-c_p/T}{-v \cdot c_p/T} = \frac{1}{N} \cdot \frac{1}{v} = \frac{1}{V}$.

7. Shaw, *Phil. trans. Roy. Soc. A* (1935), **234**, 299.

[<i>p</i>]	$J(T, p) = -J(p, T) = 1$ $J(v, p) = -J(p, v) = \alpha.v$ $J(s, p) = -J(p, s) = c_p/T$ $J(u, p) = -J(p, u) = c_p - \alpha.p.v$ $J(h, p) = -J(p, h) = c_p$ $J(f, p) = -J(p, f) = -s - \alpha.p.v$ $J(g, p) = -J(p, g) = -s$
[<i>T</i>]	$J(v, T) = -J(T, v) = \kappa_T.v$ $J(s, T) = -J(T, s) = \alpha.v$ $J(u, T) = -J(T, u) = \alpha.T.v - \kappa_T.p.v$ $J(h, T) = -J(T, h) = -v + \alpha.T.v$ $J(f, T) = -J(T, f) = -\kappa_T.p.v$ $J(g, T) = -J(T, g) = -v$
[<i>V</i>]	$J(s, v) = -J(v, s) = \alpha^2.v^2 - \kappa_T.v.c_p/T$ $J(u, v) = -J(v, u) = T.\alpha^2.v^2 - \kappa_T.v.c_p$ $J(h, v) = -J(v, h) = T.\alpha^2.v^2 - \kappa_T.v.c_p - \alpha.v^2$ $J(f, v) = -J(v, f) = \kappa_T.v.s$ $J(g, v) = -J(v, g) = \kappa_T.v.s - \alpha.v^2$
[<i>S</i>]	$J(u, s) = -J(s, u) = \alpha^2.v^2.p - \kappa_T.v.c_p.p/T$ $J(h, s) = -J(s, h) = -v.c_p/T$ $J(f, s) = -J(s, f) = \alpha.v.s + \alpha^2.v^2.p - \kappa_T.v.c_p.p/T$ $J(g, s) = -J(s, g) = \alpha.v.s - v.c_p/T$

TABLE 7.3 – Table de Bridgman

Index

- Activité, 39, 107
 - Coefficient d', 39, 107
- Adiabatique (paroi), 11
- Affinité, 70
 - chimique, 111, 125
- Analogie
 - de l'étang, 85
 - des cordes vibrantes, 84
 - des cubes, 83
- Antoine (relation), 57
- Approximation de Clausius-Clapeyron, 56
- Avancement, 110, 124

- Bain chimique, 13
- Barrière de potentiel, 45
- Bilan d'une grandeur extensive
 - global, 10, 67
 - local, 68, 70
- Bridgman (table), 96

- Capacité calorifique molaire
 - à pression constante, 23
 - à volume constant, 23
- Chaleur, 78, 84, 85
 - de réaction, 113, 127
 - latente, 55
- Champs, 10
- Clapeyron
 - relation de, 55
- Clausius-Clapeyron (approximation), 56
- Clausius-Duhem (inégalité), 73
- Coefficient
 - adiabatique, 23
 - calorimétrique, 22, 80
 - cinétique, 72
 - d'augmentation de pression isochore, 22
 - de compressibilité adiabatique, 22
 - de compressibilité isotherme, 22
 - de dilatation isobare, 22
 - de fugacité, 33, 104
 - de réponse, 72
 - de transport, 72
 - Peltier, 138
 - Seebeck, 137
 - thermoélastique, 22
 - thermodynamique, 22, 28, 49
- Coefficient d'interaction, 41
- Conduction thermique, 137
- Conductivité
 - électrique, 136
 - thermique, 137
- Constituant, 13
- Construction de Maxwell, 61
- Contrainte, 11, 92
- Convention
 - de signe, 11
 - du thermodynamicien, 11
- Corps pur, 13
- Courant, 68
- Courbe
 - de coexistence, 46, 55
 - spinodale, 58
- Covolume, 144
- Curie (principe), 72

- Déplacement généralisé, 78
- Dérivée partielle, 90
 - réduction, 96
- Développement
 - de Redlich-Kister, 37
- Dalton
 - Loi de, 115, 168
- Dalton (loi de), 115, 168
- Densité
 - définition, 10
 - de courant, 68, 72
 - de source, 68
 - volumique, 127
- Densité volumique, 10
- Diagramme
 - de phase, 57
- Diathermique (paroi), 11
- Différentielle, 90
- Dilué (mélange, solution), 13, 41
- Discontinuité, 54
- dissipatif
 - processus, 67
- Divergence, 55, 94
- Duperray (relation), 57
- Dupré (relation), 56

- Effet
 - Joule, 136
 - Peltier, 138
 - Seebeck, 137
- Energie
 - conservation de, 83
 - totale, 77
- Energie libre (de Helmholtz), 26
- Enthalpie, 26
- Enthalpie libre (de Gibbs), 26
- Entropie, 15
 - production de, 69
- Environnement, 9
- Equation
 - cubique, 95
 - d'état, 21
 - d'état des gaz parfaits, 31
 - de continuité, 68
- Equilibre
 - local, 69
- Espèce chimique, 13
- Espace des configurations, 17
- Etat
 - stationnaire, 74
- Etat d'équilibre, 15
- Euler
 - identité de, 38, 90, 105
 - relation de, voir Forme intégrale
 - théorème de, 90
- Extremum, 92

- Facteur acentrique, 34
- Fluctuations, 45
- Fluide
 - de Van der Waals, 144
- Fluide de Van der Waals
 - idéal, 145
- Flux, 68
 - de chaleur, 70
- Fonction
 - concave, 49
 - convexe, 49
 - d'état, 11
 - de Massieu, 28
 - de Planck, 28
 - homogène, 90
- Force, 13
- Force généralisée, 78
- Forme intégrale
 - de l'énergie, 21
- Formulation de Gibbs
 - de l'énergie, 20
- Fourier (loi), 137
- Fraction molaire, 13

- Frontière, 9
- Fugacité, 104

- Générateur électrique, 13
- Gaz
 - parfait, 31, 142
- Gaz parfait
 - général, 142
 - multiconstituant, 152
 - simple, 143
- Gibbs
 - enthalpie libre de, 26
 - formulation de, 20
 - règle des phases, 166
 - théorème de, 152
- Gibbs-Duhem
 - relation de, 22
- Gibbs-Helmholtz
 - relations de, 28, 105, 151
- Grand potentiel, 26
- Grandeur
 - conjuguées, 21, 91
 - conservative, 10, 68
 - d'état, 11
 - de mélange, 36, 106
 - de mélangeage, 36
 - de transformation, 11
 - extensive, 10, 90
 - fondamentale, 15
 - homogène, 10, 15, 90
 - intensive, 10, 90
 - massique, 10
 - molaire, 10, 37, 105
 - molaire partielle, 38, 105, 116
 - volumique, 10

- Helmholtz (énergie libre), 26
- Homogène
 - fonction, 90
 - grandeur, 90
 - système, 13, 31

- Identité d'Euler, 38, 90, 105
- Inégalité de Clausius-Duhem, 73
- Instabilité, 46
- Interaction
 - Coefficient d', 41
- Irréversible
 - processus, 67
- Isolante (paroi), 11

- Jacobienne (matrice), 95
- Jacobiens (méthode), 96
- Joule
 - brassage, 82

- Deuxième loi de, 31, 82
- effet, 136
- Première loi de, 31, 81
- Joule Gay-Lussac (détente), 81
- Joule Kelvin (détente), 82
- Joule Thomson (détente), 82
- Kelvin (seconde relation), 138
- Lagrange (multiplicateurs), 92
- Latente (chaleur), 55
- Le Châtelier (principe), 50
- Le Châtelier-Braun (principe), 50
- Lee et Kesler, 123
- Legendre (transformation), 24, 26, 119
- Leibniz (règle de), 94
- Lewis-Randall (règle de), 40
- Liquide, 58
- Local
 - équilibre, 69
 - relation fondamentale, 69
- Loi
 - d'Ohm, 136
 - de Fourier, 137
 - de Joule (1ère), 31, 81
 - de Joule (2ème), 31, 82
 - de réponse, 71
 - de van't Hoff, 153
- Loi des états correspondants, 146
- Mélange, 13
 - dilué, 13, 41
 - idéal, 37, 40
 - réel, 37
- Métastabilité, 46
- Massieu (fonction), 28
- Matrice jacobienne, 95
- Maximum, 92
- Maxwell
 - construction de, 61
 - relations de, 91
- Mayer (relation), 23
- Minimum, 92
- Multiplicateurs de Lagrange, 92
- Nabla, 94
- Nernst (principe), 16
- Ohm (loi), 136
- Onsager (relations de réciprocité), 73
- Osmotique
 - pression, 153
- Paramètre
 - d'ordre 1, 19
 - d'ordre 2, 22
- Peltier
 - coefficient de, 138
 - effet, 138
- Phénomène
 - direct, 72
 - indirect, 72
- Phase, 13
 - uniforme, 13
- Planck (fonction), 28
- Point critique, 146
- Postulats, 15
- Potentiel
 - électrochimique, 135
 - chimique, 20
 - chimique total, 135
 - grand canonique, voir Grand potentiel
 - thermodynamique, 26, 28
- Pouvoir thermoélectrique, 137, 138
- Pression, 20
 - critique, 34
 - osmotique, 153
 - réduite, 34
- Pressostat, 13
- Principe
 - d'extremum, 17, 28
 - de Curie, 72
 - de Le Châtelier, 50
 - de Le Châtelier-Braun, 50
 - de Nernst, 16
- Processus
 - dissipatif, 67, 80
- Processus irréversible, 67
- Production d'entropie, 69, 70, 79
- Quasi-statique (transformation), 75
- Réservoir, 12, 28
- Règle
 - de Leibniz, 94
 - de Lewis-Randall, 40
 - de Van der Waals, 41
 - des leviers, 52
 - des moments, 52
 - des phases de Gibbs, 166
- Rankine (relation), 56
- Redlich-Kister (développement), 37
- Reech (relation), 23
- Relation
 - cyclique, 23, 95
 - d'Antoine, 57
 - d'Euler, voir Forme intégrale
 - d'inversion, 95
 - d'Onsager, 73

- de Clapeyron, 55
- de Clausius-Clapeyron, 56
- de Duperray, 57
- de Dupré, 56
- de Gibbs-Duhem en représentation Energie, 22
- de Gibbs-Helmholtz, 28, 151
- de Kelvin, 138
- de Maxwell, 91
- de Mayer, 23
- de Rankine, 56
- de Reech, 23
- fondamentale, 16
- fondamentale locale, 69
- fondamentale physique, 51, 58
- fondamentale sous-jacente, 51, 58
- triangulaire, 95
- Relations
 - de Gibbs-Helmholtz, 105
- Représentation, 16
 - alternative, 16, 24
 - de base, 16
 - Energie, 16
 - Entropie, 16
- Restrictive (paroi), 11
- Reynolds
 - Théorème de transport, 128
- Séparation de phase, 51
- Schwarz (théorème), 90
- Seebeck (coefficient), 137
- Seebeck (effet), 137
- Soluté, 13, 116
- Solution
 - définition, 13
 - solide, 13
- Solvant, 13, 116
- Source, 12
- Stabilité, 46
 - globale, 48
 - locale, 48
- Stationnaire, 46, 92
 - état, 74
 - système, 74
- Surface réglée, 52
- Système, 9
 - composite, 12
 - dissipatif, 73
 - fermé, 12
 - hétérogène, 13, 51
 - homogène, 13, 31, 51
 - isolé, 12
 - linéaire, 72
 - ouvert, 12
 - résistif, 71
 - simple, 12, 149
- Table (de Bridgman), 96
- Température
 - critique, 34
 - définition, 20
 - réduite, 34
- Terme
 - d'échange, 11, 67, 68
 - interne, 11, 67, 68
- Théorème
 - d'Euler, 90
 - de flux-divergence, 94
 - de Gauss, 94
 - de Gibbs, 152
 - de Green, 94
 - de Green-Ostrogradsky, 94
 - de Schwarz, 90
 - de transport de Reynolds, 128
 - du gradient, 94
 - du minimum de production d'entropie, 74
- Thermocouple, 137
- Thermostat, 13
- TPI, 67
- Transformation, 75
 - de Legendre, 24, 26, 119
 - finie, 75
 - infinitésimale, 75
 - irréversible, 76
 - isenthalpique, 82
 - isoénergétique, 81
 - quasi-statique, 75
 - réversible, 76
- Transition de phase
 - d'ordre 1, 45
- Travail, 78, 84, 85
- Van der Waals
 - fluide de, 57, 144
 - fluide idéal de, 145
 - règle de, 41
- Van Laar, 37
- Van't Hoff (loi), 153
- Vapeur, 58
- Variable, *voir* Grandeur
 - changement de, 95
 - d'état, 11
 - interne, 11
 - naturelle, 26
- Variance, 166
- Variation, 112, 125
- Vitesse d'une réaction chimique, 110, 124
- Volume
 - de matière, 128
 - géométrique, 127