
Thermodynamique classique

Ce polycopié correspond à un cours donné entre 2003 et 2008 au Magistère de Physique d'Orsay. Il reprend, avec quelques extensions, les principales notions de thermodynamique inscrites au programme de l'oral de l'Agrégation de Physique. Le découpage en chapitre est relié aux différentes leçons de l'Agrégation se rapportant à la thermodynamique. Les paragraphes indiqués par une astérisque (*) correspondent néanmoins à des développements qui ne sont pas au programme de l'Agrégation, du moins à l'oral.

Ce polycopié est divisé en trois parties. La première partie, du chapitre 1 au chapitre 4, pose les bases de la thermodynamique d'équilibre à travers les deux premiers principes. La deuxième partie, du chapitre 5 au chapitre 12, traite des conséquences de ces principes sur la thermodynamique d'équilibre. Enfin, la troisième partie aborde la thermodynamique hors d'équilibre et donne quelques exemples d'applications de la thermodynamique à d'autres domaines scientifiques.

Dans le texte, les noms propres en gras correspondent à des physiciens dont les principales contributions à la thermodynamique sont détaillées page 2 du préambule.

On utilisera partout l'indice 'I' pour caractériser l'état initial d'une transformation (T_I, V_I, \dots) et l'indice 'F' pour caractériser son état final (T_F, V_F, \dots).

Les principaux ouvrages ayant servis à la réalisation de ce polycopié sont donnés en bibliographie page 8 du préambule. Ceux marqués d'une astérisque (*) sont particulièrement recommandés pour une étude approfondie de la thermodynamique. Les ouvrages marqués (BU) sont disponibles à la bibliothèque de l'Université sous la référence indiquée.

Merci enfin à C. Bourge, J. Brosselard, C. Eguren, G. Gilbert, B. Mazoyer et B. Mouton du Laboratoire de l'Accélérateur Linéaire (Orsay) pour leur aide à la réalisation de ce polycopié.

Patrick Puzo

Le "who's who" de la thermodynamique

- Emile Hilaire **Amagat** (1841-1915), physicien français. Il propose la représentation graphique des cycles thermiques dans le diagramme $pV = f(p)$, appelée depuis *représentation d'Amagat*
- Thomas **Andrews** (1813-1885), physicien irlandais. Il introduit la notion d'isotherme critique et montre en 1869 la continuité des états liquide et vapeur en étudiant le CO₂
- Amedeo di Quaregna e Ceretto, comte d'**Avogadro** (1776-1856), chimiste et physicien italien. Il propose en 1819 d'utiliser le modèle moléculaire pour représenter les gaz
- Alphonse **Beau de Rochas** (1815-1893), ingénieur français. Il conçoit le principe du moteur à essence réalisé ultérieurement par **Otto**
- Daniel **Bernouilli** (1700-1782), médecin, physicien et mathématicien suisse. Il est l'auteur de la 1^{ère} théorie cinétique des gaz en 1727
- Marcellin **Berthelot** (1827-1907), chimiste et homme politique français. Il publie énormément (1800 articles), avec plus ou moins de bonheur selon les cas. Il est également connu pour avoir bloqué certaines idées novatrices, par exemple en refusant que **Duhem** ne soutienne sa thèse sur les potentiels thermodynamiques
- Claude **Berthollet** (1748-1822), chimiste français. Il apporte des contributions à toutes les branches de la chimie
- Joseph **Black** (1728-1799), professeur de médecine et de chimie à Glasgow. Entre 1757 et 1762, il découvre les notions de quantité de chaleur, de capacité thermique et travaille sur les changements d'état. Il découvre ensuite avec **Watt** les chaleurs spécifiques et les chaleurs latentes
- Ludwig **Boltzmann** (1844-1906), physicien autrichien. Il travaille avec **Stephan** sur le rayonnement. Il comprend en 1872 la portée très générale du *facteur de Boltzmann* et est considéré comme le créateur de la Physique Statistique, et notamment de l'interprétation de l'entropie en terme de désordre. Son suicide est généralement attribué à l'hostilité que ses idées rencontrent. Ses travaux sont réhabilités après sa mort, notamment grâce à **Planck**
- Robert **Boyle** (1627-1691), physicien et chimiste irlandais. Il énonce en 1663, indépendamment de **Mariotte**, une des premières lois sur les gaz (la loi de *Boyle - Mariotte*)
- Karl Ferdinand **Braun** (1850-1918), physicien allemand, prix Nobel de physique en 1909. Il démontre en 1887 le principe de stabilité énoncé quelques années plus tôt par **Le Chatelier**
- Robert **Brown** (1773-1858), botaniste écossais. Il observe pour la 1^{ère} fois le *mouvement brownien* en 1827

-
- Sadi **Carnot** (1796-1832), physicien français. Son ouvrage de 1824 *Réflexions sur la puissance du feu et sur les machines propres à développer cette puissance* contient le théorème sur l'efficacité des moteurs thermiques qui est considéré comme la première expression du 2^{ème} principe
 - Hendrik **Casimir** (1909-2000), physicien néerlandais. Il donne leur forme définitive aux relations d'**Onsager** en 1945 et prédit en 1946 l'effet qui porte désormais son nom, tout en travaillant dans les laboratoires de recherche de Philips
 - Jacques **Charles** (1746-1823), physicien français. Il étudie notamment les lois sur les gaz
 - Emile **Clapeyron** (1799-1864), physicien français. Son mémoire sur *La Force Motrice de la Chaleur* (1834) développe l'œuvre théorique de **Carnot**. Il propose la représentation graphique des cycles thermiques dans le diagramme $p = f(V)$, appelée depuis *diagramme de Clapeyron*. Il énonce en 1834 l'équation différentielle donnant la pente de la courbe d'équilibre d'un corps pur entre deux phases et introduit en 1843 la notion de transformation réversible, permettant d'écrire le principe de **Carnot** sous forme d'une égalité. Il énonce également la loi des gaz parfaits
 - Rudolf **Clausius** (1822-1888), physicien allemand. Il énonce en 1850 une des premières formulations du 2^{ème} principe et construit le mot *entropie*
 - Nicolas **Clément** (1779-1842), physicien français. Il développe en 1819 avec **Desormes** une méthode de mesure du rapport γ des capacités thermiques d'un gaz
 - Anders **Celsius** (1701-1744), astronome et physicien suédois. Il crée en 1742 l'échelle thermométrique centésimale
 - John **Dalton** (1766-1844), physicien et chimiste britannique. Il énonce en 1801 la loi d'addition des pressions partielles dans les mélanges gazeux et découvre en 1802 la loi de dilatation des gaz, en même temps que **Gay-Lussac**
 - John Frederic **Daniell** (1790-1845), physicien et chimiste britannique. Il invente en 1836 une pile à deux liquides qui porte son nom
 - Peter **Debye** (1884-1966), physicien et chimiste néerlandais, prix Nobel de chimie en 1936. Il propose en 1908 la méthode de la désaimantation adiabatique pour refroidir les corps à très basse température et montre en 1920 que l'induction dipolaire entre molécules génère une force de type Van der Waals
 - Charles Bernard **Desormes** (1777-1862), chimiste français. Il développe en 1819 avec **Clément** une méthode de mesure du rapport γ des capacités thermiques d'un gaz
 - Rudolf **Diesel** (1858-1913), ingénieur allemand. Il conçoit en 1893 et réalise en 1897 le moteur qui porte désormais son nom permettant d'utiliser les sous-produits lourds du pétrole
 - Pierre **Duhem** (1861-1916), physicien et philosophe français. Il développe avec **Gibbs** le concept de potentiel thermodynamique. Il doit publier sa thèse à compte d'auteur car ce travail est bloqué par **Berthelot**
 - Paul **Ehrenfest** (1890-1933), physicien autrichien. Il énonce la 1^{ère} classification des transitions de phase

-
- John **Ericsson** (1803-1889), ingénieur suédois. Il invente un cycle pour les moteurs à air destinés principalement à la propulsion navale (*cycles d'Ericsson*). Il conçoit le premier des *Monitors* en 1861
 - Daniel **Fahrenheit** (1686-1736), physicien allemand. Il définit en 1714 la première échelle de températures (*échelle Fahrenheit*) et montre l'intérêt de l'usage du mercure en thermométrie
 - Adolph Eugen **Fick** (1829-1901), physiologiste allemand. Il énonce en 1852 les deux lois fondamentales de la diffusion moléculaire qui portent désormais son nom
 - Joseph **Fourier** (1768-1830), mathématicien et physicien français. Alors qu'il est préfet de l'Isère, il remporte en 1812 le prix de l'Académie des Sciences pour son traitement mathématique de la diffusion thermique, à l'aide de séries trigonométriques
 - Louis-Joseph **Gay-Lussac**, (1778-1850), physicien et chimiste français. Il apporte de nombreuses contributions à la connaissance des lois sur les gaz
 - Josiah Williard **Gibbs**, (1839-1903), physicien et chimiste américain. Il travaille sur l'application de la thermodynamique à la chimie. Co-inventeur avec **Duhem** des potentiels thermodynamiques
 - Louis-Georges **Gouy** (1854-1926), physicien français. Il introduit la notion d'énergie utilisable par l'intermédiaire de la fonction F^*
 - Hermann von **Helmholtz** (1821-1894), physicien et physiologiste allemand. Il énonce en 1854 le *paradoxe de la mort thermique de l'Univers*, qui est longtemps considéré comme une réfutation du 2^{ème} principe. En étudiant les piles, il montre que leur force électromotrice mesure l'énergie libre de la réaction chimique qui s'y produit et donne l'équation reliant alors ΔU à ΔF
 - Gustave Adolphe **Hirn** (1815-1890), ingénieur français. Il travaille sur la détente des gaz et met au point en 1855 la méthode de la surchauffe dans les machines à vapeur
 - James Hopwood **Jeans** (1877-1946), astronome et physicien anglais. Il énonce avec **Rayleigh** la loi donnant la répartition énergétique du corps noir pour les grandes longueurs d'onde
 - James Prescott **Joule** (1818-1889), physicien anglais. Brasseur et expérimentateur de génie, il fait connaître les idées de **von Mayer** en caractérisant les conversions énergétiques thermoélectriques (*effet Joule*) et thermomécaniques (équivalent mécanique de la calorie). Il étudie également beaucoup la détente des gaz
 - Willem Hendrik **Keesom** (1876-1956), physicien néerlandais, collègue puis successeur de **Onnes** à la tête du laboratoire de Leyde. Il montre en 1921 que l'interaction dipôle-dipôle entre molécules polaires génère une force de type Van der Waals
 - Lev **Landau** (1908-1968), physicien soviétique, prix Nobel de physique en 1962. Il contribue notamment beaucoup à l'étude théorique des transitions de phase
 - Henry Louis **Le Chatelier** (1850-1936), chimiste français. Il est à l'origine des lois de déplacement des équilibres physico-chimiques
 - John Edward **Lennard-Jones** (1894-1954), chimiste anglais. Il introduit la notion d'orbitale moléculaire dans les liaisons chimiques

-
- Etienne **Lenoir** (1822-1900), ingénieur français. Il fait breveter en 1860 le premier moteur à deux temps à combustion interne
 - Fritz **London** (1900-1954), physicien germano-américain. Il montre en 1930 que l'interaction instantanée dipôle-dipôle entre molécules non polaires génère une force de type Van der Waals
 - Edme **Mariotte** (1620-1684), abbé et physicien français. Il donne en 1673, indépendamment de **Boyle**, une des premières lois sur les gaz (la loi de *Boyle - Mariotte*)
 - Julius Robert **von Mayer** (1814-1878), médecin physiologiste allemand. En étudiant la conservation de l'énergie sur les plantes et les animaux, il comprend vers 1845 que l'énergie se présente sous plusieurs formes (mécanique, chimique, ..) et énonce le 1^{er} principe
 - James Clerk **Maxwell** (1831-1879), physicien britannique. Il établit les principaux résultats de la théorie cinétique des gaz et énonce en 1871 le principe zéro pour assurer la cohérence du 2^{ème} principe
 - Johann August **Natterer** (1821-1900), médecin et physicien autrichien. Il étudie le point critique du CO₂ grâce à la méthode des tubes qui porte désormais son nom
 - Walther **Nernst** (1864-1941), physicien et chimiste allemand, prix Nobel de chimie en 1920. Il énonce le 3^{ème} principe en 1906 à la suite de problèmes rencontrés dans la synthèse de l'ammoniaque
 - Kamerlingh **Onnes** (1853-1926), physicien néerlandais, prix Nobel de physique en 1913. Il découvre la supraconductivité en 1911 en étudiant la résistivité du mercure à basse température et dirige le laboratoire des basses températures de Leyde
 - Lars **Onsager** (1911-1976), chimiste norvégien, prix Nobel de chimie en 1968. Sa théorie macroscopique d'un couplage linéaire entre phénomènes irréversibles, énoncée en 1931 et complétée ultérieurement par **Casimir**, est parfois appelée *4^{ème} principe de la thermodynamique*
 - Nikolaus **Otto** (1832-1891), ingénieur allemand. Il réalise le premier moteur à essence sur le principe énoncé par **Beau de Rochas**
 - Jean Charles **Peltier** (1785-1845), physicien français. Il découvre en 1834 l'effet thermique qui porte son nom accompagnant le passage d'un courant électrique à travers la jonction de deux métaux différents
 - Max **Planck** (1858-1947), physicien allemand, prix Nobel de physique en 1918. Il introduit en 1900 la constante qui porte son nom pour rendre compte du rayonnement du corps noir et donne sa forme définitive au 3^{ème} principe en 1911. Grand admirateur de **Boltzmann**, il fait connaître ses travaux après la mort de ce dernier. Il développe la thermodynamique relativiste dès 1907
 - Ilya **Prigogine** (1917-2003), chimiste belge, prix Nobel de chimie en 1977. Un des principaux membres de l'Ecole Thermodynamique de Bruxelles. Il s'illustre par de nombreuses contributions en thermodynamique hors d'équilibre
 - Edwards **Purcell** (1912 -), physicien américain, prix Nobel de physique en 1952 pour la découverte de la Résonance Magnétique Nucléaire

-
- William **Rankine** (1820-1872), ingénieur anglais. Il différentie les énergies potentielles et cinétiques en mécanique et fonde ainsi l'*énergétique*. Il participe également à l'amélioration de la machine à vapeur
 - Ferdinand **Reech** (1805-1884), ingénieur français. Il étudie le fonctionnement des machines à vapeur pour leur application à la propulsion navale
 - Claude **Shannon** (1916-2001), mathématicien américain. Il montre en 1937 que les circuits de commutation automatiques obéissent à l'algèbre de Boole. Il s'attache ensuite au développement de la théorie de l'information
 - Thomas **Seebeck** (1770-1831), physicien allemand. Il découvre en 1821 que l'on peut transformer de l'énergie thermique en énergie électrique (*effet Seebeck*)
 - Pierre **Simon**, marquis de **Laplace** (1749-1827), mathématicien et physicien français. Il établit les formules des transformations adiabatiques d'un gaz
 - Joseph **Stephan** (1835-1893), physicien autrichien. Il montre en 1879 que la puissance rayonnée par un corps noir est proportionnelle à la puissance quatre de sa température. Boltzmann interprète cette loi en 1884 à partir de considérations thermodynamiques
 - Robert **Stirling** (1790-1878), ingénieur écossais. Il conçoit entre 1816 et 1818 le moteur qui porte désormais son nom
 - John William **Strutt** (1842-1919), physicien anglais (plus connu sous son titre de Lord **Rayleigh**), prix Nobel de physique en 1904 pour la découverte de l'argon. Spécialiste des phénomènes ondulatoires, il exprime avec **Jeans** une loi donnant la répartition de l'énergie rayonnée par un corps noir pour les grandes longueurs d'onde
 - Benjamin **Thompson**, comte **Rumford** (1753-1814), physicien et chimiste américain, ministre de la Guerre de Bavière. Il énonce le premier en 1798 que la chaleur est une forme d'énergie
 - William **Thomson**, (1824-1907), physicien britannique. Anobli, il prend le nom de Lord **Kelvin** (du nom d'une rivière qui coule à Glasgow). Il formule le 2^{ème} principe à l'aide d'une machine cyclique monotherme
 - Johannes **van der Waals** (1837-1923), physicien néerlandais, prix Nobel de physique en 1910. Il propose en 1873 un modèle phénoménologique pour décrire le comportement des gaz réels
 - James **Watt** (1736-1819), physicien écossais. Il fait breveter en 1769 la première machine à vapeur
 - Wilhelm **Wien** (1864-1928), physicien allemand, prix Nobel de physique en 1911 pour ses travaux sur le rayonnement thermique. Il établit en 1893 la loi selon laquelle le rayonnement d'un corps noir est maximum pour une longueur d'onde inversement proportionnelle à sa température
 - Gustav **Zeuner** (1828-1907), physicien allemand. Il énonce en 1859 le 1^{er} principe pour les systèmes ouverts

p	Pression (Pa)	n	Nombre de moles du système
V	Volume (m^3)	N	Nombre de molécules du système
U	Energie interne (J)	T	Température absolue (T)
H	Enthalpie (J)	W	Travail échangé lors d'une transformation (J)
F	Energie libre (J)	Q	Chaleur échangée lors d'une transformation (J)
G	Enthalpie libre (J)	μ	Potentiel chimique (J)
S	Entropie (J/K)		

TABLE 1 – Liste des principales notations utilisées, ainsi que leurs unités

c	Vitesse de la lumière dans le vide	$2,9979 \cdot 10^8 \text{ m/s}$
ϵ_0	Permittivité du vide	$8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$
μ_0	Perméabilité du vide	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H/m}$
k_B	Constante de Boltzmann	$1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
h	Constante de Planck	$6,60 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$
\mathcal{N}_A	Nombre d'Avogadro	$6,022 \cdot 10^{23} \text{ particules/mole}$
$R = k_B \mathcal{N}_A$	Constante des gaz parfaits	$8,31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
m_e	Masse de l'électron	$9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
e	Charge élémentaire	$1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
$\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e$	Constante de Faraday	$96485,3 \text{ C/mole}$

TABLE 2 – Constantes et valeurs utiles

Air	29,0	Dioxyde de carbone (CO_2)	44,0
Argon (Ar)	39,9	Hydrogène (H_2)	2,0
Azote (N_2)	28,0	Oxygène (O_2)	32,0
Monoxyde de carbone (CO)	28,0	Vapeur d'eau (H_2O)	18,0

TABLE 3 – Masses molaires des principaux gaz exprimées en g/mole

Longueur	mètre	[L]	Température thermodynamique	kelvin	[K]
Masse	kilogramme	[M]	Intensité du courant électrique	ampère	[A]
Temps	seconde	[T]	Intensité lumineuse	candela	[C]

TABLE 4 – Table des unités du système international et symboles employés pour leurs dimensions

Bibliographie

- [1] Y. Rocard, *Thermodynamique*, Masson, Paris, 1952
Un classique
- [2] A. King, *Thermophysics*, Freeman, 1962
- [3] Y. Rocard, *Thermodynamique*, Masson, Paris, 1952
Le plus grand des classiques français. Un peu démodé néanmoins
- [4] J. Brochard, *Thermodynamique*, Masson, 1963 (BU - 536 BRO the)
- [5] R. Kern et A. Wesbrod, *Thermodynamique de base pour minéralogistes, pétrographes et géologues*, Masson, Paris, 1967 (BU - 536.7 KER the)
- [6] B. Dreyfus et A. Lacaze, *Cours de thermodynamique*, Dunod, 1971 (BU - 536 DRE cou)
- [7] F. Reif, *Cours de Physique de Berkeley, Physique Statistique (Vol 5)*, Armand Colin, Paris, 1972
- [8] F.W. Sears et G.L. Salinger, *Thermodynamics, the kinetic theory of gases and statistical mechanics*, Addison-Wesley, 1975
Attention à la convention utilisée qui fait que le 1^{er} principe se met sous la forme
$$\Delta U = Q - W$$
- [9] P. Chartier, M. Gross et K.S. Spiegler, *Applications de la thermodynamique du non -équilibre*, Hermann, Paris, 1975
- [10] R. Feynman, *Cours de Physique* (version française), InterEditions, Paris, 1977
- [11] C. Vassallo, *Electromagnétisme classique dans la matière*, Dunod, 1980 (BU - 537 VAS ele)
- [12] S. Faye, *Thermodynamique*, Magnard, 1981
- [13] H.B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatics*, J. Wiley, New York, 1985
- [14] L. Couture, C. Chahine et R. Zitoun, *Thermodynamique*, Dunod, 1989 (BU - 536.7 COU the)
- [15] I. Bazarov, *Thermodynamique*, Mir, 1989 (BU - 536.7 BAZ the)
Très théorique. Pour les fanatiques des jacobiens
- [16] D. Jou et J.E. Llebot, *Introduction to the thermodynamics of biological processes*, Prentice Hall, 1990

- [17] P. Papon et J. Leblond, *Thermodynamique des états de la matière*, Hermann, 1990 (BU - 536.1 PAP the)
- [18] E. Guyon, J.P. Hulin et L. Petit, *Hydrodynamique physique*, InterEditions, Paris, 1991 (Bibliothèque du Magistère)
- [19] L. Borel, *Thermodynamique et énergétique*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1991 (BU - 536.7 BOR the)

900 pages destinées aux ingénieurs en thermique. Attention toutefois aux expressions utilisées (transformations "adiabates", "isénerges", "isenthalpes"; transfert "énergie-chaleur"; ...) qui n'en facilitent pas la lecture. Néanmoins très complet avec de nombreux exemples
- [20] H. Guénoche et C. Sèdes, *Thermodynamique appliquée*, Masson, 1993 (BU - 536.7 GUE the)

Les calculs des machines thermiques y sont très détaillés
- [21] M. Dudeck, *Thermodynamique, les irréversibilités*, Eska, Paris, 1993 (BU - 536.7 DUD the)
- [22] P. Bonnet, *Cours de Thermodynamique*, Ellipses, Paris, 1993 (BU - 536.7 BON cou)
- [23] M. Hulin, N. Hulin et M. Veyssié, *Thermodynamique*, Dunod, 1994 (*) (BU - 536.7 HUL the)
- [24] P. Perrot, *Dictionnaire de Thermodynamique*, InterEditions, Paris, 1994 (BU - 536.7 PER dic)
- [25] B. Jancovici, *Thermodynamique et Physique Statistique*, Nathan Université, 1996
- [26] G. Parrou, *Cours de Physique Statistique*, Magistère de Physique d'Orsay, 1996
- [27] C. Coulon, S. Le Boiteux et P. Segonds, *Thermodynamique*, Dunod, Paris, 1997 (*) (BU - 536.7 COU the)

Propose une présentation de la thermodynamique classique basée sur les états d'équilibre et leur interprétation microscopique. Excellent dans une 2^{ème} approche. A éviter comme initiation à la thermodynamique
- [28] M. Zemansky and R. Dittman, *Heat and Thermodynamics*, 7^{ème} édition, McGraw Hill, New York, 1997
- [29] S. Olivier et H. Gié, *Thermodynamique, 1^{ère} et 2^{ème} année*, TEC & DOC, 1998 (BU - 536.7 OLI the)

Sans doute un des meilleurs ouvrages destinés aux classes préparatoires
- [30] C. Lhuillier et J. Rous, *Introduction à la thermodynamique*, 3^{ème} édition, Dunod, 1998
- [31] G. Parrou, *Option Thermodynamique*, Magistère de Physique d'Orsay, 1998
- [32] I. Prigogine et D. Kondepudi, *Thermodynamique, des moteurs thermiques aux structures dissipatives*, Odile Jacob, 1999 (*)

Excellent dans une approche ultérieure (niveau M1-M2). A éviter comme initiation à la thermodynamique
- [33] P. Richet, *Les bases physiques de la thermodynamique*, Belin, Paris, 2000 (*) (BU - 536.7 RIC bas)

Très complet. Niveau M1-M2.

- [34] J.P. Perez, *Thermodynamique*, 3^{ème} édition, Dunod, 2001 (*) (BU - 536.7 PER the)
Sans doute un des meilleurs ouvrages destinés aux classes préparatoires. Très complet
- [35] A.I. Etienne, *Thermodynamique approfondie*, Magistère de Physique d'Orsay, 2001
- [36] L. Bocquet, J.P. Faroux et J. Renault, *Toute la Thermodynamique, la Mécanique des fluides et les ondes mécaniques*, Dunod, 2002 (BU - 530 FAR tou)
Un des nombreux ouvrages destinés aux classes préparatoires
- [37] G. Gonczi, *Comprendre la thermodynamique*, Ellipses, Paris, 2005

Première partie

Annexes

Annexe A

Rappels mathématiques

Sommaire

A.1	Fonctions de plusieurs variables	3
A.2	Fonctions homogènes	5
A.3	Multiplicateurs de Lagrange	5
A.4	Transformations de Legendre	7
A.5	Jacobiens	8
A.6	Quelques relations vectorielles utiles	11
A.7	Quelques intégrales utiles	13
A.8	Systèmes de coordonnées	14

Cette annexe contient plusieurs rappels mathématiques qui seront utiles au fur et à mesure du déroulement du cours. Certaines parties nécessitent d'avoir déjà des bases de thermodynamique.

A.1 Fonctions de plusieurs variables

En général, les quantités que l'on cherche à représenter sous la forme d'une expression littérale dépendent de plusieurs variables inépendantes. Par exemple, le volume V d'un cylindre est une fonction de son rayon R et de sa hauteur h :

$$V = \pi R^2 h$$

A.1.1 Dérivées partielles

Pour mesurer l'effet de la variation d'une seule des variables sur la valeur de la fonction, on utilise la *dérivée partielle*. On l'obtient en dérivant la fonction par rapport à la variable considérée, en maintenant les autres variables constantes. Dans l'exemple précédent, on obtient :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial R} \right)_h = 2\pi Rh \quad \left(\frac{\partial V}{\partial h} \right)_R = \pi R^2$$

A.1.2 Relations pratiques

Soit une fonction $F(x, y, z)$ vérifiant $F(x, y, z) = 0$. On a alors :

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 1 \quad (\text{A.1})$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = - \frac{\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x}{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y} \quad \text{soit encore} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (\text{A.2})$$

En thermodynamique, on utilisera par exemple comme fonction F l'équation d'état donnant une relation entre les trois variables p , V et T . Cela permettra en utilisant les relations ci-dessus d'écrire des relations entre les dérivées partielles de ces trois paramètres.

A.1.3 Différentielles

Définition

On appelle *difféentielle* d'une fonction de deux variables $F(x, y)$, dérivable dans une partie de l'ensemble des réels, la forme linéaire :

$$dF = f'_x dx + f'_y dy$$

En physique, on utilise le fait que dF donne une valeur approchée à l'ordre 1 de la variation ΔF de F d'autant plus précise que dx et dy sont petits.

Formes différentielles

Soient $A(x, y)$ et $B(x, y)$ deux fonctions de deux variables indépendantes x et y . La quantité :

$$\delta C = A(x, y) dx + B(x, y) dy \quad (\text{A.3})$$

est une *forme différentielle de degré 1*. A priori, cette expression n'est pas la différentielle d'une fonction puisque A et B ne sont pas nécessairement des dérivées partielles, d'où la notation δC distincte de dC . En thermodynamique, la chaleur élémentaire δQ et le travail élémentaire δW sont des formes différentielles.

Différentielles (totales exactes)

Pour exprimer l'effet d'une modification de toutes les variables d'une fonction, on utilise la *différentielle totale*. Soit une fonction $F(x, y)$ de deux variables x et y . La différentielle totale dF écrit alors :

$$dF = A(x, y) dx + B(x, y) dy = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy$$

Si dF est une différentielle totale exacte, alors on a (*conditions de Schwarz*) :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y \quad \text{soit encore} \quad \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \quad (\text{A.4})$$

L'égalité des dérivées croisées donnée par (A.4) est une condition nécessaire et suffisante pour qu'une expression de la forme $A(x, y) dx + B(x, y) dy$ soit la différentielle (totale exacte) dF d'une fonction F (*théorème de Schwarz*) et est obtenue lorsque les dérivées seconde sont continues.

Cas des fonctions de trois variables indépendantes

On généralise ceci à toute fonction de plus de deux variables. Par exemple pour une fonction $F(x, y, z)$, on écrira la différentielle dF sous la forme :

$$dF = A(x, y, z) dx + B(x, y, z) dy + C(x, y, z) dz = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z} \right)_{x,y} dz$$

et on aura les trois relations :

$$\left(\frac{\partial C}{\partial y} \right)_{x,z} = \left(\frac{\partial B}{\partial z} \right)_{x,y} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial z} \right)_{x,y} = \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{y,z} \quad \left(\frac{\partial B}{\partial x} \right)_{y,z} = \left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)_{x,z} \quad (\text{A.5})$$

Exercice A.1 : Formes différentielles

Les formes différentielles suivantes sont-elles des différentielles totales ? Si c'est le cas, déterminer la fonction F :

$$\delta F = 2xy^3 dx + 3x^2y^2 dy \quad \text{et} \quad \delta F = 3xy^3 dx + 3x^2y^2 dy$$

A.2 Fonctions homogènes

Par définition, une fonction est *homogène de degré n* pour les variables $x, y, z \dots$ si elle vérifie :

$$f(\lambda x, \lambda y, \lambda z, \dots) = \lambda^n f(x, y, z, \dots) \quad (\text{A.6})$$

En dérivant cette relation par rapport à λ , on obtient :

$$\frac{\partial f(\lambda x, \lambda y, \lambda z, \dots)}{\partial(\lambda x)} \frac{\partial(\lambda x)}{\partial \lambda} + \frac{\partial f(\lambda x, \lambda y, \lambda z, \dots)}{\partial(\lambda y)} \frac{\partial(\lambda y)}{\partial \lambda} + \dots = n \lambda^{n-1} f(x, y, z, \dots)$$

En prenant $\lambda = 1$, on obtient finalement le *théorème d'Euler* :

$$x \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) + y \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) + z \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right) + \dots = n f(x, y, z, \dots) \quad (\text{A.7})$$

A.3 Multiplicateurs de Lagrange

On cherche à déterminer l'extremum d'une fonction $f(x_1, \dots, x_n)$ de plusieurs variables qui sont soumises à des équations les contraignant. En l'absence de contrainte, l'extremum serait donné par $df = 0$, c'est à dire :

$$df = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} \delta x_i = 0 \quad (\text{A.8})$$

où les δx_i sont des variations arbitraires de chacune des variables x_i . On en déduit que :

$$\forall i \in [1, \dots, n] \quad \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} = 0$$

pour que la forme différentielle df soit nulle.

Si au contraire les variables x_i sont liées entre elles par q relations (avec $q < n$) de la forme :

$$g_k(x_1, \dots, x_n) = cste \quad (\text{A.9})$$

avec k variant de 1 à q , les variations δx_i ne sont plus arbitraires mais sont soumises à des équations de contrainte qu'on obtient en dérivant (A.9) :

$$dg_k = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial g_k}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} \delta x_i = 0 \quad (\text{A.10})$$

On peut alors utiliser les q relations (A.10) pour exprimer q des δx_i en fonction des $n - q$ restant. Une méthode simple consiste à former l'expression :

$$df + \sum_{k=1}^q \lambda_k dg_k = \sum_{i=1}^n \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_{k=1}^q \lambda_k \left(\frac{\partial g_k}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} \right] \delta x_i \quad (\text{A.11})$$

où les q coefficients λ_k sont des coefficients arbitraires. D'après (A.8) et (A.10), cette expression doit être nulle pour toute valeur de λ_k . On choisit alors les λ_k de façon à annuler les q premiers coefficients de δx_i dans l'expression (A.11), c'est à dire que l'on a :

$$\forall i \in [1, \dots, q] \quad \frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_{k=1}^q \lambda_k \left(\frac{\partial g_k}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} = 0 \quad (\text{A.12})$$

qui permet d'attribuer aux λ_k les valeurs tirées de ce système de q équations à q inconnues. Ceci étant fait, la relation (A.11) se ramène à :

$$df + \sum_{k=1}^q \lambda_k dg_k = \sum_{i=q+1}^n \left[\frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_{k=1}^q \lambda_k \left(\frac{\partial g_k}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} \right] \delta x_i \quad (\text{A.13})$$

qui doit être identiquement nulle quelles que soient les valeurs données aux $n - q$ variations δx_i restantes. On peut supposer en particulier que l'on fait varier une seule variable x_i en laissant fixes toutes les autres. Pour que (A.13) reste nulle il faut que pour chacune des $n - q$ variations δx_i restantes, le coefficient multiplicatif de δx_i dans (A.13) soit nul. C'est à dire que :

$$\forall i \in [q+1, \dots, n] \quad \frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_{k=1}^q \lambda_k \left(\frac{\partial g_k}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} = 0 \quad (\text{A.14})$$

En rapprochant les q relations (A.12) des $n - q$ relations (A.14), on voit que l'on a :

$$\forall i \in [1, \dots, n] \quad \frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_{k=1}^q \lambda_k \left(\frac{\partial g_k}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} = 0 \quad (\text{A.15})$$

La fonction $f(x_1, \dots, x_n)$ est extrémale pour les valeurs des x_i qui satisfont ces n équations. Les coefficients λ_k sont appelés les *multiplicateurs de Lagrange*.

Exercice A.2 : Méthode des multiplicateurs de Lagrange

Quel est l'extremum de la fonction $f(x, y) = -12x - y^2 + 5$ dans laquelle les variables x et y sont reliées par l'équation de contrainte $y = 3x + 1$?

A.4 Transformations de Legendre

A.4.1 Définition

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

$$P = \frac{dY}{dX} \quad \text{et} \quad \Psi = Y - P X \quad (\text{A.16})$$

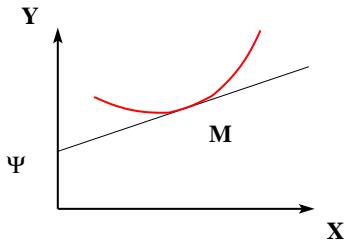


FIGURE A.1 – Une transformation de Legendre remplace chaque point M par sa pente P et son ordonnée à l'origine Ψ

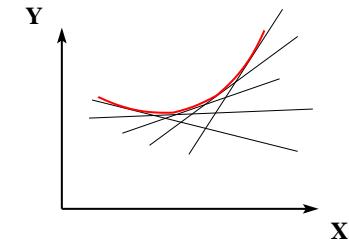


FIGURE A.2 – Une transformation de Legendre revient à remplacer une courbe par la famille de ses tangentes

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

$$d\Psi = dY - P dX - X dP = -X dP \quad (\text{A.17})$$

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

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

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

En dehors de la thermodynamique, les transformations de Legendre jouent un rôle important en physique¹.

1. Par exemple, en mécanique classique, l'hamiltonien (fonction de l'impulsion \vec{p}) se déduit du lagrangien (fonction de la vitesse \vec{v}) par une transformation de Legendre : les variables \vec{p} et \vec{v} sont des variables conjuguées.

A.4.2 Application à la thermodynamique

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

$$dU = T dS + Y dX$$

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

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

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

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

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

A.5 Jacobiens

A.5.1 Définition et propriétés

On considère n fonctions F_j ($1 \leq j \leq n$) de n variables indépendantes x_j , continues et admettant des dérivées partielles du premier ordre. Le déterminant

$$\frac{D(F_1, F_2, \dots, F_n)}{D(x_1, x_2, \dots, x_n)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial x_1} & \frac{\partial F_1}{\partial x_2} & \frac{\partial F_1}{\partial x_3} & \cdots & \frac{\partial F_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial F_2}{\partial x_1} & \frac{\partial F_2}{\partial x_2} & \frac{\partial F_2}{\partial x_3} & \cdots & \frac{\partial F_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \cdots & \vdots \\ \frac{\partial F_n}{\partial x_1} & \frac{\partial F_n}{\partial x_2} & \frac{\partial F_n}{\partial x_3} & \cdots & \frac{\partial F_n}{\partial x_n} \end{vmatrix}$$

est appelé *déterminant fonctionnel* ou *jacobien* des n fonctions F_j . Les dérivées partielles sont prises en supposant constantes toutes les autres variables. Il faut comprendre par exemple :

$$\frac{\partial F_1}{\partial x_1} \equiv \left(\frac{\partial F_1}{\partial x_1} \right)_{x_i \neq 1}$$

On peut montrer que le jacobien s'annule si deux fonctions F_i et F_j sont identiques et qu'il change de signe si l'on permute deux lignes ou deux colonnes.

Par exemple, pour deux fonctions f et g et deux variables x_1 et x_2 , on notera :

$$J(f, g) = \frac{D(f, g)}{D(x_1, x_2)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial x_1} & \frac{\partial f}{\partial x_2} \\ \frac{\partial g}{\partial x_1} & \frac{\partial g}{\partial x_2} \end{vmatrix}$$

On peut facilement montrer que l'on a alors :

$$\frac{D(f, g)}{D(x_1, x_2)} = - \frac{D(g, f)}{D(x_1, x_2)} = - \frac{D(f, g)}{D(x_2, x_1)} = \frac{D(g, f)}{D(x_2, x_1)} \quad (\text{A.18})$$

$$\frac{D(f, f)}{D(x_1, x_2)} = 0 \quad \text{soit également} \quad J(x_1, x_2) = 1 \quad (\text{A.19})$$

A.5.2 Jacobiens et dérivées partielles

Soient x , y et z des fonctions de deux variables indépendantes u et v . On peut ainsi écrire :

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial u} \right)_v du + \left(\frac{\partial x}{\partial v} \right)_u dv \quad dy = \left(\frac{\partial y}{\partial u} \right)_v du + \left(\frac{\partial y}{\partial v} \right)_u dv \quad (\text{A.20})$$

et

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial u} \right)_v du + \left(\frac{\partial z}{\partial v} \right)_u dv \quad (\text{A.21})$$

À z constant ($dz = 0$), l'équation (A.21) permet d'écrire que :

$$dv = - \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial u} \right)_v}{\left(\frac{\partial z}{\partial v} \right)_u} du$$

En substituant cette expression de dv dans l'expression de dx donnée par (A.20), on peut écrire que :

$$(dx)_z = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial u} \right)_v - \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial u} \right)_v \left(\frac{\partial x}{\partial v} \right)_u}{\left(\frac{\partial z}{\partial v} \right)_u} \right] du \quad \text{soit} \quad (dx)_z = \frac{J(x, z)}{\left(\frac{\partial z}{\partial v} \right)_u} du \quad (\text{A.22})$$

De la même façon, on peut écrire que :

$$(dy)_z = \frac{J(y, z)}{\left(\frac{\partial z}{\partial v} \right)_u} du \quad (\text{A.23})$$

En éliminant du entre (A.22) et (A.23), on obtient :

$$\left(\frac{dy}{dx} \right)_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = \frac{J(y, z)}{J(x, z)} \quad (\text{A.24})$$

c'est à dire qu'une dérivée partielle peut s'écrire comme le rapport de deux jacobiens.

A.5.3 Quelques relations fondamentales

On considère la forme différentielle $dz = Mdx + Ndy$ où x , y et z sont des fonctions des deux variables indépendantes u et v . On va montrer plusieurs relations importantes déduites de l'utilisation des jacobiens sur une forme différentielle.

1. On peut déduire du fait que dz est une forme différentielle que :

$$\left(\frac{\partial z}{\partial v} \right)_u = M \left(\frac{\partial x}{\partial v} \right)_u + N \left(\frac{\partial y}{\partial v} \right)_u$$

D'après (A.24) et (A.19), ceci peut s'écrire :

$$J(z, u) = MJ(x, u) + NJ(y, u) \quad (\text{A.25})$$

On montrerait de la même façon que :

$$J(z, v) = MJ(x, v) + NJ(y, v) \quad (\text{A.26})$$

2. On peut également déduire du fait que dz est une forme différentielle que :

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

En utilisant (A.24), ceci peut s'écrire :

$$\frac{J(M, x)}{J(y, x)} = \frac{J(N, y)}{J(x, y)}$$

soit encore d'après (A.18) :

$$J(M, x) = -J(N, y) \quad (\text{A.27})$$

3. On considère la forme différentielle :

$$dx_i = \left(\frac{\partial x_i}{\partial u} \right)_v du + \left(\frac{\partial x_i}{\partial v} \right)_u dv$$

Sachant que $J(u, v) = 1$, on peut écrire que à v constant :

$$(dx_i)_v = \left(\frac{\partial x_i}{\partial u} \right)_v du = J(x_i, v) du \quad (\text{A.28})$$

4. On déduit de (A.28) que :

$$v J(x_i, v) = v \left(\frac{\partial x_i}{\partial u} \right)_v = \left(\frac{\partial(v x_i)}{\partial u} \right)_v = J(v x_i, v) \quad (\text{A.29})$$

5. On peut enfin déduire du fait que dz est une forme différentielle que :

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy = \frac{J(z, y)}{J(x, y)} dx + \frac{J(z, x)}{J(y, x)} dy$$

En multipliant par $J(x, y)$ les deux membres de cette équation, on obtient :

$$J(x, y) dz + J(y, z) dx + J(z, x) dy = 0$$

En utilisant (A.28) pour exprimer dx, dy et dz , on montre finalement qu'à v constant, on a :

$$J(x, y) J(z, v) + J(y, z) J(x, v) + J(z, x) J(y, v) = 0 \quad (\text{A.30})$$

A.6 Quelques relations vectorielles utiles

A.6.1 Formes différentielles

En notant \vec{r} le rayon vecteur, on pourrait montrer que l'on a :

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{r}) = 3 \quad (\text{A.31})$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{r} = \vec{0} \quad (\text{A.32})$$

$$\vec{\nabla}(\vec{r}) = \frac{\vec{r}}{r} \quad (\text{A.33})$$

$$\vec{\nabla} \left(\frac{1}{r} \right) = -\frac{\vec{r}}{r^3} \quad (\text{A.34})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \left(\frac{\vec{r}}{r^3} \right) = -\Delta \left(\frac{1}{r} \right) = 0 \text{ si } r \neq 0 \quad (\text{A.35})$$

On note \vec{A} , \vec{B} et \vec{C} trois vecteurs quelconques et ϕ et ψ des fonctions scalaires arbitraires. On pourrait montrer les relations suivantes :

$$\vec{\nabla}(\phi\psi) = \phi \vec{\nabla}(\psi) + \psi \vec{\nabla}(\phi) \quad (\text{A.36})$$

$$\vec{\nabla}(\vec{A} \cdot \vec{B}) = \vec{A} \times (\vec{\nabla} \times \vec{B}) + \vec{B} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) + (\vec{A} \cdot \vec{\nabla}) \vec{B} + (\vec{B} \cdot \vec{\nabla}) \vec{A} \quad (\text{A.37})$$

$$\vec{\nabla} \cdot (\phi \vec{A}) = \phi \vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \vec{\nabla}(\phi) \quad (\text{A.38})$$

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{A} \times \vec{B}) = \vec{B} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{A}) - \vec{A} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{B}) \quad (\text{A.39})$$

$$\vec{\nabla} \times (\phi \vec{A}) = \phi \vec{\nabla} \times \vec{A} - \vec{A} \times \vec{\nabla}(\phi) \quad (\text{A.40})$$

$$\vec{\nabla} \times (\vec{A} \times \vec{B}) = \vec{A}(\vec{\nabla} \cdot \vec{B}) - \vec{B}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) + (\vec{B} \cdot \vec{\nabla}) \vec{A} - (\vec{A} \cdot \vec{\nabla}) \vec{B} \quad (\text{A.41})$$

$$\Delta(\phi\psi) = \phi \Delta\psi + \psi \Delta\phi + 2 \vec{\nabla}(\phi) \cdot \vec{\nabla}(\psi) \quad (\text{A.42})$$

$$\vec{A} \times (\vec{B} \times \vec{C}) = (\vec{A} \cdot \vec{C}) \vec{B} - (\vec{A} \cdot \vec{B}) \vec{C} \quad (\text{A.43})$$

Enfin, en combinant les opérateurs différentiels du 1^{er} ordre, on peut montrer que l'on a :

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{A}) = 0 \quad (\text{A.44})$$

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \phi) = \vec{0} \quad (\text{A.45})$$

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} \phi) = \nabla^2(\phi) = \Delta\phi \quad (\text{A.46})$$

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{A}) = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) - \Delta \vec{A} \quad (\text{A.47})$$

A.6.2 Interprétation physique des opérateurs différentiels

Interprétation physique du gradient

Pour donner une interprétation intuitive au gradient d'une fonction f , il faut se souvenir de la propriété fondamentale suivante :

$$df = \vec{\nabla}(f) \cdot d\overrightarrow{OM} \quad (\text{A.48})$$

qui vient directement de la définition du gradient. L'équation $f(x, y, z) = \lambda$, définit des *surfaces de niveau* pour chaque valeur de la constante λ . Pour tout déplacement $d\vec{OM}$ s'effectuant sur la surface $f(x, y, z) = \lambda$, la propriété fondamentale du gradient rapportée ci-dessus s'écrit $\vec{\nabla}(f) \cdot d\vec{OM} = 0$, ce qui montre que $\vec{\nabla}(f)$ est normal à tout déplacement $d\vec{OM}$ se faisant sur la surface $f(x, y, z) = \lambda$ au voisinage de M .

De plus, lorsqu'on passe d'une surface de niveau à une surface voisine correspondant à une valeur supérieure de f , la relation (A.48) montre que le $\vec{\nabla}(f)$ est dirigé suivant les valeurs croissantes de f .

En résumé, on retiendra que $\vec{\nabla}(f)$ est normal aux surfaces $f = Cste$ et dirigé vers les valeurs décroissantes de f .

Interprétation physique de la divergence

On considère un champ de vecteur \vec{a} , défini par $\vec{a} = \lambda \vec{r}$ où λ est une constante réelle. Les lignes de champ sont radiales. Suivant que λ est positif ou négatif, le champ diverge depuis l'origine O ou converge vers O (figure A.3). Comme de plus $a_x = \lambda x$, $a_y = \lambda y$ et $a_z = \lambda z$, on a $\vec{\nabla} \cdot \vec{a} = 3\lambda$, c'est à dire que $\vec{\nabla} \cdot \vec{a}$ a le signe de λ .

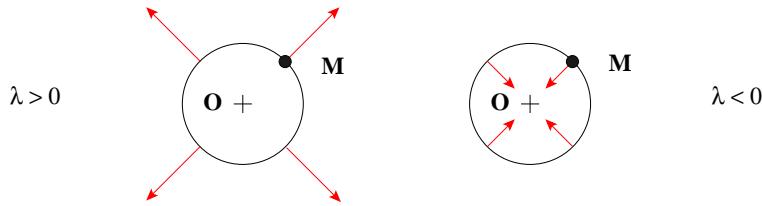


FIGURE A.3 – Interprétation physique de la divergence

En résumé, on retiendra que le signe de $\vec{\nabla} \cdot \vec{a}$ est lié au caractère convergent ou divergent des lignes du champ \vec{a} à partir de l'origine.

Interprétation physique du rotationnel

On peut montrer² que le rotationnel d'un champ de vecteurs est la limite du rapport :

$$\frac{\text{Intégrale curviligne autour du contour}}{\text{Aire du contour}}$$

lorsque le contour tend vers zéro.

Considérons par exemple un champ de vecteur vitesse dont le rotationnel est non nul. On peut alors représenter les vitesses de ce champ par les schémas de la figure A.4, auxquels on superpose une dérive d'ensemble.



FIGURE A.4 – Le rotationnel d'un champ de vecteur

2. Voir par exemple E. Purcell, *Électricité et magnétisme - Cours de Physique de Berkeley, volume 2* (version française), Armand Colin, Paris, 1973.

Interprétation physique du laplacien scalaire

On considère un champ scalaire $V(M)$ autour d'un point M (V est un champ scalaire quelconque qui n'est pas forcément le potentiel scalaire)³. On note $V(M_0)$ la valeur du champ en un point M_0 et ϵ le rayon d'une petite sphère centrée sur M_0 . On appelle *valeur moyenne* de V sur le domaine (S) la grandeur $\langle V \rangle$ telle que :

$$\langle V \rangle = \frac{1}{4\pi\epsilon^2} \iint_{(S)} V(M) dS$$

On peut montrer⁴ que :

$$\langle V \rangle = V(M_0) + \frac{\epsilon^2}{6} \Delta V(M_0) + O(\epsilon^2)$$

où le laplacien $\Delta V(M_0)$ est évalué en M_0 . Ce laplacien permet donc de comparer $V(M_0)$ à la valeur moyenne du champ au voisinage de M_0 . En particulier, si M_0 est un minimum local, on a nécessairement $\Delta V(M_0) > 0$. De même, si M_0 est un maximum local, on a nécessairement $\Delta V(M_0) < 0$.

A.7 Quelques intégrales utiles

On présente dans ce paragraphe quelques relations intégrales utilisées dans ce cours.

1.

$$I_p = \int_0^\infty x^p e^{-ax^2} dx \quad (\text{A.49})$$

On peut montrer que :

$$I_{2n} = \frac{1 \times 3 \times \dots \times (2n+1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad \text{et} \quad I_{2n+1} = \frac{n!}{2 a^{n+1}} \quad (\text{A.50})$$

En particulier, on obtient :

$$I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad I_1 = \frac{1}{2a} \quad I_2 = \frac{\sqrt{\pi}}{4} a^{-3/2} \quad I_3 = \frac{1}{2a^2} \quad I_4 = \frac{3\sqrt{\pi}}{8} a^{-5/2} \quad (\text{A.51})$$

2. La relation reliant le flux d'un champ de vecteurs \vec{A} à travers une surface fermée (S) à l'intégrale de sa divergence dans le volume (V) délimité par cette surface est connue sous le nom de *théorème d'Ostrogradsky*⁵ ou *théorème de la divergence* :

$$\oint_{(S)} \vec{A} \cdot \vec{n} dS = \iint_{(S)} \vec{A} \cdot d\vec{S} \equiv \iiint_{(V)} \vec{\nabla} \cdot \vec{A} dV \quad (\text{A.52})$$

La normale \vec{n} à la surface est orientée sortante du volume.

3. Cette interprétation du potentiel scalaire est due à Maxwell (*Traité d'électricité et de magnétisme*, Gauthier - Villars, Paris, 1885 (version française), § 26).

4. Voir par exemple J.P. Faroux et J. Renault, *Electromagnétisme 2 - Cours et exercices corrigés*, Dunod, Paris, 1998.

5. Vassilievitch Ostrogradski (1801 - 1861), mathématicien et physicien russe.

3. La relation reliant la circulation d'un champ de vecteurs \vec{A} le long d'une courbe fermée (C) au flux de son rotationnel à travers une surface ouverte quelconque (S) qui s'appuie sur (C) est connue sous le nom de *théorème de Stokes*⁶ :

$$\oint_{(C)} \vec{A} \cdot d\vec{l} \equiv \iint_{(S)} (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \cdot d\vec{S} \quad (\text{A.53})$$

En se souvenant des propriétés des opérateurs différentiels (A.44) à (A.47), les formules de changement de domaine d'intégration ci-dessus permettent de passer d'une formulation intégrale d'une loi à sa formulation locale, et vice versa (voir table A.1).

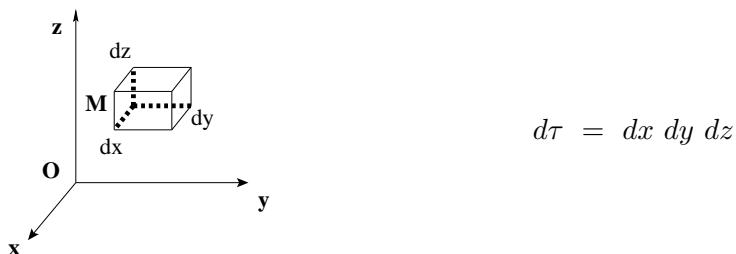
Propriété du champ	Formulation intégrale	Formulation différentielle en champ	Formulation différentielle en potentiel
Circulation conservative	$\int_{(C)} \vec{h} \cdot d\vec{r} = 0$ (C) fermée quelconque	$\vec{\nabla} \times \vec{h} = \vec{0}$	$\vec{h} = \vec{\nabla}(f)$
Flux conservatif	$\int_{(S)} \vec{g} \cdot d\vec{S} = 0$ (S) fermée quelconque	$\vec{\nabla} \cdot \vec{g} = 0$	$\vec{g} = \vec{\nabla} \times \vec{a}$

TABLE A.1 – Formulations mathématiques des principales propriétés des champs

A.8 Systèmes de coordonnées

On donne ici les expressions des opérateurs vectoriels dans les trois systèmes de coordonnées. Ces notations seront utilisées dans tout le polycopié.

A.8.1 Coordonnées cartésiennes (x, y, z)



– Divergence :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \quad (\text{A.54})$$

6. Sir George Gabriel Stokes (1819 - 1903), mathématicien et physicien irlandais.

– Gradient :

$$(\vec{\nabla} f)_x = \frac{\partial f}{\partial x} \quad (\vec{\nabla} f)_y = \frac{\partial f}{\partial y} \quad (\vec{\nabla} f)_z = \frac{\partial f}{\partial z} \quad (\text{A.55})$$

– Laplacien scalaire :

$$\Delta f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \quad (\text{A.56})$$

A.8.2 Coordonnées cylindriques (r, θ, z)



– Divergence :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r A_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial A_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \quad (\text{A.57})$$

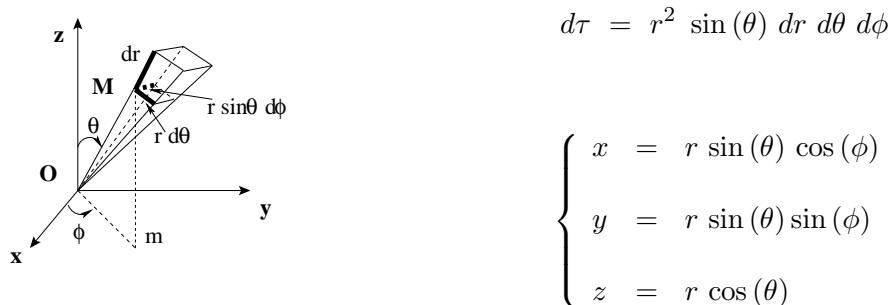
– Gradient :

$$(\vec{\nabla} f)_r = \frac{\partial f}{\partial r} \quad (\vec{\nabla} f)_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} \quad (\vec{\nabla} f)_z = \frac{\partial f}{\partial z} \quad (\text{A.58})$$

– Laplacien scalaire :

$$\Delta f = \frac{\partial^2 f}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} \quad (\text{A.59})$$

A.8.3 Coordonnées sphériques (r, θ, ϕ)



– Divergence :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 A_r) + \frac{1}{r \sin(\theta)} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} [\sin(\theta) A_\theta] \right] + \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial A_\phi}{\partial \phi} \quad (\text{A.60})$$

– Gradient :

$$(\vec{\nabla} f)_r = \frac{\partial f}{\partial r} \quad (\vec{\nabla} f)_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} \quad (\vec{\nabla} f)_\phi = \frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial f}{\partial \phi} \quad (\text{A.61})$$

– *Laplacien scalaire :*

$$\begin{aligned} \Delta f &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial f}{\partial r}) + \frac{1}{r \sin(\theta)} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{\sin(\theta)}{r} \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{1}{r \sin(\theta)} \frac{\partial f}{\partial \phi} \right) \right] \\ &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (rf) + \frac{1}{r^2 \sin(\theta)} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin(\theta) \frac{\partial f}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2(\theta)} \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \end{aligned} \quad (\text{A.62})$$

Annexe B

Thermodynamique et jacobiens

Sommaire

B.1 Utilisation des jacobiens	17
B.2 Tableau général des jacobiens	22
B.3 Exemples d'utilisation	23

Cette annexe, extrêmement théorique, montre comment faire de la thermodynamique, sans (presque) rien comprendre à la physique sous-jacente. Elle suppose connu le § A.5 correspondant aux rappels sur les jacobiens (on en utilise les mêmes notations) et doit être lue après avoir assimilé le cours jusqu'au chapitre 5.

B.1 Utilisation des jacobiens

B.1.1 Application à un système thermodynamique simple

On a vu que l'on pouvait exprimer l'énergie interne U en fonction de tout couple de grandeurs thermodynamiques α et β prises parmi p , T , V et S . Il y a donc $C_4^2 = 6$ possibilités d'exprimer U sous la forme :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \alpha} \right)_\beta d\alpha + \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_\alpha d\beta \quad (\text{B.1})$$

Comme d'après le § A.5, on peut exprimer une dérivée partielle comme le rapport de deux jacobiens, la relation (B.1) montre qu'il existe également six jacobiens $J(\alpha, \beta)$ possibles :

$$J(V, T) \quad J(p, V) \quad J(p, S) \quad J(p, T) \quad J(V, S) \quad J(T, S)$$

Puisque $dU = T dS - p dV$ est une différentielle, (A.27) implique que : $J(T, S) = J(p, V)$, c'est à dire que les six jacobiens ci-dessus se réduisent à cinq. De plus, en utilisant le même raisonnement que celui ayant amené la relation (A.30), on écrit que :

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

qui s'écrit encore à V constant :

$$(dS)_V = \frac{J(S, p)}{J(T, p)} (dT)_V + \frac{J(S, T)}{J(p, T)} (dp)_V$$

soit encore en multipliant par $J(T, p)$

$$J(T, p) J(S, V) = J(S, p) J(T, V) - J(S, T) J(p, V)$$

Il existe donc une relation entre les cinq jacobiens. Quatre d'entre eux sont donc seuls indépendants. En utilisant la notation suivante :

$$J(V, T) = J_1 \quad J(p, V) = J_2 \quad J(p, S) = J_3 \quad J(p, T) = J_4 \quad J(V, S) = J_5 \quad (\text{B.2})$$

pour les cinq jacobiens, la relation qui les lie s'écrit :

$$J_4 J_5 = J_1 J_3 + J_2^2 \quad (\text{B.3})$$

D'après (A.25) et (A.26), $dU = T dS - p dV$ est équivalente à :

$$J(U, X) = T J(S, X) - p J(V, X)$$

où la variable X est à prendre parmi V, p, T et S . On en déduit les quatre relations suivantes :

$$J(U, V) = T J(S, V) - p J(V, V) = -T J_5 \quad (\text{B.4})$$

$$J(U, p) = T J(S, p) - p J(V, p) = -T J_3 + p J_2 \quad (\text{B.5})$$

$$J(U, T) = T J(S, T) - p J(V, T) = -T J_2 - p J_1 \quad (\text{B.6})$$

$$J(U, S) = T J(S, S) - p J(V, S) = -p J_5 \quad (\text{B.7})$$

On peut en déduire le tableau à double entrée (B.1) donnant les valeurs de $J(\alpha, \beta)$ avec α et β égaux à p, V, T, S ou U .

y	p	V	T	S	U
x					
p	0	J_2	J_4	J_3	$T J_3 - p J_2$
V	$-J_2$	0	J_1	J_5	$T J_5$
T	$-J_4$	$-J_1$	0	J_2	$T J_2 + p J_1$
S	$-J_3$	$-J_5$	$-J_2$	0	$p J_5$
U	$-T J_3 + p J_2$	$-T J_5$	$-T J_2 - p J_1$	$-p J_5$	0

TABLE B.1 – Tableau à double entrée permettant de calculer rapidement les jacobiens $J(\alpha, \beta)$ avec α et β égaux à p, V, T, S ou U

B.1.2 Exemple : 1^{ère} loi de Joule

A titre d'exemple, montrons qu'un gaz parfait suit la 1^{ère} loi de Joule (son énergie interne ne dépend que de sa température). On a :

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

On cherche donc à montrer que $(\partial U / \partial V)_T = 0$. Dans une première étape, on exprimera $(\partial U / \partial V)_T$ à l'aide du tableau (B.1) :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{J(U, T)}{J(V, T)} = \frac{-T J_2 - p J_1}{J_1} = -T \frac{J_2}{J_1} - p$$

Dans une deuxième étape, on exprime J_2/J_1 en fonction des variables thermodynamiques du tableau (B.1). En utilisant la deuxième colonne, on voit que :

$$\frac{J_2}{J_1} = -\frac{J(p, V)}{J(T, V)} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Ainsi :

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

En utilisant la loi des gaz parfaits $pV = nRT$, on en déduit bien que $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$

B.1.3 Enthalpie

D'après (B.5), on a :

$$-T J_3 = J(U, p) - p J(p, V) = J(U, p) + p J(V, p) = J(U, p) + J(pV, p)$$

où la dernière égalité vient de (A.29). On peut encore écrire cette relation sous la forme :

$$-T J_3 = J(H, p)$$

d'après (A.25) et (A.26) si l'on pose $H = U + pV$. On voit apparaître la fonction enthalpie définie au § 3.2.2. On peut introduire cette nouvelle variable dans le tableau (B.1). La nouvelle ligne et la nouvelle colonne qui y apparaissent nécessitent le calcul de $J(H, p)$, $J(H, V)$, $J(H, T)$, $J(H, S)$ et $J(H, U)$.

Calcul de $J(H, V)$

Si $H = U + pV$, on peut écrire :

$$(dH)_V = (dU)_V + V (dp)_V$$

soit d'après (A.28) :

$$J(H, V) = J(U, V) + V J(p, V)$$

Le tableau (B.1) permet d'écrire que :

$$J(H, V) = -T J_5 + V J_2$$

Calcul de $J(H, T)$

On a de même :

$$(dH)_T = (dU)_T + p (dV)_T + V (dp)_T$$

soit d'après (A.28) :

$$J(H, T) = J(U, T) + p J(V, T) + V J(p, T)$$

Le tableau (B.1) permet d'écrire que :

$$J(H, T) = -T J_2 - p J_1 + p J_1 + V J_4 = -T J_2 + V J_4 \quad (\text{B.8})$$

Calcul de $J(H, S)$

On a de même :

$$(dH)_S = (dU)_S + p (dV)_S + V (dp)_S$$

soit d'après (A.28) :

$$J(H, S) = J(U, S) + p J(V, S) + V J(p, S)$$

Le tableau (B.1) permet d'écrire que :

$$J(H, S) = -p J_5 + p J_5 + V J_3 = V J_3$$

Calcul de $J(H, U)$

On a de même :

$$(dH)_U = (dU)_U + p (dV)_U + V (dp)_U$$

soit d'après (A.28) :

$$J(H, U) = J(U, U) + p J(V, U) + V J(p, U)$$

Le tableau (B.1) permet d'écrire que :

$$J(H, U) = p T J_5 + V T J_3 - V p J_2$$

B.1.4 Energie libre

D'après (B.6), on a :

$$-p J_1 = J(U, T) - T J(S, T) = J(U, T) - J(T S, T)$$

où la dernière égalité vient de (A.29). On peut encore écrire cette relation sous la forme :

$$-p J_1 = J(F, T)$$

d'après (A.25) et (A.26) si l'on pose $F = U - T S$. On retrouve l'énergie libre introduite au § 5.1.1. On peut comme précédemment introduire cette nouvelle variable dans le tableau (B.1). La nouvelle ligne et la nouvelle colonne qui y apparaissent nécessitent les calculs de $J(F, p)$, $J(F, V)$, $J(F, T)$, $J(F, S)$, $J(F, U)$ et $J(F, H)$.

Calcul de $J(F, p)$

$$(dF)_p = (dU)_p - T (dS)_p - S (dT)_p$$

soit d'après (A.28) :

$$J(F, p) = J(U, p) - T J(S, p) - S J(T, p) = p J_2 + S J_4$$

Calcul de $J(F, V)$

$$(dF)_V = (dU)_V - T (dS)_V - S (dT)_V$$

soit d'après (A.28) :

$$J(F, V) = J(U, V) - T J(S, V) - S J(T, V) = S J_1$$

Calcul de $J(F, S)$

$$(dF)_S = (dU)_S - T(dS)_S - S(dT)_S$$

soit d'après (A.28) :

$$J(F, S) = J(U, S) - TJ(S, S) - SJ(T, S) = -pJ_5 - SJ_2$$

Calcul de $J(F, U)$

$$(dF)_U = (dU)_U - T(dS)_U - S(dT)_U$$

soit d'après (A.28) :

$$J(F, U) = J(U, U) - TJ(S, U) - SJ(T, U) = -TpJ_5 - STJ_2 - SpJ_1$$

Calcul de $J(F, H)$

$$(dF)_H = (dU)_H - T(dS)_H - S(dT)_H$$

soit d'après (A.28) :

$$J(F, H) = J(U, H) - TJ(S, H) - SJ(T, H) = -pTJ_5 + VpJ_2 - STJ_2 + SVJ_4$$

B.1.5 Enthalpie libre

D'après (B.8), on a :

$$VJ_4 = J(H, T) + TJ_2 = J(H, T) + TJ(T, S) = J(H, T) - J(TS, T)$$

On peut encore écrire cette relation sous la forme :

$$VJ_4 = J(G, T)$$

d'après (A.25) et (A.26) si l'on pose $G = H - TS$. On retrouve l'enthalpie libre introduite au § 5.1.1. On peut comme précédemment introduire cette nouvelle variable dans le tableau (B.1). La nouvelle ligne et la nouvelle colonne qui y apparaissent nécessitent les calculs de $J(G, p)$, $J(G, V)$, $J(G, T)$, $J(G, S)$, $J(G, U)$, $J(G, H)$ et $J(G, F)$.

Calcul de $J(G, p)$

$$(dG)_p = (dH)_p - T(dS)_p - S(dT)_p$$

soit d'après (A.28) :

$$J(G, p) = J(H, p) - TJ(S, p) - SJ(T, p) = SJ_4$$

Calcul de $J(G, V)$

$$(dG)_V = (dH)_V - T(dS)_V - S(dT)_V$$

soit d'après (A.28) :

$$J(G, V) = J(H, V) - TJ(S, V) - SJ(T, V) = VJ_2 + SJ_1$$

Calcul de $J(G, S)$

$$(dG)_S = (dH)_S - T(dS)_S - S(dT)_S$$

soit d'après (A.28) :

$$J(G, S) = J(H, S) - TJ(S, S) - SJ(T, S) = VJ_3 - SJ_2$$

Calcul de $J(G, U)$

$$(dG)_U = (dH)_U - T(dS)_U - S(dT)_U$$

soit d'après (A.28) :

$$J(G, U) = J(H, U) - TJ(S, U) - SJ(T, U) = VTJ_3 - VpJ_2 - STJ_2 - SpJ_1$$

Calcul de $J(G, H)$

$$(dG)_H = (dH)_H - T(dS)_H - S(dT)_H$$

soit d'après (A.28) :

$$J(G, H) = J(H, H) - TJ(S, H) - SJ(T, H) = TVJ_3 - STJ_2 + SVJ_4$$

Calcul de $J(G, F)$

$$(dG)_F = (dH)_F - T(dS)_F - S(dT)_F$$

soit d'après (A.28) :

$$J(G, F) = J(H, F) - TJ(S, F) - SJ(T, F) = -VpJ_2 - SVJ_4 - SpJ_1$$

B.2 Tableau général des jacobiens

On a finalement construit un tableau à double entrée donnant les expressions des jacobiens $J(\alpha, \beta)$ pour tout couple de grandeurs pris parmi p, V, T, S, U, H, F ou G . Grâce au tableau (B.2), on peut effectuer rapidement le calcul de toute dérivée partielle de ces grandeurs en fonction des autres grandeurs thermodynamiques et de leurs dérivées. Tous ces jacobiens sont toujours reliés entre eux par la relation (B.3).

B.3 Exemples d'utilisation

B.3.1 Calcul de $(\partial H/\partial p)_T$

Sans les jacobiens

On a :

$$dH = T dS + V dp = C_p dT + (k + V) dV \quad \text{avec} \quad k = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

d'après la deuxième relation de Clapeyron (5.51). On en déduit :

$$dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

d'où finalement en utilisant également l'équation de Maxwell relative à l'enthalpie libre (5.76) :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad (\text{B.9})$$

Avec les jacobiens

Dans une 1^{ère} étape, on transforme la dérivée partielle en un rapport de deux jacobiens dont on relève l'expression dans le tableau (B.2) :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \frac{J(H, T)}{J(p, T)} = \frac{-T J_2 + V J_4}{J_4} = -T \frac{J_2}{J_4} + V$$

Dans une 2^{ème} étape, on exprime J_2/J_4 d'après les valeurs extraites du tableau (B.2). Si on prend J_2 et J_4 dans la 1^{ère} colonne, on obtient :

$$\frac{J_2}{J_4} = \frac{-J(V, p)}{-J(T, p)} = \left(\frac{JV}{JT} \right)_p \quad \text{d'où} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V$$

On retrouve bien (B.9). Si au contraire on prend J_2 et J_4 dans la 3^{ème} colonne, on obtient :

$$\frac{J_2}{J_4} = \frac{-J(S, T)}{J(p, T)} = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad \text{d'où} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V$$

On retrouve également (B.9).

B.3.2 Calcul de $(\partial T/\partial p)_S$

Pour calculer la variation de la température lors d'une compression adiabatique, on écrit que :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \frac{J(T, S)}{J(p, S)} = \frac{J(T, S)/J(p, T)}{J(p, S)/J(p, T)} = - \frac{(\partial S/\partial p)_T}{(\partial S/\partial T)_p} = - \frac{k/T}{C_p/T} = \frac{\alpha V T}{C_p}$$

d'après (5.41) et (5.51).

B.3.3 Relations de Maxwell

On peut retrouver avec les jacobiens les expressions des relations de Maxwell énoncées au § 5.5.3.
On utilise pour cela comme précédemment le tableau (B.2) :

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &= \frac{J(T, S)}{J(V, S)} = \frac{J2}{J5} = \frac{J(p, V)}{-J(S, V)} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \\
 \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S &= \frac{J(T, S)}{J(p, S)} = \frac{J2}{J3} = \frac{-J(V, p)}{-J(S, p)} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \\
 \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V &= \frac{J(p, V)}{J(T, V)} = - \frac{J2}{J1} = \frac{J(S, T)}{J(V, T)} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \\
 \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= \frac{J(V, p)}{J(T, p)} = \frac{-J2}{-J4} = \frac{J(S, T)}{-J(p, T)} = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T
 \end{aligned}$$

B.3. EXEMPLES D'UTILISATION

	p	V	T	S	U	H	F	G
x								
y								
p	0	J_2	J_4	J_3	$TJ_3 - pJ_2$	TJ_3	$-pJ_2 - SJ_4$	$-SJ_4$
V	$-J_2$	0	J_1	J_5	TJ_5	$TJ_5 - VJ_2$	$-SJ_1$	$-VJ_2 - SJ_1$
T	$-J_4$	$-J_1$	0	J_2	$TJ_2 + pJ_1$	$TJ_2 - VJ_4$	pJ_1	$-VJ_4$
S	$-J_3$	$-J_5$	$-J_2$	0	pJ_5	$-VJ_3$	$pJ_5 + SJ_2$	$-VJ_3 + SJ_2$
U	$-TJ_3 + pJ_2$	$-TJ_5$	$-TJ_2 - pJ_1$	$-pJ_5$	0	$-pTJ_5 - VTJ_3$ $+VpJ_2$	$TpJ_5 + STJ_2$ $-SpJ_1$	$-VTJ_3 + VpJ_2$ $STJ_2 + SpJ_1$
H	$-TJ_3$	$-TJ_5 + VJ_2$	$-TJ_2 + VJ_4$	VJ_3	$pTJ_5 + VTJ_3$ $-VpJ_2$	0	$pTJ_5 - VpJ_2$ $STJ_2 - SVJ_4$	$-TVJ_3 + STJ_2$ $-SVJ_4$
F	$pJ_2 + SJ_4$	SJ_1	$-pJ_1$	$-pJ_5 - SJ_2$	$-TpJ_5 - STJ_2$ $-SpJ_1$	$-pTJ_5 + VpJ_2$ $-STJ_2 + SVJ_4$	0	$VpJ_2 + SVJ_4$ $+SpJ_1$
G	SJ_4	$VJ_2 + SJ_1$	VJ_4	$VJ_3 - SJ_2$	$VTJ_3 - VpJ_2$ $-STJ_2 - SpJ_1$	$TVJ_3 - STJ_2$ $+SVJ_4$	$-VpJ_2 - SVJ_4$ $-SpJ_1$	0

Deuxième partie

Thermodynamique d'équilibre : les deux premiers principes

Chapitre 1

Description des systèmes thermodynamiques

Sommaire

1.1	Hypothèses fondamentales de la thermodynamique	27
1.2	Grandeurs thermodynamiques	29
1.3	Equilibre et thermodynamique - Equation d'état	31
1.4	Transformations en thermodynamique	34
1.5	Diverses formes de transfert d'énergie	36

Ce chapitre pose les bases de la thermodynamique en détaillant les diverses transformations rencontrées et se termine par une discussion sur le travail et la chaleur.

1.1 Hypothèses fondamentales de la thermodynamique

1.1.1 Les systèmes thermodynamiques

Le système étudié est un ensemble séparé (physiquement ou par la pensée) du milieu extérieur, appelé *reste de l'Univers*. Par exemple, on considérera un gaz contenu dans un récipient fermé. Il faudra alors préciser si le récipient fait partie du système ou du milieu extérieur. La séparation entre le système et le milieu extérieur est parfois appelée *frontière*.

Ce système peut a priori échanger avec le milieu extérieur de la matière et/ou de l'énergie. On classe donc les systèmes en plusieurs catégories en fonction des types d'échange qu'ils ont avec le milieu extérieur :

- les systèmes *isolés* sont les systèmes qui ne peuvent rien échanger (ni matière ni énergie)
- les systèmes *fermés* sont les systèmes qui ne peuvent échanger que de l'énergie (et pas de matière)
- les systèmes *ouverts* sont les systèmes qui ne sont ni isolés, ni fermés
- les systèmes *mécaniquement isolés* sont les systèmes qui ne peuvent échanger de matière ni d'énergie mécanique
- les systèmes *thermiquement isolés* ou *calorifugés* sont les systèmes qui ne peuvent échanger de matière ni d'énergie thermique

Les parois permettant de séparer ces divers systèmes de leur milieu extérieur peuvent être classées en plusieurs catégories :

- les parois *perméables* permettent des échanges de matière donc d'énergie
- les parois *imperméables* empêchent tout échange de matière, mais permettent des échanges d'énergie
- les parois *semi-imperméables* sont perméables pour certaines matières et imperméables pour les autres. Elles jouent le rôle de filtres¹
- les parois *rigides* ou *indéformables* empêchent les échanges d'énergie mécanique
- les parois *mobiles* ou *déformables* permettent les échanges d'énergie mécanique
- les parois *adiabatiques* empêchent tout échange de chaleur
- les parois *diathermes* permettent les échanges de chaleur jusqu'à ce que les températures s'équilibrent de part et d'autre de la paroi

1.1.2 Les niveaux d'observation

Le niveau moléculaire ou microscopique

On peut considérer un système matériel comme un ensemble de particules en interaction (atomes, ions ou molécules). Il est impossible de prévoir l'évolution de chacun de ses constituants par application des lois de la mécanique : leur trop grand nombre rend le système d'équations différentielles à résoudre insoluble, et de toute façon on connaît mal les interactions des diverses particules entre elles. De plus, l'étude mathématique de ces solutions montre qu'elles sont de nature chaotique. Par exemple, deux boules de billard lancées du même point dans la même direction mais avec des vitesses légèrement différentes auront après quelques rebonds des trajectoires sans aucune corrélation entre elles.

Le niveau thermodynamique ou macroscopique

Il est donc impossible et a fortiori inutile de chercher à connaître l'équation du mouvement de chacun des constituants d'un système macroscopique. Une étude de quelques paramètres moyens est suffisante. Le lien entre les grandeurs thermodynamiques moyennes telles que la température, la pression, la masse volumique, ... (définies à l'échelle macroscopique) et les grandeurs mécaniques (définies à l'échelle moléculaire) est de nature statistique.

Le niveau mésoscopique

Dans les conditions atmosphériques usuelles, un cube de gaz d'arête $1 \mu\text{m}$ contient environ $3 \cdot 10^7$ molécules. Un tel volume est petit devant nos instruments de mesure, mais contient assez de molécules pour que les grandeurs thermodynamiques soient suffisamment moyennées pour avoir un sens. Ce niveau intermédiaire entre le niveau microscopique et le niveau macroscopique est appelé *niveau mésoscopique*.

Par exemple, dans le calcul de la masse volumique $\rho = dm/d\tau$, si $d\tau$ était un volume microscopique, ρ serait discontinue : très grande au niveau des noyaux et nulle entre deux noyaux. De plus, deux mesures successives fourniraient des résultats différents car les molécules se déplacent. Inversement, si $d\tau$ était macroscopique, ρ serait bien continue, mais ne tiendrait pas compte des variations lentes de densité. Il faut donc que $d\tau$ soit suffisamment grand pour que deux mesures consécutives fournissent le même résultat, mais suffisamment petit pour être sensible aux variations de densités

1. On peut citer par exemple le palladium chauffé qui est perméable à l'hydrogène et imperméable à tous les autres gaz. D'autres exemples avec des flux beaucoup plus faibles sont le platine chauffé pour l'hydrogène, l'argent chauffé pour l'oxygène et certains verres à basse température pour l'hélium.

accessibles par les appareils de mesure. Les éléments de volume utilisés en thermodynamique dans les expressions différentielles sont donc en général pris à l'échelle mésoscopique².

1.1.3 Fluctuations

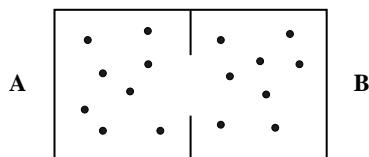


FIGURE 1.1 – Chaque molécule occupe le compartiment *A* ou le compartiment *B* avec la même probabilité

On considère N molécules qui se répartissent dans deux récipients de même volume communiquant entre eux (figure ci-contre). Chaque molécule a la même probabilité de se trouver dans chacun des deux compartiments. Pour N suffisamment grand, le nombre n^* de molécules présentes à un instant donné dans un des compartiments est voisin de $N/2$ avec une fluctuation de l'ordre de \sqrt{N} due au chaos moléculaire. La valeur significative est le *taux de fluctuation*, c'est à dire $\sqrt{N}/N = 1/\sqrt{N}$.

Si les deux compartiments ont un volume de 1ℓ et que le gaz est dans les *conditions normales* de température et de pression (§ 2.2.5), on a $\langle n^* \rangle \approx 3,0 \cdot 10^{23}$ et $1/\sqrt{N} \approx 2,0 \cdot 10^{-12}$: les fluctuations sont donc négligeables (et non mesurables).

Les lois de la thermodynamique permettent de déterminer la valeur la plus probable de grandeurs macroscopiques pour un système composé d'un grand nombre d'éléments pour lequel les fluctuations sont négligeables.

Dans l'exemple de la figure 1.1, si $\langle n^* \rangle \approx 3,0 \cdot 10^{23}$, le taux de fluctuation est inaccessible à l'expérience et la description thermodynamique sera correcte. Par contre, si $\langle n^* \rangle = 100$, le système est trop petit pour être convenablement décrit par la thermodynamique.

1.2 Grandeurs thermodynamiques

1.2.1 Variables intensives - extensives

L'état d'un système est défini par l'ensemble de ses caractéristiques à l'échelle macroscopique. Ces grandeurs caractéristiques de l'état thermodynamique d'un système sont liées par une relation appelée *équation d'état du système*. Elles se répartissent en deux catégories :

- les grandeurs *extensives* sont relatives au système entier et additives lors de la réunion de deux systèmes. La masse, le volume, la quantité de matière et la quantité de mouvement sont des grandeurs extensives
- les grandeurs *intensives*, définies en un point, sont indépendantes de la quantité de matière. La masse volumique, la température, la pression et le potentiel chimique sont des grandeurs intensives. Les grandeurs intensives sont très importantes pour définir les *équilibres*

On peut noter que le rapport de deux variables extensives est une variable intensive. On définit ainsi, avec des notations évidentes, la *masse volumique* $\mu = dm/d\tau$, le *volume massique* $v = d\tau/dm$, l'*énergie interne massique* $u = dU/d\tau$, ... On peut également remarquer qu'on a :

$$\text{Pression} = \frac{\text{Energie}}{\text{Volume}} \quad \text{et} \quad \text{Température} = \frac{\text{Energie}}{\text{Entropie}}$$

2. La situation est différente en électromagnétisme où on doit utiliser des valeurs moyennées : le champ à la surface d'une sphère de rayon 100 \AA contenant une unique charge élémentaire en son centre vaut $1,5 \cdot 10^7 \text{ V/m}$. C'est à dire que l'existence d'une charge en plus ou en moins dans un petit volume modifie considérablement le champ électrique. On doit alors utiliser des grandeurs nivélées sur des dimensions de 100 à 1000 \AA .

Exercice 1.1 : Paramètres intensifs / extensifs

1. On considère l'équation d'état de van der Waals pour une mole de gaz :

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

Les coefficients a et b sont-ils intensifs ? extensifs ? Que devient cette équation pour n moles ?

2. Mêmes questions pour l'équation de Benedict - Webb - Rubin :

$$P = \frac{RT}{V} + \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}\right) \frac{1}{V^2} + (b RT - a) \frac{1}{V^3} + \frac{a\alpha}{V^6} + \frac{C}{T^2 V^3} \left(1 + \frac{\gamma}{V^2}\right) e^{-\gamma/V^2}$$

en considérant ses huit coefficients ($A_0, B_0, C_0, a, b, \alpha, \gamma$ et C)

1.2.2 Bilan d'une variable extensive

On considère la variation ΔX d'une grandeur extensive entre deux instants t_1 et t_2 . Cette variation a deux origines :

- **Les échanges avec le milieu extérieur** : on notera X^r la quantité algébrique reçue par le système, avec la convention usuelle :
 - $X^r > 0 \iff$ la grandeur est reçue par le système
 - $X^r < 0 \iff$ la grandeur est cédée par le système
- **La production par le système** : on notera X^p la quantité algébrique produite par le système
On appellera *équation bilan* la relation :

$$\Delta X = X^r + X^p$$

dont la différentielle sera notée :

$$dX = \delta X^r + \delta X^p$$

Remarque 1 : La notation dX rappelle que dX est la différentielle de la fonction X , alors que δX^r et δX^p ne sont généralement que des formes différentielles (§ A.1.3).

Remarque 2 : La notion de bilan d'une variable intensive n'a pas de sens !

1.2.3 Coefficients thermoélastiques

Lorsque l'on veut accéder expérimentalement à l'équation d'état d'un corps, on fixe un de ses paramètres d'état et on étudie les variations d'un autre en fonction d'un troisième. Ceci permet de déduire les *coefficients thermoélastiques* définis comme suit :

- Coefficient de *dilatation isobare* :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.1)$$

En remplaçant la dérivée partielle par le taux d'accroissement $\delta V/\delta T$, le coefficient α permet de calculer la variation relative de volume $\delta V/V = \alpha \delta T$ sous l'effet d'une petite variation de température δT (à pression constante)

- Coefficient de *dilatation isochore* :

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (1.2)$$

En remplaçant la dérivée partielle par le taux d'accroissement $\delta p/\delta T$, le coefficient β permet de calculer la variation relative de pression $\delta p/p = \beta \delta T$ sous l'effet d'une petite variation de température δT (à volume constant)

- Coefficient de *compressibilité isotherme* :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.3)$$

En remplaçant la dérivée partielle par le taux d'accroissement $\delta V/\delta p$, le coefficient χ_T permet de calculer la variation relative de volume $\delta V/V = -\chi_T \delta p$ sous l'effet d'une petite variation de pression δp (à température constante)

Il est évident que ces coefficients sont des variables intensives. La relation (A.2) permet de les relier entre eux en écrivant :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1 \quad \text{d'où on déduit} \quad \alpha = p \beta \chi_T \quad (1.4)$$

1.3 Equilibre et thermodynamique - Equation d'état

1.3.1 Conditions de stabilité d'un équilibre

Il existe différentes qualités d'équilibre, décrites de manière schématique par une analogie mécanique sur la figure 1.2. Un équilibre mécanique peut être *instable*, *stable*, *métastable*, *indifférent* ou *bloqué*. Les mêmes qualificatifs s'appliquent aux équilibres en thermodynamique.

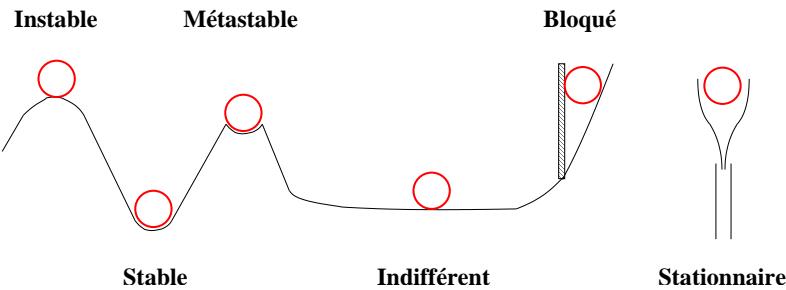


FIGURE 1.2 – Les divers types d'équilibre illustrés par une analogie mécanique (figure reprise de [19, page 85])

En particulier, un état sera dit *stationnaire* si les paramètres macroscopiques qui le définissent restent constants au cours du temps.

1.3.2 Equilibre thermodynamique

On montre en Physique Statistique que quelles que soient les conditions initiales, un système constitué d'un grand nombre de molécules isolées du monde extérieur tend vers un état d'équilibre. Les répartitions des positions et des vitesses des molécules fluctuent, mais les grandeurs statistiques définies à l'échelle mésoscopique (telles que la vitesse moyenne d'agitation ou la densité volumique) évoluent pour prendre la même valeur en tout point. Lorsque cette uniformisation est réalisée, le système est dit en *équilibre thermodynamique interne*.

Toute valeur moyenne, comme par exemple la vitesse moyenne d'agitation moléculaire, peut être définie de deux façons différentes :

- comme la moyenne de la vitesse d'une molécule particulière de l'échantillon sur une longue durée
- comme la moyenne des vitesses de toutes les molécules de l'échantillon à un instant donné

Lorsque le système est en équilibre thermodynamique interne et que le nombre de molécules est suffisamment grand, on admettra que ces deux moyennes sont égales (*hypothèse d'ergodicité*)³. On peut également dire qu'un état d'équilibre thermodynamique est un état stationnaire, en l'absence d'échange avec le milieu extérieur.

1.3.3 Equilibre thermodynamique local

Pour pouvoir utiliser l'équation d'état d'un système au cours d'une transformation, il faut naturellement que cette équation conserve un sens. Par exemple, l'équation d'état $pV = nRT$ n'a pas de sens lors de la détente d'un gaz. Cependant, si on considère, une faible portion du volume, on admettra que le fluide est localement à l'équilibre thermodynamique. Ceci forme l'hypothèse de l'*équilibre thermodynamique local*.

Par exemple, en laissant échapper de l'air par la valve d'une chambre à air, on considérera que le système est en équilibre thermodynamique local, alors qu'il n'est clairement pas en équilibre thermodynamique au sens défini au § 1.3.2.

1.3.4 Equilibre thermique - Température

On considère deux systèmes *A* et *B* initialement isolés, à parois fixes, que l'on met en contact par l'intermédiaire d'une cloison commune fixe, imperméable à toute matière (figure 1.3). On observe le plus souvent une évolution jusqu'à un nouvel état d'équilibre caractérisé pour *A* et *B* par des valeurs finales de leurs paramètres différentes de leurs valeurs initiales. Le système total $A \oplus B$ est globalement isolé et il n'y a pas eu d'échange de travail entre *A* et *B* car la paroi commune est rigide. Un échange d'énergie a quand même eu lieu par l'intermédiaire de la cloison. On l'appelle *transfert thermique* ou *échange de chaleur*.



FIGURE 1.3 – La mise en contact de deux corps initialement isolés entraîne souvent une évolution de leur état : il y a échange d'énergie par transfert thermique

Lorsque l'équilibre final est atteint par transfert thermique, on dit que les deux systèmes sont en *équilibre thermique*. Cet équilibre thermique satisfait au principe suivant, basé sur des constatations expérimentales et érigé en axiome, appelé *principe zéro* de la thermodynamique⁴ :

Deux systèmes en équilibre thermique avec un même troisième sont en équilibre thermique entre eux

On peut montrer que ce principe est nécessaire pour assurer la cohérence du 2^{ème} principe (§ 4.2.4). La théorie de la Physique Statistique permet de définir en tout point une grandeur appelée *tem-*

3. La démonstration de cette propriété se fait à l'aide de la Physique Statistique (théorème de Birkhoff, 1932).

4. Historiquement, le 1^{er} principe et le 2^{ème} principe de la thermodynamique étaient déjà clairement établis avant que Maxwell n'énonce le principe zéro en 1871.

pérature qui a la propriété de s'uniformiser lorsque le système évolue sans intervention extérieure. L'équilibre thermique est atteint lorsque la température a la même valeur en tout point.

L'état d'équilibre macroscopique se caractérise par le fait que les variables intensives p , T et μ sont uniformes.

1.3.5 Temps de relaxation

Lorsqu'un système se trouve dans un état d'équilibre macroscopique, il revient spontanément vers cet état après un *temps de relaxation* lorsqu'il subit une petite perturbation⁵.

Ce temps de relaxation est typiquement de l'ordre de quelques secondes pour *l'équilibre mécanique* (correspondant à une résultante nulle des forces sur les parties mobiles), de quelques minutes pour *l'équilibre thermique* décrit ci-dessus et de quelques heures pour *l'équilibre physico-chimique* (correspondant à une activité chimique nulle).

1.3.6 Equation d'état

On appelle *équation d'état* d'un système une équation qui relie entre elles les différentes variables d'état à l'équilibre thermodynamique.

Dans le cas d'un seul constituant, l'équation d'état sera de la forme $V = f(T, p, m)$, où V , T , p et m représentent respectivement le volume, la température, la pression et la masse du système considéré. La masse m étant la seule variable extensive, on aura :

$$f(T, p, \lambda m) = \lambda f(T, p, m)$$

qui montre que f est une fonction homogène de degré 1 en m . La seule fonction qui satisfasse cette condition étant la fonction affine, on en déduit que $f(T, p, m) = m\Phi(T, p)$. On peut donc écrire l'équation d'état comme une relation entre trois variables intensives p , T et $v = V/m$:

$$v = \Phi(T, p) \quad (1.5)$$

Exercice 1.2 : Equation d'état d'une barre de cuivre

On considère une tige de cuivre cylindrique, de section s constante, de longueur L , sur laquelle on exerce une force de traction F dans le sens de la longueur. On suppose la longueur L de la tige déterminée par les deux variables indépendantes température T et force F .

On désigne par λ le *coefficent de dilatation linéaire à traction constante* et par E le *module d'élasticité isotherme* (ou *module de Young*) de la tige. On admettra les expressions suivantes pour f et E :

$$\lambda = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F \quad \text{et} \quad E = \frac{L}{s} \left(\frac{\partial F}{\partial L} \right)_T$$

On supposera en outre λ et E indépendants de F et de T . On note L_0 la longueur de la barre à la température T_0 en l'absence de force appliquée.

1. Etablir l'équation d'état de la tige $L = f(F, T)$
 2. Calculer $\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_L$ de deux manières différentes
-
5. Le sens donné à une "petite" perturbation sera précisé au § 5.7.

Exercice 1.3 : Détermination d'une équation d'état à partir des coefficients thermoélastiques

On considère un gaz réel dont les coefficients de compressibilité isotherme χ_T et de dilatation isobare α sont donnés respectivement par :

$$\chi_T = \frac{RT}{p^2 V} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{a}{T^2} + \frac{R}{p} \right)$$

Déterminer l'équation d'état du gaz.

1.4 Transformations en thermodynamique

1.4.1 Les divers types de transformations thermodynamiques

On appellera *transformation* l'évolution d'un système d'un état (dit *état initial*) vers un autre état (dit *état final*). Ces deux états ne sont pas nécessairement des états d'équilibre. On donne des noms particuliers à des transformations s'effectuant dans certaines conditions concernant aussi bien le système que le milieu extérieur :

- une transformation *isobare* est une transformation s'effectuant à pression interne constante (c'est à dire à pression du système constante)
- une transformation *monobare* est une transformation s'effectuant à pression externe constante
- une transformation *isochore* est une transformation s'effectuant à volume constant
- une transformation *isotherme* est une transformation s'effectuant à température constante
- une transformation *monotherme* est une transformation s'effectuant à température externe constante (c'est à dire que le système est en contact avec un thermostat)
- une transformation *ditherme* est une transformation s'effectuant en contact avec deux thermostats
- une transformation *adiabatique* est une transformation s'effectuant sans échange de chaleur

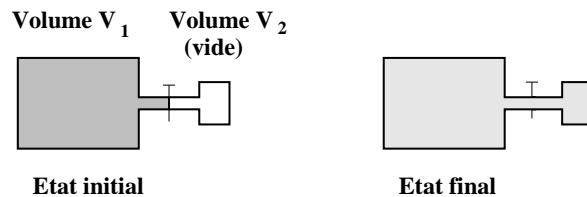
On peut également distinguer certaines transformations selon des critères liés au déroulement de la transformation :

- une transformation *cyclique* est une transformation pour laquelle l'état initial et l'état final sont identiques
- une transformation *infinitésimale* est une transformation pour laquelle les valeurs finales des paramètres externes sont infiniment proches de leurs valeurs initiales
- une transformation *réversible* est une transformation qui se fait par une succession continue d'états d'équilibre du système et du milieu extérieur

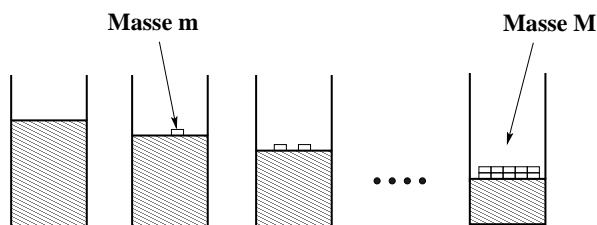
Il est important de noter qu'une transformation infinitésimale n'est pas en général une transformation réversible. On peut par exemple considérer le cas d'un gaz en équilibre initial dans une enceinte rigide (figure 1.4) que l'on met en communication avec une autre enceinte rigide initialement vide.

Le gaz se détend et au bout d'un certain temps un nouvel état d'équilibre est atteint. La transformation sera infinitésimale si le volume V_2 est suffisamment petit. Par contre, la pression dans l'enceinte initialement vide passe de zéro à une valeur finie de manière discontinue. Il n'y a pas eu de passage continu de l'état initial à l'état final pour le paramètre interne qu'est la pression dans le volume V_2 . Une telle transformation n'est donc pas réversible.

Par contre, la compression d'un gaz peut être rendue aussi proche que souhaitée de la réversibilité (figure 1.5). Il suffit pour cela de décomposer la transformation en une succession continue


 FIGURE 1.4 – Détente d'un gaz du volume V_1 vers le volume $V_1 + V_2$

d'étapes qui correspondent toutes à des états d'équilibre. Cela revient à ralentir par la pensée la vitesse d'écoulement du temps.


 FIGURE 1.5 – En modélisant la compression d'un gaz par une masse M déposée sur un piston, on voit que l'on peut rendre la compression aussi proche que souhaitée de la réversibilité en décomposant M en un apport successif de petites masses m

De manière générale, pour qu'une transformation soit réversible, il faut que le système et le milieu extérieur puissent repasser par tous les états antérieurs lorsqu'on fait varier en sens inverse les paramètres d'état qui contrôlent la transformation, en inversant le sens des transferts. Cela revient à inverser le sens du temps.

Malgré leur caractère irréel, les transformations réversibles ont une importance considérable en thermodynamique car on les utilise pour calculer les évolutions des fonctions d'état entre les états initial et final des transformations réelles.

- une transformation *irréversible* est une transformation qui ne répond pas au critère précédent. C'est par exemple le cas si les états intermédiaires ne sont pas tous des états d'équilibre. Une transformation irréversible indique de façon non ambiguë le sens d'écoulement du temps. On peut par exemple considérer la diffusion d'une goutte d'encre ou de lait dans un verre d'eau..
- une transformation *quasi statique* est une transformation constituée d'une suite continue d'états d'équilibre interne du système. La durée de la transformation doit alors être très grande devant le temps de relaxation. Cette transformation n'impose aucune contrainte sur le milieu extérieur. Dans l'exemple de la figure 1.4, la transformation du gaz dans l'enceinte de volume V_1 sera quasi statique si la fuite est très légère vers l'extérieur car dans l'enceinte la pression et la température évoluent lentement. De manière générale, ceci est vrai pour tout équilibre thermodynamique local (§ 1.3.3).

Une transformation isobare est quasi statique (avec à chaque instant $p = p_e$), de même qu'une transformation isotherme (avec $T = T_e$).

Pour un système non isolé subissant une transformation quasi statique, on peut, si l'on s'intéresse uniquement au système et non pas au milieu extérieur, remplacer par la pensée la transformation par une transformation réversible en imaginant un autre milieu extérieur constamment en équilibre avec le milieu étudié. Cela suppose que toutes les sources d'irréversibilité soient localisées à l'extérieur du système. C'est pourquoi on parle parfois de *transformation irréversible pour le système étudié*, sans tenir compte du milieu extérieur. Ce stratagème est néanmoins à utiliser avec la plus grande prudence ...

1.4.2 Les diagrammes en thermodynamique

Il existe un certain nombre de diagrammes couramment utilisés en thermodynamique⁶. Dans ce cours, on utilisera principalement les diagrammes marqués d'une astérisque (*) dans la table 1.1.

		Abscisse	Ordonnée
Diagramme de Clapeyron	(*)	Volume	Pression
Diagramme d'Amagat	(*)	Pression	Pression \times Volume
Diagramme entropique	(*)	Entropie	Température
Diagramme de compressibilité	(*)	Pression	Facteur de compressibilité
Diagramme de Mollier		Entropie	Enthalpie
Diagramme polytropique		Entropie	$\ln(\text{Température})$
Diagramme des frigoristes		Enthalpie	$\ln(\text{Pression})$

TABLE 1.1 – Divers types de diagrammes utilisés en thermodynamique. Ceux utilisés dans ce cours sont notés (*)

Remarque 1 : Certains auteurs réservent le terme de *diagramme de Clapeyron* pour la représentation de la pression p en fonction du volume massique $v = V/m$ et parlent de *diagramme de Watt* pour la représentation de la pression en fonction du volume V .

Remarque 2 : Pour des raisons historiques, les isothermes dans le diagramme de Clapeyron sont parfois appelées *isothermes d'Andrews*.

1.5 Diverses formes de transfert d'énergie

Les échanges d'énergie entre un système et le milieu extérieur peuvent être de deux natures différentes : on parlera de *travail* si l'échange a une origine macroscopique, et de *chaleur* si son origine est microscopique.

1.5.1 Travail

On appellera *travail* une quantité d'énergie W d'origine macroscopique échangée entre un milieu et le milieu extérieur. Par convention, W sera compté positivement s'il est reçu par le système et négativement s'il est cédé. Attention, certains ouvrages (notamment américains), ont des notations différentes. Par exemple, [8] note $-W$ ce que nous noterons ici $+W$.

Pour un travail infinitésimal, on emploiera la notation δW (et non dW) car ce n'est pas la différence entre deux valeurs voisines d'une variable d'état. Il n'existe pas de variable "travail" associée à un état donné d'un système. Le travail désigne simplement le transfert d'énergie entre le système et le milieu extérieur. Le travail se mesure en joule (J) dans le système international. On l'exprime parfois en erg ($1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$) ou en kilowattheure ($1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$).

La suite de ce paragraphe détaille simplement les formes les plus usuelles de travail rencontrées en thermodynamique.

6. Une description très complète en est faite dans [19, page 163].

Travail mécanique

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

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{r} \quad (1.6)$$

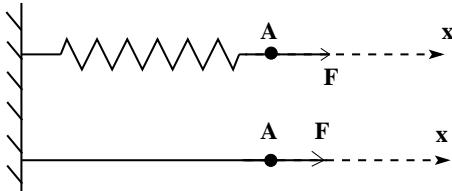


FIGURE 1.6 – Travail de traction ou de compression d'un ressort ou d'un fil

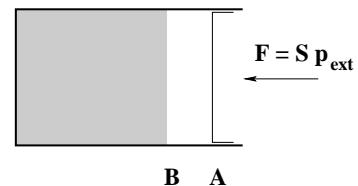


FIGURE 1.7 – Travail mécanique des forces de pression externes

Travail mécanique des forces extérieures de pression

On considère un gaz contenu dans un récipient tel que décrit par la figure 1.7. La variation du volume occupé par le gaz est $dV = -S AB$ si le piston passe de A à B (S représente la surface du piston). Le travail des forces de pression reçu par le système gaz \oplus piston est $\delta W = F AB$. En écrivant que $p_{ext} = F/S$, on obtient :

$$\delta W = -p_{ext} dV \quad (1.7)$$

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

On peut noter plusieurs cas particuliers :

1. Si la pression interne p du système est infiniment proche de la pression externe p_{ext} , on emploiera la pression interne pour le calcul de δW et on écrira :

$$\delta W = -p dV \quad (1.8)$$

C'est notamment le cas lors d'une transformation réversible ou d'une transformation quasi statique. L'avantage de la formule (1.8) est que l'on peut alors exprimer p à l'aide de l'équation d'état du fluide. Dans le cas d'une transformation irréversible, la pression p du fluide n'a pas de valeur bien définie. Par contre, dans le cas d'une transformation $A \rightarrow B$ réversible, le fluide passe par une succession d'états d'équilibre qui peuvent tous être représentés par un point dans le diagramme (p, V). Le travail total reçu par le système pendant le trajet $A \rightarrow B$ est donc l'opposé de l'aire grisée de la figure 1.8 a. Il est évident sur cet exemple que le travail échangé au cours de la transformation dépend du chemin suivi. Cette propriété très générale est valable pour tout type de travail.

Dans le cas d'une transformation cyclique (figure 1.8 a et b), le travail reçu sera égal à l'aire du cycle dans le diagramme de Clapeyron, comptée positivement si le cycle y est décrit dans le sens trigonométrique (cycle *récepteur*), négativement sinon (cycle *moteur*).

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

$$W = p(V_f - V_i) \quad (1.9)$$

3. Si la pression externe p_e est constante (transformation monobare), le travail échangé sera :

$$W = p_e(V_f - V_i) \quad (1.10)$$

4. Si le volume V reste constant, le travail échangé sera nul : $W = 0$

5. Si la pression externe p_e est nulle (transformation contre le vide), le travail échangé sera nul : $W = 0$

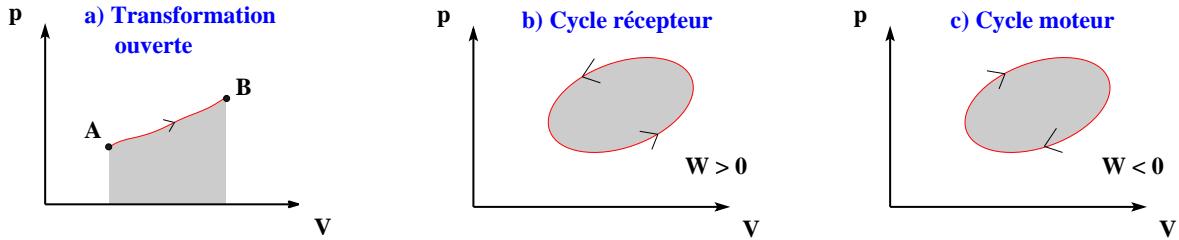


FIGURE 1.8 – Le travail échangé au cours d'une transformation réversible ouverte allant de A à B est l'opposé de l'aire hachurée (gauche). Au cours d'une transformation réversible fermée (ou cyclique), le travail échangé est également l'aire hachurée, comptée positivement pour un cycle récepteur (centre) et négativement pour un cycle moteur (droite)

Exercice 1.4 : Compression d'un gaz quasi-statique ou brutale

On considère une mole de gaz parfait dont la température T_0 est maintenue constante par un thermostat à la température T_0 . Ce gaz est comprimé de la pression atmosphérique p_1 à la pression p_2 .

1. Calculer le travail W fourni au gaz si la compression est quasi-statique
2. Même question si la compression est brutale. Pour cela, on pose sur le piston de section S une masse M telle que la pression finale à l'équilibre soit encore p_2 à la température T_0
3. Dans les deux cas, tracer W/pV en fonction de p_2/p_1 . Commentaire ?
4. Y a-t-il une différence si on comprime brutalement le gaz de p_1 à $2p_1$, puis de $2p_1$ à p_2 (avec $p_1 < 2p_1 < p_2$) ?

Travail électrique

L'étude du circuit décrit sur la figure 1.9 montre que l'énergie reçue par le système AB entre les instants t et $t + dt$ est :

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

Si entre deux instants t_1 et t_2 , $W = \int_{t_1}^{t_2} \delta W$ est positif, alors l'énergie interne du système augmente. Si $W < 0$, c'est au contraire le milieu extérieur qui reçoit de l'énergie. Par exemple, on peut en déduire (figure 1.10) le travail reçu par une batterie au cours de sa charge par un générateur extérieur de force électromotrice Φ_{ext} :

$$\delta W = \Phi_{ext} dq = \Phi_{ext} I dt$$

en notant dq la charge ayant circulé dans le circuit pendant dt .

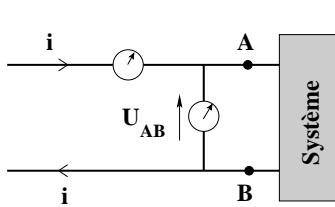


FIGURE 1.9 – Exemple de travail électrique : puissance dissipée par effet Joule

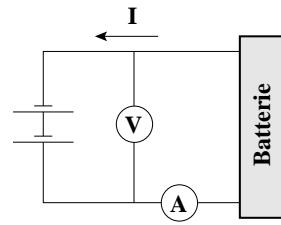


FIGURE 1.10 – Exemple de travail électrique : travail reçu par une batterie au cours de sa charge

Autres formes de travail

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

$$\delta W = \pm Y dX \quad (1.11)$$

Si on ne connaît que la force ou le déplacement généralisé, on pourra utiliser la dimension du travail ($[M][L]^2[T]^{-2}$) pour retrouver la dimension de la quantité manquante. Le tableau 1.2 résume les principales formes de travail rencontrées en thermodynamique. Le travail échangé au cours d'une transformation s'écrira donc en toute généralité⁷ :

$$\delta W = - p dV + F dl + \sigma dA + e dq + E dP + B dM \dots \quad (1.12)$$

1.5.2 Transfert thermique - Chaleur

Origine microscopique

Pour comprendre le sens physique de la chaleur, il faut considérer la nature microscopique du système. Une force \vec{F} exercée par le milieu extérieur sur celui-ci peut s'écrire :

$$\vec{F} = \vec{F}_m + \vec{f}$$

où \vec{f} est la fluctuation de la force \vec{F} autour de sa valeur moyenne \vec{F}_m . Cette fluctuation vient du fait qu'à l'état microscopique, le système est constitué de particules en perpétuelle agitation. En intégrant sur un temps τ suffisamment long, on aura :

$$\vec{F}_m = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \vec{F} dt \quad \text{et} \quad \vec{0} = \int_0^\tau \vec{f} dt$$

De même, la vitesse \vec{V} des particules au sein de la matière s'écrira avec des notations évidentes :

$$\vec{V} = \vec{V}_m + \vec{v}$$

avec également :

$$\vec{V}_m = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \vec{V} dt \quad \text{et} \quad \vec{0} = \int_0^\tau \vec{v} dt$$

7. Les expressions du travail dans le cas des milieux diélectriques et magnétiques, délicates à manipuler, seront justifiées au chapitre 10.

	Force généralisée	Déplacement généralisé	Travail
Hydrostatique	Pression p $\text{Pa} = [\text{M}][\text{L}]^{-1}[\text{T}]^{-2}$	Volume V $\text{m}^3 = [\text{L}]^3$	$-p dV$
Fil tendu	Traction F $\text{N} = [\text{M}][\text{L}][\text{T}]^{-2}$	Longueur l $\text{l} = [\text{L}]$	$F dl$
Fil tordu	Couple de moment M $\text{Nm} = [\text{M}][\text{L}]^2[\text{T}]^{-2}$	Angle θ	$M d\theta$
Surface libre d'un liquide	Tension superficielle σ $\text{N/m} = [\text{M}][\text{T}]^{-2}$	Aire A $\text{m}^2 = [\text{L}]^2$	σdA
Pile	Potentiel électrique ϕ $\text{V} = [\text{M}][\text{L}]^2[\text{T}]^{-3}[\text{A}]^{-1}$	Charge q $\text{C} = [\text{T}][\text{A}]$	ϕdq
système chimique	Potentiel chimique μ $\text{J} = [\text{M}][\text{L}]^2[\text{T}]^{-2}$	Nombre de molécules N	μdN
Milieu diélectrique	Champ électrique E $\text{V/m} = [\text{M}][\text{L}][\text{T}]^{-3}[\text{A}]^{-1}$	Moment dipolaire total \mathcal{P} $\text{Cm} = [\text{L}][\text{T}][\text{A}]$	$E d\mathcal{P}$
Milieu magnétique	Champ magnétique B $\text{T} = [\text{M}][\text{T}]^{-2}[\text{A}]^{-1}$	Aimantation totale \mathcal{M} $\text{J/T} = [\text{L}]^2[\text{A}]$	$B d\mathcal{M}$

TABLE 1.2 – Expression du travail pour divers déplacements et forces généralisées. Les unités et les dimensions sont données en regard des variables

Dans ce cas, le travail de la force \vec{F} pendant le temps τ s'écrit :

$$\int_0^\tau \vec{F} \cdot d\vec{\ell} = \int_0^\tau \vec{F} \cdot \vec{V} dt = \int_0^\tau (\vec{F}_m \cdot \vec{V}_m + \vec{F}_m \cdot \vec{v} + \vec{f} \cdot \vec{V}_m + \vec{f} \cdot \vec{v}) dt \quad (1.13)$$

Le 1^{er} terme de cette équation s'écrit :

$$\int_0^\tau \vec{F}_m \cdot \vec{V}_m dt = \vec{F}_m \cdot \vec{V}_m \int_0^\tau dt = \vec{F}_m \cdot \vec{V}_m \tau$$

et correspond au travail mécanique défini au § 1.5.1. Les 2^{ème} et 3^{ème} termes de (1.13) sont nuls. Par contre, le 4^{ème} terme n'est en général pas nul⁸. Ce travail échangé avec le milieu extérieur est d'origine microscopique et représente la chaleur.

8. Par exemple, dans le cas de fluctuations sinusoïdales de la forme $f = f_0 \cos(\omega t)$ et $v = v_0 \cos(\omega t)$, on aurait :

$$\int_0^\tau \vec{f} \cdot \vec{v} dt = \frac{1}{2} f_0 v_0 \tau \quad \text{pour} \quad \tau \gg \frac{2\pi}{\omega}$$

Définition

Par convention, on appellera donc *chaleur* le travail Q des forces microscopiques externes échangé entre un système et le milieu extérieur. La chaleur sera comptée positivement si l'énergie est reçue par le système et négativement si elle est cédée⁹.

Pour un travail infinitésimal, on emploiera la notation δQ (et non dQ) pour les mêmes raisons que pour le travail W . La chaleur désigne simplement le transfert d'énergie entre le système et le milieu extérieur.

Un transfert thermique peut s'effectuer de trois façons différentes :

1. par propagation à travers un support matériel (généralement un solide), ou *conduction* (§ 13.3)
2. par un transport de matière dans un fluide, ou *convection*
3. à l'aide d'ondes électromagnétiques ne nécessitant pas de support matériel, ou *rayonnement* (§ 14)

Bien que ces trois modes de transfert soient généralement simultanés, on les étudiera séparément. Ils peuvent toutefois être empiriquement modélisés par la *loi de Newton* :

$$\delta Q = K S (\theta_e - \theta) dt \quad (1.14)$$

où S représente la surface d'échange, θ_e la température extérieure, θ la température du système et K est une constante de proportionnalité s'exprimant en $\text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$.

1.5.3 Chaleur et température

Un physicien doit évidemment faire attention à ne pas confondre la chaleur et la température. Historiquement, la différence entre les notions de chaleur et de température a été introduite par **Black** à l'aide des thermomètres les plus récents de l'époque. Il a montré qu'à l'équilibre thermique, les températures de toutes les substances sont égales. Cette notion semblait en contradiction avec l'expérience quotidienne du toucher, qui perçoit par exemple un bloc de métal plus froid qu'un morceau de bois¹⁰.

Avec le langage moderne de la thermodynamique, on dira que la chaleur est une énergie¹¹. C'est une grandeur extensive : pour produire un changement donné dans l'état d'une substance, il faut lui fournir une chaleur (donc une énergie) proportionnelle à sa masse. La température est quant à elle une grandeur intensive, indépendante de la masse.

Un système peut subir une variation de température lorsqu'on lui communique de la chaleur mais ceci n'est pas obligatoire :

- lorsqu'on chauffe de l'eau de 20 °C à 30 °C, on lui communique de la chaleur qui provoque une élévation de sa température
- en faisant bouillir de l'eau à 100 °C, on lui communique également de la chaleur mais sans éléver sa température. Cette chaleur sert à augmenter l'énergie potentielle des molécules car il faut fournir de l'énergie pour séparer les molécules d'eau liées entre elles et obtenir de la vapeur d'eau. Inversement, on peut provoquer une variation de température d'un système sans lui fournir de chaleur. Par exemple, la température d'un gaz s'élève quand on le comprime.

9. La convention utilisée est évidemment la même que pour le travail W des forces macroscopiques externes (§ 1.5.1). Attention encore une fois aux ouvrages américains.

10. Ce phénomène bien connu sera détaillé au § 13.3.3.

11. Ceci a été énoncé pour la 1^{ère} fois par **Rumford** en 1798 qui remarqua que le travail utilisé pour forer des canons pouvait être déterminé par la température des outils de perçage !

Chapitre 2

Le modèle du gaz parfait et ses limitations

Sommaire

2.1	Théorie cinétique des gaz parfaits	42
2.2	Equation d'état des gaz parfaits	47
2.3	Energie interne des gaz parfaits	50
2.4	Limites du modèle des gaz parfaits	52

Tout gaz a des propriétés macroscopiques particulièrement simples lorsqu'il est très dilué. Ceci est aussi bien valable pour les gaz monoatomiques tels que les gaz rares (He, Ne, Ar, Kr) que pour les gaz diatomiques (H_2 , O_2 , N_2). On appelle *gaz parfait* l'état vers lequel tendent tous les gaz lorsque leur dilution tend vers l'infini. Ce chapitre décrit en détail le modèle du gaz parfait.

2.1 Théorie cinétique des gaz parfaits

La théorie cinétique permet d'établir l'équation d'état des gaz parfaits à partir uniquement de considérations microscopiques.

2.1.1 Hypothèses

On prendra comme définition d'un gaz parfait un gaz vérifiant les propriétés suivantes :

1. le gaz parfait est constitué d'atomes ou de molécules identiques, supposés ponctuels et sans interaction entre eux. Ceci implique que la distance moyenne entre constituants du gaz est grande devant la portée des forces intermoléculaires (typiquement 1 Å). On a donc bien affaire à un gaz dilué
2. les seules actions qui s'exercent sur les constituants du gaz sont les collisions supposées élastiques entre molécules et surtout sur les parois du récipient
3. la répartition statistique des vecteurs vitesse dans un volume $d\tau$ mésoscopique est la même à chaque instant. On dit qu'elle est *homogène*

4. la répartition statistique des vitesses (c'est à dire des modules des vecteurs vitesse) dans un volume $d\tau$ mésoscopique est la même à chaque instant. On dit qu'elle est *stationnaire*. Cette hypothèse traduit la notion d'équilibre thermodynamique décrite au § 1.3.2
5. chaque direction de l'espace est équiprobable pour les vecteurs vitesse (la distribution des vitesses est *isotrope*)

L'énergie totale e_{tot} des molécules d'un gaz peut s'écrire :

$$e_{tot} = e_{c_{Translation}} + e_{c_{Rotation}} + e_{c_{Vibration}} + e_p$$

en fonction des énergies cinétiques de translation, de rotation et de vibration et de l'énergie potentielle d'interaction e_p . Dans le cadre du modèle des gaz parfaits, on a $e_{c_{Rotation}} = e_{c_{Vibration}} = 0$ car les molécules sont supposées ponctuelles, et $e_p = 0$ car les molécules étant très éloignées les unes des autres, il n'y a pas d'énergie potentielle d'interaction. On a donc simplement :

$$e_{tot} = e_{c_{Translation}}$$

donc conservation de l'énergie cinétique de translation $e_{c_{Translation}}$ lors d'un choc élastique.

2.1.2 Loi de distribution des vitesses

On va étudier dans ce paragraphe la distribution des vitesses dans un gaz parfait en équilibre thermodynamique. Elle a été établie dans ce cas particulier par **Maxwell** en 1860 et retrouvée en 1880 par **Boltzmann** dans le cadre plus général de sa statistique.

On représente une vitesse \vec{v} par un point de coordonnées cartésiennes (v_x, v_y, v_z) dans un espace à trois dimensions appelé *espace des vitesses*. On cherche à déterminer la fraction du nombre total de molécules dont le vecteur vitesse est représenté dans l'espace des vitesses par un point contenu dans l'élément de volume $d^3\vec{v} = dv_x dv_y dv_z$ autour de \vec{v} . On notera cette fraction $f(\vec{v}) d^3\vec{v}$ car elle est proportionnelle à $d^3\vec{v}$. C'est la probabilité dP de trouver une molécule représentée par un point dans $d^3\vec{v}$. On note m la masse des molécules et T la température du gaz. A partir des hypothèses d'uniformité de répartition des molécules en l'absence de champ (par exemple le champ de pesanteur) et d'isotropie des vitesses, on peut montrer que :

$$dP = f(\vec{v}) d^3\vec{v} = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} d^3\vec{v}$$

où k_B est la *constante de Boltzmann*¹. La fonction $f(\vec{v})$ s'appelle la *distribution de Maxwell des vitesses*. C'est une densité de probabilité qui ne dépend que du module de la vitesse (les molécules sont par hypothèse distribuées de manière isotrope). C'est pourquoi on la note indifféremment $f(\vec{v})$ ou $f(v)$. On peut facilement en déduire :

- la probabilité dP_x pour que la composante de la vitesse d'une molécule selon l'axe *Ox* soit comprise entre v_x et $v_x + dv_x$:

$$dP_x = F(v_x) dv_x = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} dv_x$$

où l'on a introduit la densité de probabilité $F(v_x)$

1. On rappelle que la relation reliant la constante de Boltzmann k_B et la *constante des gaz parfaits* R est :

$$\frac{k_B}{m} = \frac{R}{M}$$

où m est la masse de la particule et M la masse molaire.

- la probabilité $F(v) dv$ qu'une molécule ait le module de sa vitesse compris entre v et $v + dv$:

$$F(v) dv = f(v) 4\pi v^2 dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv$$

où l'on a introduit la densité de probabilité $F(v)$ représentée sur les figures 2.1 et 2.2 à diverses températures et pour plusieurs gaz

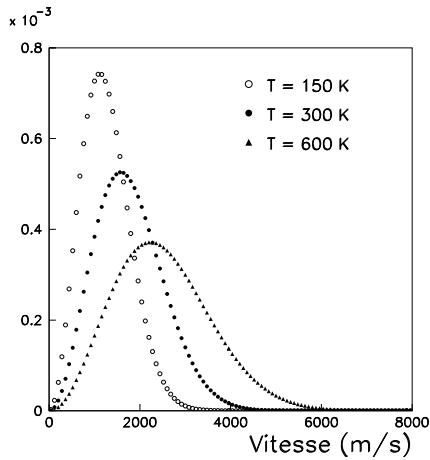


FIGURE 2.1 – Distribution de probabilité du module de la vitesse de molécules d'hydrogène à plusieurs températures

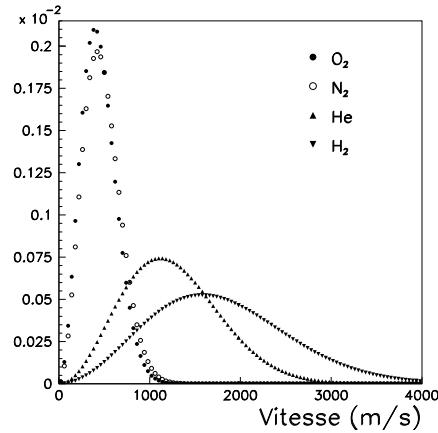


FIGURE 2.2 – Distribution de probabilité du module de la vitesse de molécules de plusieurs gaz à $T = 300$ K

Des calculs classiques permettent de montrer que la vitesse quadratique moyenne u (définie par $u^2 = \bar{v^2}$), la vitesse moyenne v_m et la vitesse la plus probable v^* (définie comme étant la vitesse de probabilité maximale) s'écrivent respectivement :

$$u = \sqrt{3 \frac{k_B T}{m}} \quad v_m = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{k_B T}{m}} \approx 0,921 u \quad v^* = \sqrt{2 \frac{k_B T}{m}} \approx 0,816 u \quad (2.1)$$

La relation ci-dessus donnant u en fonction de T et m est parfois appelée *loi de Graham*. La table 2.1 résume les valeurs de v^* , v_m et u pour quelques gaz. On peut remarquer que ces vitesses sont faibles devant la vitesse c de la lumière dans le vide ce qui justifie le traitement classique du problème.

La distribution de Maxwell est valable quelles que soient les interactions entre molécules et s'applique non seulement aux gaz parfaits mais également aux fluides réels car elle ne suppose que les lois de la mécanique classique.

2.1.3 Pression cinétique

La pression que le gaz exerce sur les parois du récipient est due aux chocs des molécules sur ces parois². Il existe plusieurs méthodes pour calculer cette pression. On utilise dans ce paragraphe une démonstration basée sur le transfert de quantité de mouvement de chaque particule. On trouvera dans [34, page 445] une autre démonstration basée sur le théorème du viriel.

Pour un choc frontal, la conservation de la quantité de mouvement normale à la surface s'écrit (figure 2.3) :

$$m \vec{v}_i = m \vec{v}_f + \vec{p} \quad (2.2)$$

2. Cette hypothèse a été proposée par **Bernouilli** en 1738.

	Vitesse la plus probable v^*	Vitesse moyenne v_m	Vitesse quadratique moyenne u
Hydrogène H₂	1580	1780	1930
Helium He	1120	1260	1360
Azote N₂	420	470	520
Oxygène O₂	390	440	480

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

où \vec{v}_i et \vec{v}_f sont les vitesses initiale et finale de la molécule de masse m et \vec{p} la quantité de mouvement transférée à la paroi. La conservation de l'énergie cinétique s'écrit :

$$\frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} m v_f^2 + \frac{p^2}{2 M} \quad (2.3)$$

où M est la masse de la paroi. Comme $M \rightarrow \infty$, on déduit de (2.2) et (2.3) que :

$$\vec{p} = 2m\vec{v}_i \quad (2.4)$$

Pour un choc oblique, il y a conservation de la quantité de mouvement transverse ($\vec{v}_{i_y} = \vec{v}_{f_y}$) et la relation (2.4) s'écrit finalement :

$$\vec{p} = 2m\vec{v}_x \quad (2.5)$$

Dans tous les cas, lors d'un choc élastique sur une paroi fixe, cette dernière reçoit deux fois la quantité de mouvement normale initiale.

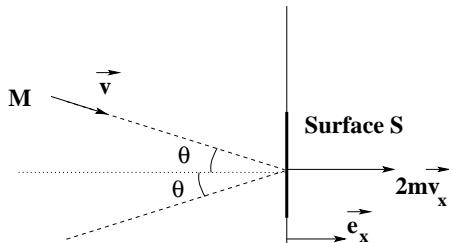


FIGURE 2.3 – Quantité de mouvement transférée à la paroi par chaque molécule

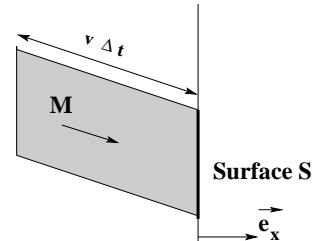


FIGURE 2.4 – Volume initialement occupé par les molécules qui viennent heurter la paroi pendant Δt

On suppose tout d'abord que toutes les molécules ont la même vitesse \vec{v} . Celles qui pourront atteindre la surface S pendant l'intervalle de temps Δt se trouvent initialement dans le cylindre de base S et de génératrices parallèles à \vec{v} et de longueur $|v| \Delta t$ (figure 2.4). Le volume de ce cylindre est $\mu = S |v_x| \Delta t$. Le nombre de molécules venant frapper la paroi pendant Δt est donc $\mu N / 2V$ (où le facteur 1/2 vient du fait que seules les molécules allant vers la paroi doivent être prises en compte ce qui implique également $v_x > 0$). La quantité de mouvement totale P_x reçue par la surface S et la force moyenne $\langle F \rangle$ exercée sur la paroi pendant Δt sont donc :

$$P_x = \frac{\mu N}{2V} \times 2m v_x = \frac{S \Delta t N m}{V} v_x^2 \quad \text{soit} \quad \langle F \rangle = \frac{P_x}{\Delta t} = \frac{S N m}{V} \langle v_x^2 \rangle \quad (2.6)$$

puisque pour prendre en compte le fait que toutes les molécules n'ont pas la même vitesse, il suffit de remplacer v_x^2 dans (2.6) par sa moyenne $\langle v_x^2 \rangle$.

On a de plus $\langle v^2 \rangle = u^2 = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$ où la vitesse quadratique moyenne u est définie telle qu'au § 2.1.2. Les trois termes $\langle v_x^2 \rangle$, $\langle v_y^2 \rangle$ et $\langle v_z^2 \rangle$ sont égaux car les trois axes jouent le même rôle, d'où³ :

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\langle v^2 \rangle}{3} = \frac{u^2}{3}$$

La pression $p = \langle F \rangle / S$ du gaz s'exprime donc simplement par :

$$p = \frac{N m u^2}{3 V} \quad (2.7)$$

en fonction de la vitesse quadratique moyenne u . On l'appelle la *pression cinétique*. En faisant apparaître l'énergie cinétique de translation totale des molécules :

$$U_t = N \times \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = N \times \frac{1}{2} m u^2 \quad (2.8)$$

on montre que la pression cinétique p d'un gaz contenu dans un volume V est reliée à l'énergie cinétique de translation totale U_t par la *relation de Bernouilli* :

$$p V = \frac{2}{3} U_t \quad (2.9)$$

On peut montrer que le nombre de chocs par seconde sur la surface dS est donné par $1/4 n^* v_m dS$ où n^* représente la densité volumique de molécules dans le gaz en équilibre thermodynamique à la température T . Pour de l'hydrogène H₂ dans les conditions normales de température et de pression (§ 2.2.5), on trouve $1,2 \cdot 10^{22}$ chocs par seconde sur une surface de 1 mm².

2.1.4 Température cinétique

Les relations (2.1) montrent que la température peut être considérée comme une mesure du degré d'agitation des molécules. On peut donc la définir comme une quantité T proportionnelle à l'énergie cinétique de translation moyenne :

$$\frac{U_t}{N} = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.10)$$

où k_B est la constante de Boltzmann qui sera déterminée par un choix judicieux d'unité. Le facteur 3/2 se justifie en Physique Statistique. On peut remarquer que cette définition est compatible avec la relation (2.1) qui donnait $u = \langle v^2 \rangle$. L'énergie cinétique de translation par molécule est indépendante de la molécule. Pour $T = 300$ K, on a $k T \approx 1/40$ eV = 0,025 eV.

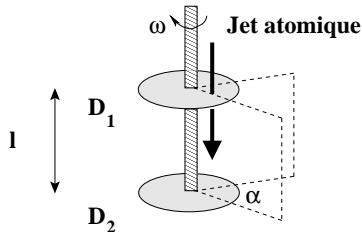
3. Ceci traduit le *théorème d'équipartition de l'énergie* qui stipule que pour tout système en contact avec un thermostat à la température T , la valeur moyenne de toute contribution quadratique d'un paramètre dans l'expression de l'énergie vaut $k_B T/2$ (on en trouvera une démonstration dans [23, page 333] ou [34, page 50]). Par exemple, dans le cas d'un oscillateur harmonique à un degré de liberté, l'énergie s'écrit sous forme de deux termes quadratiques :

$$E = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} k x^2 \quad \text{soit} \quad \langle E \rangle = 2 \times \frac{1}{2} k_B T = k_B T$$

Dans le cas qui nous concerne ici, n'ayant pas d'énergie potentielle, on aura :

$$E = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2 \quad \text{soit} \quad \langle E \rangle = 3 \times \frac{1}{2} k_B T = \frac{3}{2} k_B T$$

d'où l'expression connue (mais fausse dans le cas général) : $1/2 k_B T$ par degré de liberté ...

Exercice 2.1 : Vérification expérimentale de la distribution de Maxwell des vitesses


La distribution des vitesses de Maxwell dans un jet atomique peut être étudiée par la *méthode d'Eldridge* : deux disques D_1 et D_2 coaxiaux et solidaires, distants de $l = 40$ cm, tournent à la même vitesse angulaire $\omega = 8000$ tr/min.

Les atomes du jet pénètrent par un orifice percé dans D_1 en position $\alpha = 0$ à l'instant $t = 0$. Ils viennent ensuite se déposer sur D_2 en position α à l'instant t .

1. Quelle est la relation entre α et la vitesse v des atomes du jet ?
 2. Montrer que la densité angulaire est proportionnelle à $v^5 e^{-mv^2/2k_B T}$
 3. Sachant que l'épaisseur e du dépôt sur le disque D_2 est proportionnelle à la densité angulaire, déduire du maximum de la courbe donnant la densité angulaire la masse m des atomes
- Application numérique sachant que $\alpha_{max} = 51,2^\circ$ et que la température du four est 450 K.

2.2 Equation d'état des gaz parfaits

2.2.1 Equation d'état des gaz parfaits

La comparaison des formules (2.9) et (2.10) donne immédiatement *l'équation d'état des gaz parfaits* :

$$pV = Nk_B T \quad \text{ou} \quad pV = nRT \quad (2.11)$$

en appelant $n = N/\mathcal{N}_A$ le nombre de moles du gaz. Une *mole* est par définition la quantité de matière qui contient un nombre de molécules égal au *nombre d'Avogadro* \mathcal{N}_A lui-même défini comme le nombre d'atomes contenus dans 12 g de carbone 12, soit $\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23}$. Les constantes R , k_B et \mathcal{N}_A sont reliées par $R = k_B \mathcal{N}_A$.

2.2.2 Echelle de température

La relation (2.11) définit la température absolue T par le choix des constantes k_B ou R ou, de manière équivalente, par le choix d'un point fixe. Par convention, on fixe à 273,16 le point triple de l'eau pure⁴. Le choix du degré Kelvin comme unité de température absolue détermine la constante de Boltzmann k_B .

Dans la vie courante, on utilise plutôt l'*échelle des degrés Celsius* définie par :

$$t (\text{ }^\circ\text{C}) = T (\text{K}) - 273,15$$

Les nombres 273,15 et 273,16 ont été choisis pour que la température de fusion de la glace et la température de la vapeur d'eau bouillante (toutes les deux sous la pression atmosphérique) soient 0 °C et 100 °C respectivement.

4. Comme on le verra au chapitre 7, le point triple de l'eau pure est le seul état où l'on peut trouver simultanément de l'eau pure sous forme liquide, solide et gazeuse.

Une autre échelle, l'*échelle Fahrenheit*, est utilisée dans certains pays. Par convention, elle attribue désormais 32 °F au point de fusion de la glace et 212 °F à la température d'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique⁵. La relation entre ces deux échelles empiriques est :

$$T(^{\circ}C) = \frac{5}{9} [T(^{\circ}F) - 32]$$

2.2.3 Lois des gaz "historiques"

Enoncés "historiques"

Une des premières lois sur les gaz est due à **Boyle** (en 1663) et à **Mariotte** (en 1676) qui ont montré indépendamment que pour une température donnée T , le volume V d'un gaz était relié à sa pression p par une loi du type :

$$V = \frac{F_1(T)}{p} \quad (2.12)$$

où F_1 est une fonction de la température T (la température utilisée alors correspondait à une échelle empirique, mais rien n'empêche de formuler cette loi avec la température absolue). **Gay-Lussac** montra que V/T est une fonction de la pression p :

$$\frac{V}{T} = F_2(p) \quad (2.13)$$

Charles montra qu'à volume constant, la pression est proportionnelle à la température absolue :

$$p = F_3(V)T \quad (2.14)$$

Enfin, en 1811, **Avogadro** introduisit l'hypothèse qu'à températures et pressions égales, des volumes égaux d'un gaz quelconque contiennent des nombres égaux de molécules, c'est à dire que sous des conditions de températures et de pression identiques, le volume d'un gaz est proportionnel au nombre de moles de ce gaz. En notant n le nombre de moles du gaz, on peut traduire ceci par :

$$pV = nF_4(T) \quad (2.15)$$

Liens avec la loi des gaz parfaits

La combinaison des trois équations (2.12), (2.13) et (2.15) redonne la loi des gaz parfaits. Il est trivial de vérifier que les gaz parfaits suivent toutes les lois données ci-dessus. On va montrer que réciproquement, si un gaz suit les lois de Charles et de Gay-Lussac, alors il est parfait. D'après la loi de Gay-Lussac, on a $V = T\phi(p)$ où $\phi(p)$ est une fonction de la pression. D'après la loi de Charles, on a de plus $p = T\Psi(V)$ où $\Psi(V)$ est une fonction du volume. D'où $V\Psi(V) = p\phi(p)$. Cette valeur ne peut être qu'une constante notée r que l'on relie à Ψ et ϕ par $\Psi(V) = r/V$ et $\phi(p) = r/p$. D'où :

$$pV = T\frac{r}{V} \times V = rT$$

qui montre que le gaz est un gaz parfait.

5. Originellement, **Fahrenheit** a utilisé comme points fixes la température du corps humain et la température d'un mélange de glace pilée et de sel d'ammoniac, l'intervalle total étant divisé en 96 degrés.

2.2.4 Mélange de gaz parfaits - Mélange idéal

Un mélange de gaz parfaits obéira à la *loi des pressions partielles* ou *loi de Dalton* : la pression exercée par chaque composant du mélange est indépendante des autres composants et chaque *pression partielle* p_k suit la loi des gaz parfaits. On a donc, en appelant N_k le nombre de molécules du composant k du mélange :

$$p_k V = N_k k_B T \quad \text{avec évidemment} \quad \sum_k p_k = p \quad (2.16)$$

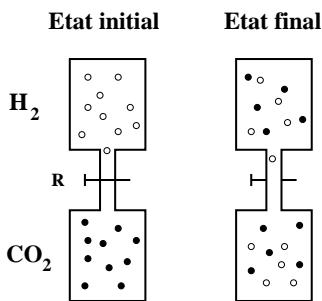
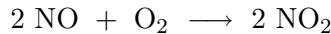


FIGURE 2.5 – Expérience de Berthollet. Dans l'état initial, les deux gaz sont à la même température et à la même pression. Au bout d'un certain temps, ils se mélangent et la pression totale ne varie pas

Il faut toutefois faire attention à ce qui peut se produire pendant le mélange de deux gaz individuellement supposés parfaits. On considère par exemple deux volumes V_1 et V_2 d'hydrogène H_2 et de dioxyde de carbone CO_2 initialement distincts tels que décrits sur la figure 2.5, dans les mêmes conditions initiales de température et de pression (expérience dite *de Berthollet*). L'ouverture du robinet R met les deux gaz en communication. Au bout d'un temps suffisamment long, les deux gaz sont mélangés et l'expérience montre que la pression n'a pas varié. On a réalisé un *mélange idéal*. Ce mélange se fait grâce à l'agitation thermique des molécules qui font passer des molécules d'un récipient vers l'autre.

Remarque 1 : Le fait que l'hydrogène soit plus léger que le dioxyde de carbone ne joue pas. Ces deux gaz peuvent être considérés comme des gaz parfaits s'ils sont suffisamment dilués. La pression finale est égale à la somme des pressions partielles calculées sur le volume $V_1 + V_2$ et suit bien la loi de Dalton.

Remarque 2 : Par contre, si l'on répète l'expérience de Berthollet avec de l'oxygène O_2 et du monoxyde d'azote NO , le résultat sera différent. Individuellement, ces deux gaz peuvent être considérés comme des gaz parfaits s'ils sont suffisamment dilués, mais ils auraient réagi chimiquement l'un avec l'autre lors du mélange pour donner du dioxyde d'azote NO_2 selon :



et la pression finale aurait été environ 2/3 de la pression initiale.

2.2.5 Conditions "normales"

On dira qu'un gaz est dans les *conditions normales de température et de pression* si sa température vaut $T_0 = 273,15$ K et sa pression $p_0 = 101325$ Pa⁶, soit exactement une atmosphère. Dans ces conditions, le volume V_m (parfois appelé *volume molaire normal*) occupé par une mole de gaz vaut :

$$V_m = \frac{R T_0}{p_0} = 22,414 \text{ l/mole}$$

6. L'unité légale de la pression est le pascal (Pa), mais on la trouve parfois exprimée dans d'autres unités. Il est bon de retenir la correspondance suivante : 1 atm = 1 bar $\approx 10^5$ Pa ≈ 760 mm de Hg = 760 Torr.

2.3 Energie interne des gaz parfaits

2.3.1 Cas du gaz parfait monoatomique

Dans le modèle du gaz parfait, les molécules n'ont pas d'interaction entre elles. En considérant un gaz macroscopiquement au repos, la seule forme d'énergie disponible est donc l'énergie cinétique de translation des molécules, ce qui donne pour l'énergie totale :

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

où v représente la vitesse de chaque molécule. Le nombre de molécules étant très élevé, l'énergie totale est égale à la valeur moyenne multipliée par le nombre de molécules :

$$U = N \times \overline{\frac{1}{2} m v^2} = N \times \frac{1}{2} mu^2$$

En remplaçant N par $n\mathcal{N}_A$ et u par son expression en fonction de la température (2.1), on obtient l'*énergie interne du gaz parfait monoatomique* qui ne dépend que de la température T du gaz :

$$U = \frac{3}{2} n RT \quad \text{soit} \quad \frac{U}{N} = \frac{3}{2} k_B T \quad (2.17)$$

On peut calculer l'énergie d'une mole à $T = 300$ K. On obtient $U = \frac{3}{2} \times 8,31 \times 300 = 3740$ J. C'est une énergie énorme (correspondant approximativement à la chute d'une masse de 1 kg de 370 m) mais qui n'est pas directement utilisable car elle correspond principalement à des mouvements désordonnés de molécules. L'un des buts originels de la thermodynamique était justement de préciser dans quelles conditions il est possible d'utiliser cette énergie (par exemple dans les machines thermiques).

2.3.2 Cas du gaz parfait diatomique

On a vu que pour un gaz parfait monoatomique, seul comptait le mouvement de translation des molécules pour la détermination de l'énergie cinétique. Dans le cas d'un gaz parfait diatomique, il faut également prendre en compte le mouvement des atomes dans le référentiel du centre de masse (mouvements de rotation et de vibration). L'énergie cinétique de chaque molécule est donc la somme de l'énergie cinétique de translation du centre de masse ($1/2 m v_i^2$) et de l'énergie cinétique E_{ci}^* barycentrique qui tient compte des mouvements de rotation et de vibration dans le référentiel du centre de masse.

La mécanique quantique permet de montrer que pour exciter le premier niveau de rotation de la molécule diatomique, la température doit être au minimum T_r telle que :

$$T_r = \frac{2 \hbar^2}{I k_B}$$

où \hbar représente la constante de Planck et I le moment cinétique de la molécule. Pour l'hydrogène, on a $T_r \approx 340$ K. En dessous de cette température, les degrés de liberté de rotation se "bloquent" et l'énergie interne reste $3/2 k_B T$. Par contre, au delà de cette température, l'apparition de deux termes supplémentaires dans l'expression de l'énergie⁷ conduit, par application du théorème d'équipartition

7. Il y a trois degrés de liberté associés au mouvement de rotation de la molécule donc on s'attendrait à obtenir trois termes supplémentaires dans l'expression de l'énergie. En pratique, le moment d'inertie autour de l'axe joignant le centre des deux atomes étant très faible, on n'en considère que deux.

de l'énergie, à une énergie interne U telle que :

$$U = \frac{5}{2} n R T \quad \text{ou encore} \quad \frac{U}{N} = \frac{5}{2} k_B T \quad (2.18)$$

A plus haute température, on observe qu'une molécule diatomique voit son énergie cinétique tendre vers $7/2 k_B T$. Ceci s'interprète par le fait que l'énergie contient deux termes quadratiques supplémentaires (un terme d'énergie cinétique et un terme d'énergie potentielle) liés au mouvement de la molécule dans son référentiel du centre de masse. Toujours d'après le théorème d'équipartition de l'énergie, l'énergie interne doit donc augmenter de $k_B T$ pour atteindre $\frac{7}{2} k_B T$.

Il faut noter qu'aux alentours de $T = 300$ K, la plupart des gaz diatomiques usuels n'ont pas d'état de vibration et donc que l'énergie cinétique de leurs molécules est $5/2 k_B T$.

En résumé, on notera souvent l'énergie interne d'un gaz parfait sous la forme :

$$U = \frac{\ell}{2} n R T \quad (2.19)$$

où ℓ est abusivement appelé le *nombre de degrés de libertés des molécules du gaz* ($\ell = 3$ pour un gaz parfait monoatomique et $\ell = 3, 5$ ou 7 pour un gaz parfait diatomique).

La pression d'un gaz parfait peut donc s'écrire en fonction de l'énergie interne volumique $u = U/V$:

$$p = \frac{2}{\ell} u \quad (2.20)$$

2.3.3 Capacité thermique du gaz parfait

On définit la *capacité thermique à volume constant* C_V (ou *capacité calorifique à volume constant*) pour un gaz parfait par :

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

Cette grandeur (qui s'exprime en J K^{-1}) est évidemment extensive. On lui associe deux grandeurs intensives :

- la *capacité thermique (ou calorifique) molaire à volume constant* c_V telle que $C_V = n c_V$. Cette capacité c_V s'exprime en $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
- la *capacité thermique (ou calorifique) massique à volume constant* $c_V^{(m)}$ telle que $C_V = m c_V^{(m)}$.

Cette capacité $c_V^{(m)}$ s'exprime en $\text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$

D'après ce qu'on a vu au paragraphe précédent, on peut facilement obtenir les variations de c_v pour un gaz parfait en fonction de la température (figure 2.6). Les transitions autour de T_r et T_v ne sont pas brutales car il y a toujours quelques molécules excitées même en dessous de la température de transition. Par exemple, l'hydrogène voit sa capacité calorifique s'écartez de $3/2 k_B T$ dès 80 K, alors que $T_r \approx 340$ K. Le nombre de molécules excitées augmente ensuite avec la température jusqu'à ce qu'elles soient toutes excitées⁸.

2.3.4 1^{ère} loi de Joule

On dira d'un gaz qu'il suit la *1^{ère} loi de Joule* si son énergie interne ne dépend que de sa température. On a vu ci-dessus qu'un gaz parfait suivait la 1^{ère} loi de Joule. Pour un gaz parfait, l'expression

8. On peut remarquer que dans ce modèle, c_v ne tend pas vers zéro quand T tend vers zéro comme cela devrait être le cas d'après le 3^{ème} principe (§ 12.2.1). Il faut toutefois se souvenir qu'on a supposé un gaz parfait et qu'il se liquéfiera en dessous d'une certaine température. Le modèle du gaz parfait n'est pas valable à basse température.

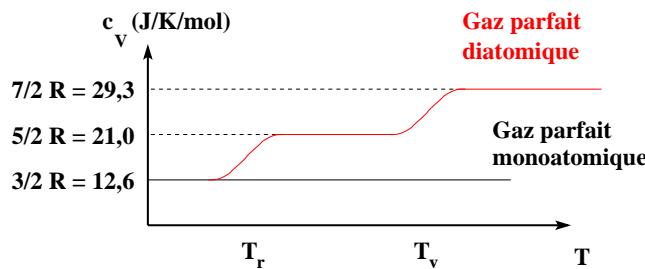


FIGURE 2.6 – Variation de la capacité calorifique c_V en fonction de la température pour un gaz parfait. Les températures de transition T_r et T_v dépendent de chaque gaz diatomique, mais encadrent en général la température ambiante

différentielle de la 1^{ère} loi de Joule sera donc :

$$dU = C_V dT = n c_V dT = m c_V^{(m)} dT \quad (2.21)$$

Cette relation est évidemment indépendante de la transformation que subit le gaz (et n'est pas réservée aux transformations isochores).

2.4 Limites du modèle des gaz parfaits

Dans le modèle du gaz parfait, les molécules n'exercent aucune force les unes sur les autres. Pour expliquer les propriétés des fluides réels, il faut prendre en compte ces forces intermoléculaires. La loi régissant ces forces n'est évidemment pas la loi de Coulomb puisque la charge électrique totale d'une molécule est nulle.

2.4.1 Force à grande distance

On regroupe sous le terme de *forces de van der Waals* les forces intermoléculaires attractives qui s'exercent sur les molécules d'un gaz. Ces forces sont de trois types différents et correspondent toutes à des interactions électrostatiques entre dipôles. Ces dipôles peuvent être *permanents* ou *induits*⁹.

Effet d'orientation - Force de Keesom

Cet effet résulte de l'interaction entre dipôles permanents des molécules polaires telles que HCl, NH₃ et H₂O. L'énergie d'interaction entre deux dipôles est fonction de leur orientation relative. A cause de l'agitation thermique, toutes les orientations sont possibles, mais elles ne sont pas équiprobables. **Keesom** a calculé en 1920 l'énergie moyenne d'interaction E_k à la température T dont on déduit la *force de Keesom* f_K :

$$f_k = C_K \frac{p^4}{T} \frac{1}{r^7} \quad (2.22)$$

où p est le moment dipolaire permanent des molécules, r la distance entre les molécules et C_K une constante.

9. On distingue deux types de molécules : les molécules, dites *polaires*, qui possèdent un moment dipolaire électrique permanent (par exemple HCl ou H₂O) et les molécules *apolaires* qui ne possèdent pas de moment dipolaire électrique permanent (par exemple H₂ ou les molécules des gaz rares comme Ar, Kr et Xe). Ces molécules apolaires sont néanmoins polarisables par un champ électrique externe. Lorsque deux molécules apolaires sont mises en présence l'une de l'autre, chacune se polarise sous l'action du champ électrique créé par le moment dipolaire électrique instantané de l'autre molécule.

Effet d'induction - Force de Debye

Cet effet, calculé par **Debye** en 1920, résulte de l'interaction entre des dipôles permanents et des dipôles induits. On considère une molécule *A* de moment dipolaire permanent \vec{p}_A et une molécule *B* placée dans le champ électrique \vec{E} créé par la molécule *A*. La molécule *B* acquiert le moment induit $\vec{p}_B = \alpha \vec{E}$, où α représente la polarisabilité de la molécule *B*. L'interaction entre \vec{p}_A et \vec{p}_B se traduit par une énergie E_D dont on dérive la *force de Debye* f_D :

$$f_D = C_D \alpha p_A^2 \frac{1}{r^7} \quad (2.23)$$

où C_D est une constante caractéristique de l'interaction.

Effet de dispersion - Force de London

Cet effet (découvert par **London** en 1930) concerne toutes les molécules, polaires ou non. A un instant donné, toute molécule *A* peut avoir une répartition dissymétrique de son nuage électronique. Chaque molécule possède donc un *moment dipolaire instantané* qui va provoquer par influence la polarisation d'une molécule voisine *A'*. Le moment dipolaire d'une molécule est proportionnel à sa polarisabilité, de sorte que l'énergie d'interaction E_L est proportionnelle au produit des polarisabilités¹⁰. On en déduit la *force de London* :

$$f_L = C_L \frac{\alpha \alpha'}{r^7} \quad (2.24)$$

où C_L est une constante caractéristique de l'interaction.

Effet global - Force de van der Waals

L'effet global de ces trois forces (dont la dépendance avec la distance intermoléculaire est identique) est la force de **van der Waals** dont on peut dire qu'elle dérive d'un potentiel en $-1/r^6$. L'énergie de van der Waals est simplement la somme des énergies de Keesom, Debye et London. La table 2.2 donne quelques valeurs numériques typiques d'énergies d'interaction. On y observe, et ceci peut être généralisé, que l'effet de la force de Debye est toujours négligeable et que l'effet de la force de London est prépondérant dans le cas des molécules apolaires ou faiblement polaires.

2.4.2 Force à courte distance

On montre qu'à courte distance, la force entre deux molécules est fortement répulsive : ceci est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli qui dit que deux électrons ne peuvent pas occuper le même état quantique. Cela ce traduit ici par l'impossibilité de superposer complètement les nuages électroniques de deux molécules.

2.4.3 Potentiel de Lennard-Jones

L'attraction entre deux molécules apolaires situées à une distance r l'une de l'autre est bien représentée, en particulier pour les gaz rares, par un *potentiel de Lennard-Jones* qui donne pour

10. On peut noter qu'intrinsèquement, cette notion d'influence instantanée est incorrecte. Il faudrait faire apparaître une influence retardée, prenant en compte la distance entre les molécules. Voir à ce sujet pour (beaucoup) plus de détails le Problème de Physique de l'Agrégation de 2005.

	E_K	E_D	E_L	E_{vdw}
Ar	0	0	0,486	0,486
CO	≈ 0	≈ 0	0,5	0,5
HCl	0,189	0,057	0,962	1,208
NH ₃	0,761	0,089	0,842	1,691
H ₂ O	2,079	0,110	0,514	2,703

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

l'énergie potentielle de deux molécules :

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.25)$$

où ϵ et σ sont des paramètres dépendant de chaque gaz. Dans le terme répulsif en $1/r^{12}$ représentant l'effet de la répulsion à courte distance, le choix de l'exposant 12 n'a pas de justification théorique. Le terme attractif en $1/r^6$ représente la force de van der Waals. La fonction $\phi(r)$ est représentée sur la figure 2.7.

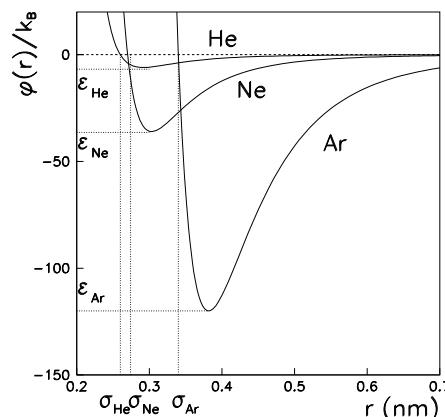


FIGURE 2.7 – Potentiel de Lennard-Jones représentant l'interaction entre deux molécules non polaires. Exemples de l'Argon (pour lequel $\epsilon_{Ar}/k_B = 120$ K et $\sigma_{Ar} = 0,34$ nm), du Néon (pour lequel $\epsilon_{Ne}/k_B = 36$ K et $\sigma_{Ne} = 0,27$ nm) et de l'Hélium (pour lequel $\epsilon_{He}/k_B = 6$ K et $\sigma_{He} = 0,26$ nm). Le minimum de chaque courbe est situé à $r = 2^{1/6}\sigma$.

Les forces entre molécules polaires sont plus complexes à décrire car elles dépendent de l'orientation des moments des molécules. Néanmoins, l'allure générale de la figure 2.7 est conservée : il y a répulsion à courte distance et attraction à longue distance.

2.4.4 Description qualitative

On a vu que la description d'un gaz par la loi des gaz parfaits était d'autant meilleure que le gaz était dilué. On peut quantifier ceci en considérant une mole de gaz parfait dans les conditions normales

de température et de pression. Elle occupe un volume de 22,4 l (§ 2.2.5). La distance moyenne entre les molécules est alors de 3,3 nm (pour un liquide cette distance n'est que de 0,3 nm). Le minimum de l'énergie potentielle d'interaction étant situé entre 0,2 et 0,4 nm (figure 2.7), l'interaction entre les molécules sera négligeable tant que la distance moyenne entre deux molécules sera grande devant 0,4 nm, c'est à dire tant que la pression ne sera pas trop élevée.

Exercice 2.2 : Effusion de molécules à travers un trou dans une paroi

On considère une enceinte contenant un gaz parfait monoatomique à la température T et la pression p . On note n_v la densité volumique des molécules (dont la masse est notée m). On note s la surface, supposée petite, du trou par lequel les molécules sortent de l'enceinte.

1. Quel est le nombre de molécules qui sortent pendant l'intervalle de temps dt en ayant le module de leur vitesse compris entre v et $v + dv$?
2. Exprimer le flux de molécules Φ en fonction de n_v , s et d'une vitesse caractéristique du gaz.
3. Quelle est l'énergie cinétique moyenne $\langle \epsilon \rangle$ transportée par chaque molécule qui s'échappe de l'enceinte ?
4. Quelle puissance thermique \mathcal{P}_{th} le thermostat de l'enceinte doit-il fournir pour maintenir le gaz dans l'enceinte à la température T ?
5. On considère désormais deux enceintes maintenues à des températures différentes T_1 et T_2 , communiquant par un trou de surface très petite. Déterminer, en régime stationnaire, le rapport des densités volumiques n_1/n_2 ainsi que le rapport des pressions p_1/p_2 .

Application numérique sachant que $T_1 = 300$ K et $T_2 = 600$ K.

Chapitre 3

Le premier principe de la thermodynamique

Sommaire

3.1	Le 1 ^{er} principe pour les systèmes fermés	56
3.2	Capacités thermiques - Enthalpie	59
3.3	Etude des principales transformations des gaz parfaits	64
3.4	Le 1 ^{er} principe pour les systèmes ouverts	65
3.5	Quelques applications	67

Ce chapitre énonce le 1^{er} principe de la thermodynamique et détaille quelques unes de ses conséquences les plus immédiates.

3.1 Le 1^{er} principe pour les systèmes fermés

3.1.1 Energie interne

L'énergie totale \mathcal{E} d'un système peut se décomposer en une somme de trois termes ayant des origines différentes : l'énergie cinétique \mathcal{E}_c , l'énergie potentielle \mathcal{E}_p et l'énergie de masse des particules. Par définition, on appellera *énergie interne*, la quantité U telle que¹ :

$$U = \mathcal{E} - \mathcal{E}_c^M - \mathcal{E}_p^{ext} \quad (3.1)$$

où \mathcal{E} représente l'énergie totale du système, \mathcal{E}_c^M l'énergie cinétique macroscopique (translation et/ou rotation) et \mathcal{E}_p^{ext} l'énergie potentielle associée à des forces extérieures au système (s'il est soumis à un champ de pesanteur par exemple). Il faut faire bien attention à ne pas confondre U et \mathcal{E} car seule l'énergie totale \mathcal{E} est conservative.

On en déduit que l'énergie interne U peut se décomposer en trois termes distincts :

$$U = \mathcal{E}_c^m + \mathcal{E}_p^{int} + \sum_{\alpha} m_{\alpha} c^2 \quad (3.2)$$

où :

1. Cette définition est une extension de celle donnée au § 2.3 pour un gaz parfait macroscopiquement au repos pour lequel évidemment $\mathcal{E}_p^{ext} = \mathcal{E}_c^M = 0$.

1. \mathcal{E}_c^m est l'*énergie cinétique microscopique*, c'est à dire la différence entre l'énergie cinétique totale et l'énergie cinétique macroscopique²
2. \mathcal{E}_p^{int} est l'*énergie potentielle associée aux forces internes* au système (d'origines microscopiques ou macroscopiques)³
3. $\sum_\alpha m_\alpha c^2$ est l'*énergie de masse* des particules qui intervient en relativité

3.1.2 Enoncés du 1^{er} principe

Enoncé historique

Historiquement, la première formulation du 1^{er} principe a été faite par **von Mayer** en 1845 qui a énoncé⁴ que

L'énergie totale d'un système fermé est une grandeur conservative

Enoncé moderne

Les énoncés "modernes" du 1^{er} principe diffèrent peu de l'énoncé de von Mayer. On exprimera le 1^{er} principe de la thermodynamique (valable aussi bien pour les transformations réversibles que pour les transformations irréversibles) pour un système fermé comme suit :

La variation d'énergie d'un système est égale à l'énergie qu'il a reçu

On suppose tout d'abord que l'énergie apportée au système contribue à ne faire varier que l'énergie interne. Si W et Q sont respectivement le travail et la chaleur reçus par le système au cours d'une transformation, son énergie interne passe d'une valeur U_I à une valeur U_F et l'on a :

$$\Delta U = U_F - U_I = W + Q \quad (3.3)$$

Pour une transformation infinitésimale, on écrira :

$$dU = \delta W + \delta Q \quad (3.4)$$

L'énergie interne U est une fonction d'état, au contraire de W et de Q qui dépendent des états initial et final, mais également de la transformation (§ 1.5.1).

Le bilan d'énergie donné par l'équation (3.3) suppose que toute l'énergie apportée au système contribue à faire varier son énergie interne. Un système mobile peut toutefois posséder de l'énergie cinétique macroscopique \mathcal{E}_c^M et de l'énergie potentielle \mathcal{E}_p^{ext} associée à des forces extérieures au système. Dans ce cas, l'expression plus générale du 1^{er} principe est :

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta U + \Delta \mathcal{E}_c^M + \Delta \mathcal{E}_p^{ext} = W + Q \quad (3.5)$$

2. C'est cette énergie cinétique qui intervient dans un gaz parfait pour lequel on écrira :

$$\mathcal{E}_c^m = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 - \mathcal{E}_c^M$$

où $\mathcal{E}_c^M = 0$ si le gaz est macroscopiquement au repos.

3. Cette énergie peut être par exemple d'origine électromagnétique :

$$\mathcal{E}_p^{int} = \iiint_{Espace} \left(\frac{\epsilon_0 E^2}{2} + \frac{B^2}{2\mu_0} \right) dV$$

ou gravitationnelle dans le cas d'un amas de galaxies dont la cohésion est assurée par la force de gravitation (§ 16.1).

4. Von Mayer a résumé le 1^{er} principe sous la forme "ex nihilo nihil fit" (rien ne surgit de rien).

Violation du 1^{er} principe

La violation du 1^{er} principe conduirait au *mouvement perpétuel de 1^{ère} espèce*, qui n'a jamais pu être mis en évidence.

3.1.3 Echange d'énergie par chaleur

Pour un système fermé, le *travail* des forces macroscopiques qui s'exercent sur la surface délimitant le système traduit un échange d'énergie qui s'exprime en fonction des variables d'état (on peut prendre par exemple p et V pour un fluide).

La *chaleur* est l'échange d'énergie qu'il faut ajouter au travail reçu pour obtenir l'échange total d'énergie (§ 1.5.2). Une des variables d'état nécessaires pour exprimer la chaleur est la température T . Le 2^{ème} principe (chapitre 4) introduira l'entropie S comme étant la deuxième variable nécessaire pour caractériser le transfert thermique.

La chaleur et le travail ne sont pas des énergies mais des transferts d'énergie, exprimés en Joule, même si historiquement l'unité de la chaleur a longtemps été la *calorie*.

3.1.4 Principe d'équivalence

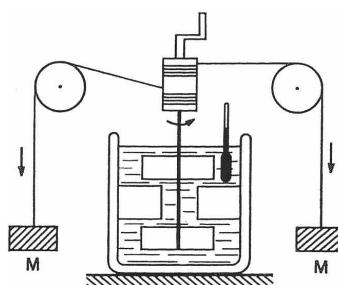


FIGURE 3.1 – Schéma de principe de l'expérience de Joule (voir texte)

Lorsque l'évolution d'un système est cyclique, le premier principe s'écrit :

$$\Delta\mathcal{E} = W + Q = 0 \quad (3.6)$$

Cette relation est la base du *principe d'équivalence*, et a été démontrée par l'*expérience de Joule* (figure ci-contre).

Cette expérience consistait à fournir du travail mécanique à de l'eau à l'aide de poids, ce qui augmentait la température de l'eau. En laissant ensuite le système recouvrer sa température initiale, on mesurait la chaleur que l'eau cédait.

Joule a montré que le rapport entre travail et chaleur était une constante qui ne dépendait que des unités : on pouvait transformer complètement du travail en chaleur. En exprimant le travail en Joules et la chaleur en calories, il a ainsi obtenu l'*équivalent mécanique de la calorie* :

$$\frac{|W|}{|Q|} \approx 4,186 \text{ J/calorie}$$

L'utilisation d'une unité de chaleur (généralement la *calorie*) différente de l'unité du travail, n'a plus de raison d'être autre qu'historique⁵.

Le principe d'équivalence signifie par exemple que l'on doit fournir 418 J pour porter un gramme d'eau de 0 °C à 100 °C à pression atmosphérique. Cette énergie peut être fournie de manière équivalente sous forme de chaleur (en chauffant l'eau sur un feu) ou de travail (en brassant l'eau à l'aide de palettes).

5. Les auteurs anglo-saxons expriment encore parfois la chaleur en Btu (*British thermal unit*) avec 1 Btu = 252 cal = 1053 J.

3.1.5 Forme locale du 1^{er} principe

Le 1^{er} principe peut s'exprimer par une équation de continuité, analogue à l'équation de conservation de la charge de l'électrostatique. On en déduit comme en électrostatique une équation locale⁶. Une surface fermée (Σ) délimite un volume (V) contenant l'énergie totale \mathcal{E} telle que :

$$d\mathcal{E} = \delta W + \delta Q \quad \text{avec} \quad \mathcal{E} = \iiint_{(V)} \rho e d\tau \quad \text{et} \quad e = e_c^M + e_p^{ext} + u \quad (3.7)$$

où les quantités e , e_c^M , e_p^{ext} et u sont les énergies massiques⁷ reliées aux énergies définies par (3.1). L'énergie \mathcal{E} peut varier au cours du temps par échange avec l'extérieur à travers la surface (Σ) qui délimite le volume (V). On introduit donc un vecteur *densité volumique d'énergie* \vec{J}_e dont le flux à travers la surface (Σ) correspond à l'énergie échangée pendant dt :

$$d\mathcal{E} = \delta\mathcal{E}^r = -dt \times \oint_{(\Sigma)} \vec{J}_e \cdot \vec{n} d\Sigma = -dt \times \iiint_{(V)} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_e d\tau \quad (3.8)$$

en appliquant le théorème d'Ostrogradsky (A.52). On peut donc déduire de (3.7) que :

$$d \left(\iiint_{(V)} \rho e d\tau \right) = dt \times \iiint_{(V)} \frac{\partial(\rho e)}{\partial t} d\tau = -dt \times \iiint_{(V)} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_e d\tau$$

Comme le volume (V) et l'intervalle dt sont quelconques, on en déduit l'*équation locale de conservation de l'énergie totale* :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_e + \frac{\partial(\rho e)}{\partial t} = 0 \quad (3.9)$$

En régime stationnaire, (3.9) indique que $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_e = 0$. Le théorème d'Ostrogradsky montre que \vec{J}_e est alors à flux conservatif.

3.2 Capacités thermiques - Enthalpie

On considérera dans ce paragraphe des systèmes macroscopiquement au repos ($\mathcal{E}_c^M = 0$) dont l'énergie potentielle associée aux forces extérieures au système ne varie pas ($\mathcal{E}_p^{ext} = 0$).

3.2.1 Capacité thermique à volume constant

Une transformation isochore est une transformation ayant lieu à volume constant (§ 1.4.1). Si le système ne peut échanger de travail avec le milieu extérieur que par l'intermédiaire de forces de

6. En électrostatique, on considère une surface fermée (Σ) délimitant un volume qui contient une charge q . Cette charge peut varier au cours du temps par échange avec l'extérieur. La quantité de charge échangée avec l'extérieur par unité de temps est égale au flux du vecteur *densité de courant* \vec{J}_q à travers la surface (Σ) :

$$\frac{dq}{dt} = -\oint_{(\Sigma)} \vec{J}_q \cdot \vec{n} d\Sigma$$

où \vec{n} est une normale sortante du volume délimité par la surface. L'équation locale associée est $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_q + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$

7. L'énergie massique $e = E/M$ est simplement le rapport entre l'énergie E et la masse M du système. De manière générale, on utilisera les lettres minuscules pour noter les quantités massiques (e , u , h , ..).

pression, on a $W = 0$ d'où $\Delta U = Q$. Pour une transformation infinitésimale (pour laquelle $dV = 0$ à volume constant), on écrira que :

$$\delta Q = dU = C_V dT \quad \text{avec} \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.10)$$

qui définit la *capacité thermique à volume constant* C_V du système (également appelée *capacité calorifique à volume constant*). Cette définition est compatible avec celle donnée au § 2.3.3 pour un gaz parfait et l'étend dans le cas général. La capacité thermique (qui s'exprime en J K^{-1}) est évidemment extensive. On lui associe deux grandeurs intensives :

- la *capacité thermique (ou calorifique) molaire à volume constant* c_V telle que $C_V = n c_V$. Cette capacité c_V s'exprime en $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- la *capacité thermique (ou calorifique) massique à volume constant* $c_V^{(m)}$ telle que $C_V = m c_V^{(m)}$. Cette capacité $c_V^{(m)}$ s'exprime en $\text{J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$

L'intérêt des quatités intensives est de permettre une comparaison simple entre matériaux ou entre deux états différents.

3.2.2 Capacité thermique à pression constante - Enthalpie

Une transformation monobare est une transformation ayant lieu à pression externe p_{ext} constante (§ 1.4.1). Si le système ne peut échanger de travail avec le milieu extérieur que par l'intermédiaire de forces de pression, on a $W = -p_{ext} \Delta V$ d'où $\Delta U = -p_{ext} \Delta V + Q$ d'après le 1^{er} principe. On en déduit que $Q = \Delta(U + p_{ext} V)$. Or pour une transformation monobare, on a $p_I = p_F = p$ d'où :

$$Q = \Delta(U + pV)$$

Le transfert thermique Q apparaît donc comme la variation au cours d'une transformation monobare d'une nouvelle fonction H , appelée *enthalpie*, définie par :

$$H = U + pV \quad (3.11)$$

L'enthalpie, comme U et pV est une fonction d'état, à caractère extensif, dont l'unité est le Joule. Pour une transformation infinitésimale, on écrira que :

$$dH = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \quad \text{en posant} \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (3.12)$$

qui définit la *capacité thermique à pression constante* C_p du système (également appelée *capacité calorifique à pression constante*). Cette grandeur (qui s'exprime en J K^{-1}) est évidemment extensive. On lui associe deux grandeurs intensives :

- la *capacité thermique (ou calorifique) molaire à pression constante* c_p telle que $C_p = n c_p$. Cette capacité c_p s'exprime en $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- la *capacité thermique (ou calorifique) massique à pression constante* $c_p^{(m)}$ telle que $C_p = m c_p^{(m)}$. Cette capacité $c_p^{(m)}$ s'exprime en $\text{J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$

La capacité thermique d'un fluide dépend fortement de sa température et de sa pression, en particulier autour du point critique (voir par exemple figure 3.2).

Ce paragraphe s'applique également a fortiori pour une transformation quasi statique, pour laquelle la pression interne p est définie à chaque instant et égale à la pression externe p_{ext} . On a dans ce cas :

$$dH = \delta Q + V dp + \delta W'$$

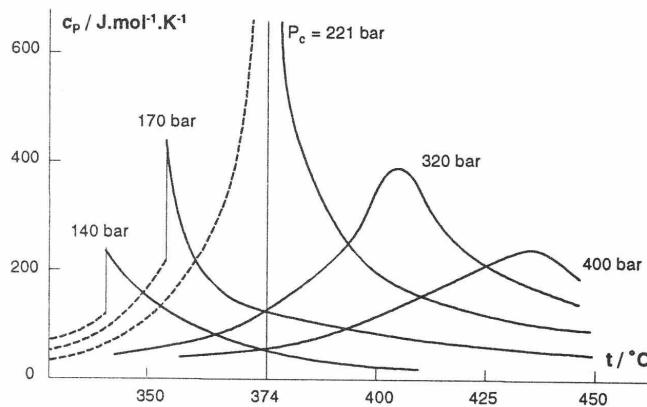


FIGURE 3.2 – Capacité thermique de l'eau en fonction de sa température. Les courbes en trait plein traduisent le comportement de la vapeur, celles en pointillés le comportement du liquide (d'après [24, page 22])

où $\delta W'$ représente le travail des forces autres que des forces de pression. Si de plus la transformation est isobare avec également $\delta W' = 0$, on a :

$$dH = \delta Q$$

Cette relation souligne l'importance de la fonction enthalpie H car dans la pratique, de très nombreuses transformations ont lieu à pression extérieure constante (en particulier en chimie pour toutes les réactions ayant lieu à la pression atmosphérique).

3.2.3 Cas des gaz parfaits

2^{ème} loi de Joule

L'équation d'état permet d'écrire que pour un gaz parfait, on a $H = U + nRT$. Comme l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température (§ 2.3), la relation précédente montre que l'enthalpie H d'un gaz parfait ne dépend que de sa température. On dit d'un fluide possédant cette propriété qu'il suit la *deuxième loi de Joule*, dont l'expression différentielle pour un gaz parfait est :

$$dH = C_p dT = n c_p dT = m c_p^{(m)} dT \quad (3.13)$$

Cette relation est évidemment indépendante de la transformation (et n'est en particulier pas réservée aux transformations isobares).

Relation de Mayer

En dérivant l'équation $H - U = nRT$ par rapport à T à pression constante, on obtient :

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

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépendant que de sa température, on a $(\partial U / \partial T)_p = (\partial U / \partial T)_V$ d'où la *relation de Mayer pour les gaz parfaits* :

$$C_p - C_V = nR \quad (3.14)$$

On définit le *coefficient γ des gaz* (parfois appelé *coefficient d'atomicité*) par :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad (3.15)$$

D'après (2.21), on a évidemment pour un gaz parfait :

$$dH = \gamma dU \quad (3.16)$$

En substituant (3.15) dans (3.14), on obtient les expressions de C_p et C_V en fonction de γ pour un gaz parfait :

$$C_p = \frac{n R \gamma}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_V = \frac{n R}{\gamma - 1} \quad (3.17)$$

Valeurs usuelles de C_p , C_V et γ

On déduit de l'expression de l'énergie interne des gaz parfaits monoatomique (2.17) et diatomique (2.18) l'expression de leur enthalpie H :

$$H_{\text{monoatomique}} = \frac{5}{2} n R T \quad \text{et} \quad H_{\text{diatomique}} = \frac{7}{2} n R T$$

d'où les expressions de $C_p = \frac{5}{2} n R$ pour un gaz parfait monoatomique et $C_p = \frac{7}{2} n R$ pour un gaz parfait diatomique (table 3.1).

En utilisant (3.17) et (2.19), la relation $dH = \gamma dU$ permet d'écrire γ en fonction de ℓ . On obtient :

$$\gamma = \frac{2 + \ell}{\ell} \quad (3.18)$$

où ℓ est souvent assimilé au nombre de degrés de libertés des molécules du gaz. On a $\gamma = 5/3 = 1,7$ pour un gaz parfait monoatomique et $\gamma = 7/5 = 1,4$ pour un gaz parfait diatomique à la température ambiante. On prendra donc $\gamma = 1,4$ quand on assimilera l'air à un gaz parfait.

Cas particulier des phases condensées

Pour les phases condensées (liquide ou gaz), on négligera souvent pV devant U dans l'expression de l'enthalpie et on considérera qu'en première approximation on aura $H \approx U$. On en déduit que $C_p \approx C_V$. On parle alors souvent d'une *capacité thermique C* , sans préciser si elle est définie à pression constante ou à volume constant (table 3.1).

3.2.4 Le zéro de l'énergie interne et de l'enthalpie

Les mesures expérimentales par calorimétrie⁸ ne donnent accès qu'à des différences d'énergie interne ou d'enthalpie, ou, ce qui revient au même, à leurs dérivées. Ceci est logique puisque U et H contiennent des termes d'énergie potentielle, définis à une constante additive près. L'énergie interne U et l'enthalpie H ne sont donc définies qu'à une constante additive près⁹.

Remarque : Ceci n'est pas en contradiction avec les expressions absolues de U et H obtenues pour un gaz parfait puisque dans ce cas il n'existe pas de terme d'énergie potentielle !

8. La *calorimétrie* est le nom sous lequel on regroupe les mesures de chaleur dans le cas où $\Delta(\mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_{p, ext}) = 0$. On trouvera une bonne description des méthodes de mesures calorimétriques dans [34, chapitres 6 et 20].

9. En chimie, on fixe cette constante de manière arbitraire en attribuant une valeur nulle à un état particulier.

	Gaz parfait			Phase condensée
	Monoatomique	Diatomique	Cas général	
U	$\frac{3}{2} n R T$	$\frac{5}{2} n R T$	$dU = C_V(T) dT$	$dU \approx C_V(T) dT$
C_V	$\frac{3}{2} n R$	$\frac{5}{2} n R$	$C_V(T) \geq \frac{3}{2} n R$	$C_p \approx C_V \approx C$
H	$\frac{5}{2} n R T$	$\frac{7}{2} n R T$	$dH = C_p(T) dT$	$dH \approx C_p(T) dT$
C_p	$\frac{5}{2} n R$	$\frac{7}{2} n R$	$C_p(T) \geq \frac{5}{2} n R$	$C_p \approx C_V \approx C$
$C_p - C_V$	$n R$	$n R$	$n R$	≈ 0
γ	$\frac{5}{3}$	$\frac{7}{5}$ à $\frac{9}{7}$	$\gamma(T)$	$\gamma \approx 1$

 TABLE 3.1 – Résumé des propriétés de U , H , C_p , C_V et γ pour le gaz parfait et en phase condensée

Exercice 3.1 : Elévation de la température par brassage

Un calorimètre en cuivre de 108 g et de chaleur massique 385 J/kg/K contient 800 g d'huile dont la chaleur massique est 2180 J/kg/K. Le liquide est brassé par des palettes auxquelles on applique un couple de 10 Nm. Combien de révolutions faut-il pour éléver la température de 5 °C ?

Exercice 3.2 : Equivalence travail - chaleur

Une voiture de 1000 kg roule à 108 km/h et s'arrête brusquement. On suppose que toute l'énergie se dissipe dans ses quatre disques de 3 kg chacun. Quelle est l'élévation de température des disques, sachant que leur capacité thermique vaut $c = 0,4 \text{ J/g/K}$?

Exercice 3.3 : Chutes du Niagara

Les chutes du Niagara sont produites par une dénivellation de $h = 50 \text{ m}$. Calculer la variation de température de l'eau du fait de cette chute, c'est à dire avant qu'elle n'ait échangé de chaleur avec l'extérieur.

Exercice 3.4 : Enthalpie de la réaction $S_\beta \rightarrow S_\alpha$

A 25 °C sous la pression atmosphérique, les enthalpies de combustion du soufre octaédrique S_α et du soufre prismatique S_β sont respectivement $\Delta H_1 = -289,67 \text{ kJ/mol}$ et $\Delta H_2 = -290 \text{ kJ/mol}$. Quelle est la variation d'enthalpie dans les mêmes conditions pour la transformation du soufre S_β en soufre S_α ?

3.3 Etude des principales transformations des gaz parfaits

On considérera toujours dans ce paragraphe des systèmes macroscopiquement au repos ($\mathcal{E}_c^M = 0$) dont l'énergie potentielle associée aux forces extérieures au système ne varie pas ($\mathcal{E}_p^{ext} = 0$). On supposera de plus que toutes les transformations étudiées sont quasi statiques et s'appliquent à un gaz parfait. On a vu que pour une transformation quasi statique, on avait $\delta W = -p dV$ (§ 1.5.1). En intégrant :

$$W = - \int_{V_I}^{V_F} p dV \quad (3.19)$$

En général, la pression p est une fonction du volume V . Le système reçoit du travail lors d'une compression ($V_F < V_I$) et en céde lors d'une détente ($V_F > V_I$).

3.3.1 Transformation isochore

Pour une transformation isochore au volume V_0 constant, on a, en supposant C_V indépendant de la température :

$$W = 0 \quad \text{et} \quad Q = \Delta U = C_V (T_F - T_I) \quad \text{avec} \quad \frac{p_I}{T_I} = \frac{p_F}{T_F} \quad (3.20)$$

3.3.2 Transformation isobare

Pour une transformation isobare à la pression p_0 constante, on a, en supposant C_p indépendant de la température :

$$W = p_0 (V_I - V_F) \quad \text{et} \quad Q = \Delta H = C_p (T_F - T_I) \quad \text{avec} \quad \frac{V_I}{T_I} = \frac{V_F}{T_F} \quad (3.21)$$

3.3.3 Transformation isotherme

Pour la transformation isotherme d'un gaz parfait à la température T_0 constante, on a $\Delta U = \Delta H = 0$ d'où $W = -Q$. Le travail élémentaire à fournir à n moles lors d'une compression quasi statique isotherme sera $\delta W = -p dV = -n RT dV/V$ soit en intégrant :

$$W = n RT \ln \left(\frac{V_I}{V_F} \right) = -Q \quad (3.22)$$

3.3.4 Transformation adiabatique

Ce paragraphe suppose toujours une transformation quasi statique (pour pouvoir écrire $\delta W = -p dV$) et s'appliquera donc a fortiori aux transformations réversibles.

Loi de Laplace

Pour un fluide quelconque soumis aux seules forces de pression, on peut écrire pour une transformation adiabatique :

$$\delta Q = 0 = dU - \delta W = dU + p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_V dp + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_p + p \right] dV \quad (3.23)$$

La pression p et le volume V sont donc reliés par une équation différentielle dont les coefficients sont connus si on connaît la fonction $U(p, V)$. Or dans le cas du gaz parfait, la relation (2.20) permet d'écrire que $U = \ell/2 \times p V$. L'équation différentielle (3.23) s'écrit alors simplement :

$$0 = \frac{\ell}{2} V dp + \left[\frac{\ell}{2} + 1 \right] p dV \quad \text{soit encore} \quad 0 = V dp + \gamma p dV$$

en introduisant le rapport γ défini au § 3.2.3. En intégrant cette équation, on obtient la *loi de Laplace* :

$$pV^\gamma = \text{Cste} \quad (3.24)$$

ou de manière équivalente en utilisant la loi des gaz parfaits et la masse volumique $\rho = m/V$:

$$TV^{\gamma-1} = \text{Cste} \quad \text{ou} \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{Cste} \quad \text{ou} \quad p\rho^{-\gamma} = \text{Cste} \quad (3.25)$$

Conditions de validité de la loi de Laplace

La loi de Laplace n'est définie que pour les transformations adiabatiques d'un gaz parfait dans un domaine de température où γ reste constant. Elle ne peut pas s'appliquer à un fluide quelconque.

Pour considérer qu'une transformation est adiabatique, il suffira d'établir que la compression est suffisamment rapide pour que le transfert thermique soit négligeable.

Dans le cas d'un piston, il faudra que la vitesse du piston soit nettement inférieure à la vitesse des molécules dans le gaz (§ 2.1.2) pour que la densité du gaz reste uniforme dans tout le cylindre. Par exemple, dans un moteur à explosion, la vitesse moyenne typique d'un piston est de 5 à 10 m/s, et est largement inférieure à la vitesse moyenne des molécules d'un gaz à 600 K (≈ 700 m/s). Si ce n'était pas le cas, on ne pourrait pas considérer la transformation comme quasi statique.

Travail et chaleur échangés lors de la transformation

Pour une transformation adiabatique, on a évidemment $Q = 0$. On a de plus $pV^\gamma = p_I V_I^\gamma = p_F V_F^\gamma$. Le travail à fournir au gaz peut donc se mettre sous la forme :

$$W = - \int_{V_I}^{V_F} p dV = - \int_{V_I}^{V_F} p V^\gamma \frac{dV}{V^\gamma} = -p V^\gamma \int_{V_I}^{V_F} \frac{dV}{V^\gamma}$$

soit finalement :

$$W = \frac{p_F V_F - p_I V_I}{\gamma - 1} = \frac{n R}{\gamma - 1} (T_F - T_I) \quad (3.26)$$

Les relations (3.26) ont été obtenues dans le cas d'une transformation adiabatique quasi statique. Mais dans le cas plus général d'une transformation simplement adiabatique, on a $W = \Delta U$ (car $\delta Q = 0$). Dans ce cas particulier, le travail ne dépend donc que de l'état initial et de l'état final et non du détail de la transformation. Les relations (3.26) sont donc valables pour toute transformation adiabatique d'un gaz parfait, que la transformation soit quasi statique ou non.

3.3.5 Transformation polytropique

On dit d'une transformation qu'elle est *polytropique d'indice k* s'il existe une constante k telle que $pV^k = \text{Cste}$ au cours de la transformation. On exclura dans la suite le cas particulier $k = 1$ qui correspond à une transformation isotherme. En différentiant la relation de définition et en simplifiant par V^{k-1} , on obtient :

$$V dp + kp dV = 0$$

D'autre part, $d(pV) = V dp + p dV$. On en déduit $d(pV) = -(k-1)p dV$ et le travail échangé :

$$W = - \int_{V_I}^{V_F} p dV = \frac{1}{k-1} \int_{V_I}^{V_F} d(pV) \quad \text{et finalement} \quad W = \frac{p_F V_F - p_I V_I}{k-1} \quad (3.27)$$

3.4 Le 1^{er} principe pour les systèmes ouverts

Les systèmes ouverts, pouvant échanger avec le milieu extérieur de l'énergie et/ou de la matière, jouent un rôle prépondérant dans la nature car de nombreux systèmes réels sont des systèmes ouverts (par exemple les moteurs et tous les êtres vivants).

3.4.1 Enoncé

On considère un système ouvert¹⁰ défini par le contenu matériel d'une surface (S). On note $M(t)$ la masse du système à l'instant t . Le bilan de masse entre les instants t et $t + dt$ s'écrit :

$$M(t) + \delta m_e = M(t + dt) + \delta m_s$$

où δm_e et δm_s sont respectivement les masses entrantes et sortantes du système pendant dt . L'idée maîtresse est de ramener le système ouvert originel au système fermé constitué à l'instant t de $M(t)$ et de δm_e , et à l'instant $t + dt$ de $M(t + dt)$ et de δm_s .

En notant e_e et e_s les énergies massiques en entrée et en sortie, l'énergie totale de ce système fermé est $\mathcal{E}(t) + e_e \delta m_e$ à l'instant t et $\mathcal{E}(t + dt) + e_s \delta m_s$ à l'instant $t + dt$. En notant δW et δQ le travail et la chaleur reçus par le système pendant dt , le 1^{er} principe appliqué au système fermé permet d'écrire que :

$$[\mathcal{E}(t + dt) + e_s \delta m_s] - [\mathcal{E}(t) + e_e \delta m_e] = \delta W + \delta Q$$

dont on déduit l'expression du 1^{er} principe pour un système ouvert :

$$d\mathcal{E} = \delta W + \delta Q + e_e \delta m_e - e_s \delta m_s \quad (3.28)$$

Dans cette expression, δW , δQ et $e_e \delta m_e - e_s \delta m_s$ représentent respectivement les termes d'échange d'énergie par travail, par transfert thermique et par transfert de matière, ou *convection*.

3.4.2 Forme locale

La matière qui traverse la surface ($d\Sigma$) entre t et $t + dt$ se trouve, à l'instant t , dans le cylindre de volume $d\Sigma |v_n| dt = d\Sigma dt \vec{v} \cdot (-\vec{n})$ où \vec{n} est une normale sortante du volume. L'énergie $\delta\mathcal{E}^{conv}$ reçue par déplacement de matière, est donc, en notant ρ la masse volumique et e l'énergie massique :

$$\delta\mathcal{E}^{conv} = - \iint_{(\Sigma)} \rho e dt \vec{v} \cdot \vec{n} d\Sigma = - dt \iiint_{(V)} \vec{\nabla} \cdot (\rho e \vec{v}) dV$$

en appliquant le théorème d'Ostrogradsky (A.52). En plus du terme $\delta\mathcal{E}^r$ défini par (3.8), le bilan d'énergie inclu $\delta\mathcal{E}^{conv}$. L'équation locale de conservation de l'énergie totale s'écrit alors :

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{J}_e + \rho e \vec{v}) + \frac{\partial(\rho e)}{\partial t} = 0 \quad (3.29)$$

En régime stationnaire, on a cette fois $\vec{\nabla} \cdot (\vec{J}_e + \rho e \vec{v}) = 0$ qui montre que $\vec{J}_e + \rho e \vec{v}$ est à flux conservatif.

Exercice 3.5 : Bilan énergétique d'un système ouvert

On pompe l'eau d'un bassin à la température $T_b = 363$ K avec un débit $q_v = 180$ l/min, vers un réservoir placé 20 m plus haut. Avant de pénétrer dans le réservoir, l'eau est refroidie dans un échangeur en cédant 45 MJ/min. On considère le régime stationnaire pour lequel l'énergie cinétique macroscopique est négligeable. La puissance mécanique fournie par la pompe est $\mathcal{P}_m = 2$ kW. La capacité thermique de l'eau est $c = 4,2$ J/g.

Quelle est la température T_r de l'eau qui entre dans le réservoir ?

10. La première formulation du 1^{er} principe pour un système ouvert a été faite en 1859 par **Zeuner**.

3.5 Quelques applications

3.5.1 Méthodes de mesure du coefficient γ

Adiabatique versus isothermes dans le diagramme de Clapeyron

L'équation d'état des gaz parfaits implique que pour une transformation isotherme, on a :

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} = 0 \quad \text{soit encore} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = - \frac{p}{V}$$

Par contre, on aura pour une transformation adiabatique réversible (3.24) en supposant γ constant :

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad \text{soit encore} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\text{Adiabatique}} = - \frac{\gamma p}{V}$$

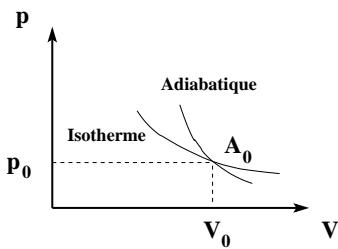


FIGURE 3.3 – Pentes des adiabatiques et des isothermes dans le diagramme de Clapeyron

Dans le diagramme de Clapeyron (figure ci-contre), le rapport entre la pente d'une adiabatique en un point A_0 et la pente d'une isotherme en ce même point est donné par :

$$\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\text{Adiabatique}}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} = \gamma$$

La méthode de mesure de γ décrite ci-dessous exploite cette idée.

Méthode de Clément et Desormes

Cette méthode a été développée par **Clément** et **Desormes** en 1819 pour la première détermination expérimentale de γ . Un ballon en verre de quelques dizaines de litres (figure 3.4) peut communiquer avec l'atmosphère avec un robinet R . Un manomètre permet de mesurer la différence de pression entre la pression extérieure p_0 et la pression dans le ballon. Initialement R est fermé et il règne dans le ballon une légère dépression Δp_1 (état A dans le diagramme de Clapeyron de la figure 3.5). Le ballon est à la température T_0 de la salle : A est donc sur l'isotherme T_0 . Le système que l'on considère est le gaz initialement présent dans la bouteille.

On ouvre le robinet pendant une seconde et on le referme aussitôt. Cette opération a pour effet de faire rentrer un peu d'air et de ramener la pression du ballon à la pression atmosphérique p_0 . La compression est rapide, donc adiabatique. Le volume V_B occupé par le gaz constituant le système diminue. Le gaz a chauffé pendant cette compression, il va ensuite refroidir lentement jusqu'à ce que sa température redévenne T_0 .

La transformation $A \rightarrow B$ est donc adiabatique, tandis que $B \rightarrow C$ est isotherme (les transformations étant petites, on a assimilé AB et BC à des segments de droite). En appliquant le résultat du paragraphe précédent, on obtient :

$$\gamma = \frac{\text{Pente de } AB}{\text{Pente de } BC} = \frac{\Delta p_1}{\Delta p_1 - \Delta p_2}$$

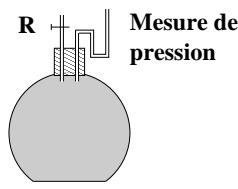


FIGURE 3.4 – Principe de l’expérience de Clément et Desormes : détente ou compression adiabatique

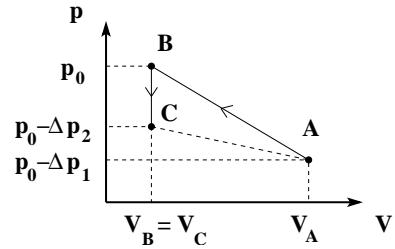


FIGURE 3.5 – Diagramme de Clapeyron pour l’expérience de Clément et Desormes

En toute rigueur, on aurait du tenir compte de l’air qui a pénétré dans le ballon. Cette correction reste faible si Δp_1 est petit devant p_0 . On aurait tout aussi bien pu mettre le ballon en légère surpression au début de l’expérience. Pour mesurer le coefficient γ d’un gaz autre que l’air, il suffit de mettre l’ensemble dans un grand réservoir contenant un gaz pur.

Méthode de Rückhardt

Cette méthode a été proposée par Rückhardt en 1929 et est décrite sur la figure 3.6. On considère un ballon de volume V_0 muni d’un tube en verre vertical de rayon r , dans lequel une bille d’acier sphérique (de masse m) très bien calibrée peut coulisser sans frottement et jouer le rôle d’un piston comprimant le gaz supposé parfait contenu dans le ballon. On appelle p_0 et V_0 la pression et le volume du gaz à l’équilibre.

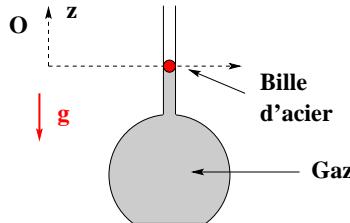


FIGURE 3.6 – Expérience de Rückhardt : mesure des oscillations d’une bille dont le mouvement comprime un gaz adiabatiquement

Lorsqu’on laisse tomber la bille d’une certaine hauteur, on constate qu’elle oscille autour d’une position d’équilibre avec une période de l’ordre de la seconde. On suppose que les transformations imposées au gaz par la bille sont réversibles.

La bille est d’abord amenée lentement vers sa position d’équilibre. Le principe fondamental de la dynamique appliqué à la bille s’écrit :

$$p_0 \pi r^2 - p_{ext} \pi r^2 - mg = 0 \quad \text{soit} \quad p_0 = p_{ext} + \frac{mg}{\pi r^2}$$

La bille est ensuite abandonnée sans vitesse initiale en haut du tube. On repère sa position par $\ell(t)$. On a cette fois :

$$p(t) \pi r^2 - p_{ext} \pi r^2 - mg = m \ddot{\ell} \quad \text{soit} \quad [p_0 - p(t)] \pi r^2 = -m \ddot{\ell} \quad (3.30)$$

La compression peut être considérée comme adiabatique (car $T \approx 1$ s) donc la loi de Laplace permet

d'écrire :

$$p(t) = p_0 \left(\frac{V_0}{V(t)} \right)^\gamma \quad \text{avec} \quad V(t) = V_0 - \pi r^2 \ell$$

d'où :

$$p(t) = p_0 \left(1 - \frac{\pi r^2 \ell}{V_0} \right)^{-\gamma} \approx p_0 \left(1 + \frac{\pi r^2 \ell \gamma}{V_0} \right) \quad (3.31)$$

En combinant (3.30) et (3.31), on montre finalement que le mouvement de la bille est harmonique :

$$\ddot{\ell} + \omega_0^2 \ell = 0 \quad \text{avec} \quad T = \frac{2\pi}{\omega_0} = 2\pi \sqrt{\frac{m V_0}{\pi^2 r^4 \gamma p_0}}$$

La mesure de la période T permet une détermination de γ à quelques % près.

Méthode de Rinkel

La méthode de Rinkel utilise le même dispositif expérimental que celui décrit ci-dessus, mais consiste à mesurer la distance $h = z_i - z_f$ de chute de la bille avant qu'elle ne remonte. La transformation est toujours supposée réversible (absence de frottement) et adiabatique (trop rapide pour qu'un échange de chaleur puisse avoir lieu). Le théorème de l'énergie cinétique appliqué à la bille entre les instants initial ($z = z_i$) et final ($z = z_f$) où la bille est immobile s'écrit :

$$\Delta E_c = 0 = mg h + \int_{z_i}^{z_f} (-p_{ext} + p) S dz \quad (3.32)$$

Si les variations de la pression sont petites, on écrira $dp \approx p - p_{ext}$. En différentiant la loi de Laplace (3.24), on écrit avec la même hypothèse :

$$dp = -\gamma p \frac{dV}{V} \approx -\gamma p_0 \frac{S h}{V_0}$$

En injectant ceci dans (3.32), on obtient :

$$mg h + \int_{z_i}^{z_f} \gamma p_0 \frac{S h}{V_0} S dz = 0 \quad \text{soit après calcul} \quad \gamma = \frac{mg V_0}{h p_0 S^2}$$

Comme pour la méthode de Rückhardt, la mesure de la hauteur de chute h permet une détermination de γ à quelques % près.

3.5.2 Etude de quelques cycles

Les machines thermiques seront étudiées en détail au chapitre 9. On ne donne ici que deux exemples simples d'application du 1^{er} principe.

Cycle de Carnot du gaz parfait

On dit qu'un système décrit un *cyclde Carnot* lorsqu'il n'échange de chaleur qu'avec deux thermostats et que toutes les transformations sont réversibles.

Pour que l'échange thermique entre le système et la source chaude soit réversible, il est nécessaire qu'au cours de l'échange, la température du système soit égale à la température de la source chaude. La transformation doit donc être isotherme et réversible à la température de la source chaude. Le

même raisonnement permet de dire que l'échange avec la source froide doit être isotherme. En dehors de ces transformations, le système n'échange pas de chaleur. Il doit donc évoluer de manière adiabatique et réversible. Finalement, un cycle de Carnot doit comporter deux isothermes et deux adiabatiques.

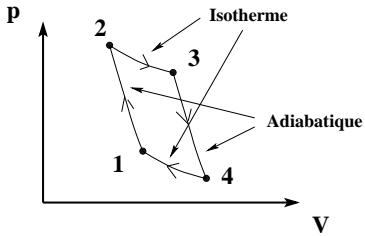


FIGURE 3.7 – Cycle de Carnot du gaz parfait

On a d'après (3.22) :

$$Q_{2 \rightarrow 3} = n R T_C \ln \left(\frac{p_2}{p_3} \right) \quad \text{et} \quad Q_{4 \rightarrow 1} = n R T_F \ln \left(\frac{p_4}{p_1} \right) \quad (3.33)$$

Mais puisque les transformations $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$ sont adiabatiques, on a également :

$$T_C^\gamma p_2^{1-\gamma} = T_F^\gamma p_1^{1-\gamma} \quad \text{et} \quad T_C^\gamma p_3^{1-\gamma} = T_F^\gamma p_4^{1-\gamma}$$

d'où :

$$\left(\frac{T_C}{T_F} \right)^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{p_4}{p_3} \quad \text{et} \quad \ln \left(\frac{p_2}{p_3} \right) = - \ln \left(\frac{p_4}{p_1} \right)$$

On en déduit que (3.33) peut se réécrire :

$$\frac{Q_{2 \rightarrow 3}}{T_C} + \frac{Q_{4 \rightarrow 1}}{T_F} = 0 \quad (3.34)$$

Cette relation est connue sous le nom d'*identité de Carnot-Clausius*. On définit l'*efficacité* η d'un tel cycle par le rapport du travail fourni à la chaleur reçue de la source chaude, soit :

$$\eta = \frac{-W}{Q_{2 \rightarrow 3}}$$

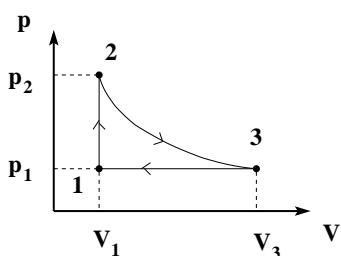
En utilisant le fait que pour un cycle $\Delta U = 0 = W + Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{4 \rightarrow 1}$, on obtient finalement :

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C} \quad (3.35)$$

L'efficacité du cycle de Carnot ne dépend que des températures des sources froides et chaudes.

Cycle de Lenoir

On représente sur la figure 3.8 le *cycles de Lenoir*, introduit vers 1860 pour la conception d'un des premiers moteurs à deux temps à combustion interne. A la fin de la phase d'admission, le système est en (p_1, V_1) sur le diagramme de la figure 3.8.



Le cycle est constitué de trois transformations accomplies dans l'ordre suivant :

1. la combustion produit une augmentation brusque de pression à volume V_1 constant
2. les gaz résiduels subissent une détente adiabatique de V_1 à V_3
3. les gaz résiduels s'échappent du cylindre à la pression d'injection et le système retourne dans son état initial

FIGURE 3.8 – Cycle de Lenoir

Le travail échangé par n moles de gaz au cours de chaque phase est :

1. $W_{1 \rightarrow 2} = 0$
2. $W_{2 \rightarrow 3} = U_3 - U_2 = C_V (T_3 - T_2) = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_3 - T_2)$ d'après (3.17)
3. $W_{3 \rightarrow 1} = -p_1 (V_1 - V_3) = -nR(T_1 - T_3)$

Le travail total W échangé au cours du cycle est donc :

$$W = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 1} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_3 - T_2) - nR(T_1 - T_3)$$

Ce travail est négatif car le cycle est parcouru dans le sens direct : le système constitue bien un moteur qui fournit du travail au milieu extérieur. On peut définir l'*efficacité* η du moteur par le rapport entre le travail fourni par le moteur et le transfert thermique reçu par le gaz pendant la combustion du carburant. On en déduit que η s'écrit :

$$\eta = \frac{-W}{Q_{1 \rightarrow 2}} \quad \text{soit} \quad \eta = 1 - \gamma \frac{T_3 - T_1}{T_2 - T_1}$$

en écrivant que $Q_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1 = C_V (T_2 - T_1) = nR(T_2 - T_1)/(\gamma - 1)$. Finalement, grâce à $T_3/T_1 = a$ et $T_2/T_1 = a^\gamma$, on obtient :

$$\eta = 1 - \gamma \frac{a - 1}{a^\gamma - 1} \tag{3.36}$$

où a est le *rappor volumétrique* ($a = V_3/V_1$).

Chapitre 4

Le deuxième principe de la thermodynamique

Sommaire

4.1	Nécessité d'un second principe	72
4.2	Le 2 ^{ème} principe pour les systèmes fermés	74
4.3	Exemples de calculs de variation d'entropie	82
4.4	Le 2 ^{ème} principe pour les systèmes ouverts	85

Avec le 1^{er} principe, le travail et la chaleur sont apparus comme des échanges d'énergie qui peuvent se transformer l'un en l'autre. Il existe néanmoins une différence importante entre travail et chaleur. Le travail est un échange d'énergie lié aux forces macroscopiques qui s'exercent sur le système (échange d'énergie ordonné), tandis que la chaleur est un échange d'énergie microscopique qui peut se produire en l'absence de forces (échange d'énergie désordonné). Le 2^{ème} principe s'appuie sur un concept nouveau (*l'entropie*) pour définir l'orientation du temps, du passé vers le futur.

On présente dans ce chapitre le 2^{ème} principe et ses conséquences, aussi bien pour les systèmes fermés que pour les systèmes ouverts.

4.1 Nécessité d'un second principe

4.1.1 Insuffisances du 1^{er} principe

Le 1^{er} principe implique la conservation de l'énergie, mais nous allons voir sur quelques exemples qu'il n'est pas suffisant pour décrire le monde réel :

1. On considère une balle de tennis lâchée d'une hauteur h sans vitesse initiale (état 1). Au bout de quelques instants, la balle s'immobilise sur le sol (état 2). Du point de vue énergétique, ceci peut s'interpréter comme une transformation de l'énergie potentielle de gravitation E_p de la balle en énergie interne de la balle et du sol. Le 1^{er} principe appliqué au système fermé et isolé (balle+sol) s'écrit pour la transformation 1 → 2 :

$$U_2 - U_1 + E_{p2} - E_{p1} = 0 \quad \text{avec} \quad E_{p2} - E_{p1} = mgh$$

En inversant tous les signes, on obtiendrait :

$$U_1 - U_2 + E_{p_1} - E_{p_2} = 0 \quad \text{avec} \quad E_{p_1} - E_{p_2} = -mgh$$

qui représente la mise en équation du mouvement $2 \rightarrow 1$. Le 1^{er} principe est donc compatible avec l'évolution $2 \rightarrow 1$ qui n'est jamais observée

2. Si l'on plonge un morceau de métal chaud dans de l'eau froide, il va se refroidir tandis que l'eau va se réchauffer jusqu'à l'obtention d'un état d'équilibre pour le système (métal+eau). On ne verra jamais le morceau de métal se réchauffer spontanément en puisant de la chaleur dans l'eau, même si ce n'est pas contraire au 1^{er} principe
3. La diffusion d'une goutte d'encre dans un verre d'eau est un phénomène connu. La transformation inverse correspondant à la séparation spontanée de l'encre et de l'eau n'est jamais observée

4.1.2 Liens avec une irréversibilité microscopique

On vient de voir sur quelques exemples une loi très générale qui caractérise les phénomènes irréversibles : **la transformation qui consisterait à inverser le sens du temps lors d'un processus irréversible ne se produit jamais**. Or le 1^{er} principe n'explique pas pourquoi les transformations irréversibles se produisent toujours dans un sens déterminé.

Les trois principales causes d'irréversibilité sont :

1. la non uniformité des grandeurs intensives dans le système :
 - si la densité volumique est différente en deux points de l'espace, on observe en l'absence de forces extérieures une diffusion des particules qui tend à uniformiser la densité. Cette diffusion est par essence irréversible
 - un transfert thermique irréversible spontané a lieu des zones chaudes vers les zones froides en cas de déséquilibre thermique
 - un transfert mécanique irréversible spontané a lieu des zones de haute pression vers les zones de basse pression en cas de déséquilibre mécanique
 - un déplacement irréversible spontané de charges électriques a lieu des zones de potentiel élevé vers les zones de faible potentiel
2. les forces de frottement dont le travail se transforme en chaleur. Il faut toutefois remarquer que ces effets peuvent être rendus aussi faibles que souhaités en "ralentissant" l'écoulement du temps car ils s'annulent avec la vitesse
3. les réactions chimiques

A chaque fois, la raison de l'irréversibilité se situe au niveau moléculaire. Pour décrire complètement un système, il est donc nécessaire d'ajouter aux variables macroscopiques telles que la pression, le volume, le nombre de moles, etc .. une information supplémentaire liée à la structure même de la matière. C'est ce que fait le 2^{ème} principe avec la notion d'entropie. Puisque cette notion concerne la structure microscopique de la matière, on conçoit bien qu'elle doit être d'essence essentiellement statistique. Ce fut l'apport fondamental de Boltzmann à la thermodynamique. Dans ce chapitre, on utilisera plutôt une formulation axiomatique du 2^{ème} principe. L'interprétation statistique du 2^{ème} principe sera détaillée au chapitre 11.

4.2 Le 2^{ème} principe pour les systèmes fermés

4.2.1 Enoncé "moderne" - Entropie

Les énoncés historiques du 2^{ème} principe (§ 4.2.3) étaient basés sur des considérations technologiques, au contraire des énoncés modernes qui privilégient la notion plus abstraite d'entropie¹. On utilise ici une formulation de 2^{ème} principe donnée vers 1950 par Prigogine.

Entropie pour un système fermé

On note (Σ) la surface fermée qui délimite un système fermé du reste de l'univers. Il existe alors une fonction d'état S extensive et non-conservative appelée *entropie*, telle que sa variation entre deux instants t_1 et t_2 s'écrit :

$$\Delta S = S^r + S^c \quad \text{avec} \quad S^r = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta Q}{T_S} \quad \text{et} \quad S^c \geq 0 \quad (4.1)$$

où S^r est *l'entropie reçue ou échangée*, S^c *l'entropie créée ou produite* et T_S une grandeur appelée *température thermodynamique* qui est définie en chaque point de la surface fermée (Σ) . L'unité d'entropie est le J K^{-1} .

Remarques :

- Le terme d'échange S^r est directement relié à la chaleur reçue à travers la surface (Σ) qui délimite le système. Il n'a pas de signe particulier
- Le terme de création S^c a le même signe que l'intervalle de temps $t_2 - t_1$. Si t_2 est postérieur à t_1 , le système créera de l'entropie. C'est ce terme qui fournit au niveau macroscopique l'information manquante du niveau microscopique évoquée au § 4.1
- La température thermodynamique ainsi définie sur la surface (Σ) est la température de contact avec le système de la source qui fournit le transfert thermique δQ . Cette température sera identifiée au § 4.2.8 avec la température absolue
- En écrivant (4.1), on a implicitement supposé que la température était constante sur la surface (Σ) . Si ce n'est pas le cas, il faut plutôt écrire :

$$S^r = \int_{t_1}^{t_2} \int_{(\Sigma)} \frac{\delta Q}{T_S} \quad (4.2)$$

- Les causes d'irréversibilité énoncées au § 4.1 correspondent au terme S^c de création d'entropie.
- La différence entre "adiabatique" et "isentropique" apparaît clairement : "adiabatique" signifie $\delta Q = 0$ soit $dS = \delta S^c > 0$ tandis "isentropique" signifie "adiabatique réversible", soit $dS = 0$.

Entropie pour un système isolé

On a $\delta Q = 0$ donc $S^r = 0$ à tout instant pour un système isolé. On prendra donc dans ce cas l'énoncé suivant pour le 2^{ème} principe :

$$\Delta S = S^c \geq 0$$

1. Le mot *entropie* a été créé par Clausius en 1850 à partir du mot grec signifiant *transformation* :

"J'ai intentionnellement formé le mot *entropie* pour qu'il soit aussi semblable que possible au mot *énergie*, puisque ces deux quantités, qui doivent être connues sous ces noms, sont si intimement liées dans leur signification physique qu'une certaine similitude dans leur nom me semblait avantageuse"

* R. Clausius, *Annalen der Physik und Chemie*, vol 125, p 353 (1865), traduction reprise de [23, page 43].

Lorsqu'un système isolé subit des transformations irréversibles, son entropie augmente. Le système est en *équilibre* lorsque le maximum de l'entropie est atteint.

Une conséquence importante de ceci est que toute évolution spontanée à partir de l'état d'entropie maximale est impossible car elle correspondrait à S^c négatif.

Entropie pour un système dans un état stationnaire

Lorsque le système est en régime stationnaire, son entropie est constante :

$$S^r + S^c = 0 \quad (4.3)$$

Il y a compensation exacte entre l'entropie reçue et l'entropie créée. L'entropie créée (correspondant au terme $S^c > 0$) est compensée par une entropie d'échange ($S^r < 0$).

Par référence au § 1.3.2, on dira désormais qu'un système est en *équilibre thermodynamique* lorsqu'il est stationnaire en l'absence d'échange avec le milieu extérieur, ce qui implique qu'il n'y a pas de création d'entropie ($S^c = S^r = 0$).

Principe d'entropie maximale

Boltzmann en a déduit le *principe d'entropie maximale* (§ 4.2.9) :

La valeur à l'équilibre d'un paramètre définissant l'état du système sans contrainte est telle qu'elle maximise l'entropie du système pour une valeur constante de l'énergie

Pour mémoire, on peut relier ceci à son équivalent en mécanique, le *principe d'énergie minimale*².

Exemple d'un système isolé

On peut montrer qu'à l'équilibre pour un système isolé, on a à la fois l'équilibre thermique et l'équilibre mécanique.

Violation du 2^{ème} principe

Il existe des exemples classiques de réfutation du 2^{ème} principe, mais la preuve de leur incohérence a finalement été apportée, parfois longtemps après leur formulation :

1. Paradoxe de la mort thermique de l'Univers

Ce paradoxe, énoncé par Helmholtz en 1854, considère l'Univers comme un système isolé. L'application du 2^{ème} principe conduit à l'uniformité, c'est à dire à la disparition des étoiles, galaxies, .. donc à la mort de l'Univers. Ceci est contraire aux modèles astrophysiques en vogue actuellement tendant à considérer l'Univers en expansion.

Le paradoxe est levé si on prend en compte l'interaction gravitationnelle (§ 16.1) qui n'est pas négligeable à l'échelle de l'Univers, alors que c'est généralement le cas dans les applications courantes de la thermodynamique : le confinement spatial en étoiles et galaxies conduit bien

2. Ce principe s'énonce sous la forme :

La valeur à l'équilibre d'un paramètre définissant l'état du système sans contrainte est telle qu'elle minimise l'énergie du système pour une valeur constante de l'entropie

à une diminution de l'entropie de l'Univers, mais il engendre également une augmentation de la température qui augmente l'entropie. Le bilan global est positif, ce qui lève le paradoxe de la mort thermique de l'Univers.

2. Paradoxe du Démon de Maxwell

Ce paradoxe a été soulevé par **Maxwell** en 1871. Il considère un récipient isolé rempli d'un gaz contenu dans deux sous-systèmes (1) et (2) séparés par un orifice par lequel peuvent passer les molécules. On suppose qu'un démon est capable de ne laisser passer dans le sens $1 \rightarrow 2$ que les molécules rapides et dans le sens $2 \rightarrow 1$ que les molécules lentes.

La température du compartiment (1) va diminuer, tandis que celle du compartiment (2) va augmenter, ce qui est en contradiction avec le 2^{ème} principe puisque $S^c = \Delta S$ serait négatif.

Le paradoxe est levé (§ 11.1.5) si on prend en compte l'entropie créée au cours de l'observation.

3. Mouvement brownien

Le *mouvement brownien*, observé pour la 1^{ère} fois par **Brown** en 1827, est un mouvement incessant de petites particules en suspension dans un liquide. Ce fait paraît en contradiction avec le 2^{ème} principe, car le fluide semble fournir de manière permanente du travail aux particules en suspension. Cette contradiction a été levée par Einstein en 1910 à partir de la physique statistique (§ 11.3.4).

La violation du 2^{ème} principe conduirait au *mouvement perpétuel de 2^{ème} espèce*, qui n'a finalement jamais pu être mis en évidence³.

Coefficient thermoélastique

Par analogie avec les définitions du § 1.2.3, on peut introduire un coefficient de *compressibilité adiabatique* donné par :

$$\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S \quad (4.4)$$

En remplaçant la dérivée partielle par le taux d'accroissement $\delta V/\delta p$, ce coefficient χ_S permet de calculer la variation relative de volume $\delta V/V = -\chi_S \delta p$ sous l'effet d'une petite variation de pression δp (sans échange de chaleur).

4.2.2 Transformation réversible

Dans une transformation réversible pour laquelle le sens de l'écoulement du temps n'a aucune influence, $\delta S^c = 0$ et le système est à chaque instant en équilibre interne, avec une température T égale ou voisine à la température externe T_S , donc :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (4.5)$$

Pour calculer la variation d'entropie pour une transformation allant d'un état initial vers un état final, il suffit donc de calculer :

$$\Delta S = S_F - S_I = S^r = \int_I^F \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (4.6)$$

à condition d'utiliser une voie réversible pour aller de l'état initial à l'état final.

³. Il faut noter qu'historiquement, ces paradoxes n'ont jamais été considérés comme une remise en question du 2^{ème} principe, mais plutôt comme des problèmes théoriques dont la résolution ne faisait aucun doute, bien que se faisant attendre.

Les évolutions réversibles sont extrêmement importantes même si elles représentent un cas limite car elles permettent la détermination des variations d'énergie interne et d'entropie pour des transformations réelles, donc irréversibles : comme ce sont des fonctions d'état, on peut faire les calculs le long d'un chemin réversible (réel ou imaginaire) allant du même état initial au même état final.

4.2.3 Enoncés "historiques"

Il existe trois énoncés du 2^{ème} principe, différents de celui qu'on utilisera dans ce cours, ayant tous joués un rôle dans l'histoire de la thermodynamique. Ils sont bien entendu équivalents à l'énoncé donné au § 4.2.1. Dans l'ordre chronologique, ce sont :

1. Enoncé de **Carnot** (1824) :

L'efficacité d'un moteur ditherme cyclique est inférieure à l'efficacité maximale d'un moteur ditherme cyclique réversible. Cette efficacité maximale ne dépend que de la température des deux sources

Cet énoncé sera démontré au chapitre 9 sur les machines thermiques (§ 9.1.4).

2. Enoncé de **Clausius** (1850) :

Il n'existe pas de processus dont le seul effet serait de faire passer de la chaleur d'une source froide à une source chaude

Pour démontrer cet énoncé à partir du 2^{ème} principe, on considère un système isolé constitué de deux sous-systèmes S_C et S_F et de températures respectives T_C et T_F avec $T_C > T_F$, pouvant échanger de l'énergie sous forme thermique uniquement. Les bilans énergétique et entropique entre deux instants séparés de dt s'écrivent respectivement :

$$dU = \delta Q_F + \delta Q_C = 0 \quad \text{et} \quad dS = \frac{\delta Q_C}{T_C} + \frac{\delta Q_F}{T_F} = \delta S^c > 0$$

D'où finalement :

$$\delta Q_F \left(\frac{1}{T_F} - \frac{1}{T_C} \right) \geq 0$$

Comme $T_C > T_F$, on en déduit que $\delta Q_F = -\delta Q_C > 0$, c'est à dire que le corps chaud doit céder de la chaleur au corps froid, ce qui démontre l'énoncé de Clausius.

Il est bien sûr possible de transférer de l'énergie sous forme de chaleur d'un corps froid à un corps chaud, mais de façon non spontanée en fournissant de la chaleur ou du travail (c'est ainsi que fonctionnent les réfrigérateurs et les pompes à chaleur étudiés au chapitre 9).

3. Enoncé de **Kelvin** (1852) :

Un système en contact avec une seule source thermique ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail et fournir de la chaleur

Pour démontrer cet énoncé à partir du 2^{ème} principe, on considère un système échangeant W et Q au cours d'un cycle. En notant T_s la température de la source de chaleur, les bilans énergétique et entropique s'écrivent sur un cycle :

$$\Delta E = W + Q = 0 \quad \text{et} \quad \Delta S = \frac{Q}{T_s} + S^c = 0 \quad \text{avec} \quad S^c \geq 0$$

Puisque $T_s > 0$, on en déduit que $Q < 0$ et $W > 0$, ce qui démontre l'énoncé de Kelvin. Cet énoncé sera redémontré ultérieurement (§ 5.1.2) à l'aide du travail maximum récupérable au cours d'une transformation.

4.2.4 Etude de la température thermodynamique

On considère deux sous-systèmes A et B en contact thermique et de volumes constants. Si le système $A \oplus B$ est isolé, son énergie interne $U = U_A + U_B$ reste constante. On laisse U_A évoluer librement. Pour une variation élémentaire $dU_A = \delta Q_A$, la variation d'entropie associée est :

$$dS_A = \frac{dU_A}{T_A}$$

De même :

$$dS_B = \frac{dU_B}{T_B} = -\frac{dU_A}{T_B} \quad \text{car} \quad dU = 0 = dU_A + dU_B$$

d'où on déduit que la variation dS d'entropie vaut :

$$dS = dS_A + dS_B = \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B} \right) dU_A \quad (4.7)$$

Si le système est à l'équilibre, l'entropie est maximale, donc $dS = 0$, soit encore $T_A = T_B$. A l'équilibre thermodynamique, les températures des deux corps sont égales^{4 5}. La température thermodynamique a donc bien le comportement attendu pour une température.

4.2.5 Forme locale du 2^{ème} principe

Comme pour le 1^{er} principe, on peut exprimer le 2^{ème} principe sous forme d'une équation locale. Pour cela, on considérera le système fermé constitué par le contenu d'une surface fermée (Σ) délimitant un volume (V). L'entropie peut varier au cours du temps par échange avec l'extérieur et par création lors de transformations irréversibles. La quantité d'entropie échangée avec l'extérieur par unité de temps est égale au flux du vecteur *densité d'entropie* \vec{J}_s à travers la surface (Σ). En notant σ_s la quantité d'entropie créée par unité de temps et de volume, on peut écrire :

$$\delta S^r = -dt \times \oint_{(\Sigma)} \vec{J}_s \cdot \vec{n} d\Sigma \quad \text{et} \quad \delta S^c = dt \times \iiint_{(V)} \sigma_s dV \quad (4.8)$$

L'équation du bilan entropique $dS = \delta S^r + \delta S^c$ peut donc s'écrire :

$$d \left(\iiint_{(V)} \rho s dV \right) = -dt \times \oint_{(\Sigma)} \vec{J}_s \cdot \vec{n} d\Sigma + dt \times \iiint_{(V)} \sigma_s dV$$

où ρ est la masse volumique et s l'entropie massique. En appliquant le théorème d'Ostrogradsky (A.52), ceci s'écrit :

$$dt \times \iiint_{(V)} \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} dV = dt \times \iiint_{(V)} \left(-\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s + \sigma_s \right) dV$$

4. On aurait pu utiliser le même raisonnement à pression constante en utilisant l'enthalpie au lieu de l'énergie interne.

5. On démontre également ainsi le principe zéro de la thermodynamique (§ 1.3.4) à l'aide de la relation (4.7) puisque si l'on considère trois sous-systèmes A , B et C dans les mêmes conditions qu'au paragraphe précédent, on aura :

$$T_A = T_C \quad \text{et} \quad T_B = T_C \quad \text{soit} \quad T_A = T_B$$

ce qui revient à démontrer le principe zéro.

Comme le volume (V) et le temps d'intégration dt sont quelconques, on en déduit l'équation locale :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s + \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = \sigma_s \quad \text{avec} \quad \sigma_s > 0 \quad (4.9)$$

On déduit de (4.9) deux cas particuliers importants :

- Lorsque la transformation est réversible ($\sigma_s = 0$), l'équation locale se réduit à :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s + \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = 0 \quad (4.10)$$

- En régime stationnaire ($\partial(\rho s)/\partial t = 0$), l'équation locale se réduit à :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s = \sigma_s \quad (4.11)$$

Si en plus, la transformation est réversible, on obtient $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s = 0$: le flux de \vec{J}_s est alors conservatif.

4.2.6 Diagrammes entropiques

Par analogie avec le travail mécanique W des forces de pression évoqué sur les figures 1.8 dans le diagramme de Clapeyron, le diagramme entropique permet de faire une mesure graphique du transfert thermique Q (figures 4.1).

Pour la figure 4.1 a, le transfert thermique sera compté positivement si la transformation va dans le sens $A \rightarrow B$ et négativement si la transformation va dans le sens $B \rightarrow A$.

Pour la figure 4.1 b et c, le transfert thermique sera compté négativement si la transformation a lieu dans le sens trigonométrique (cycle *récepteur*) et positivement si la transformation a lieu dans le sens des aiguilles d'une montre (cycle *moteur*). Attention, le signe est inversé par rapport au travail dans le diagramme de Clapeyron (§ 1.5.1).

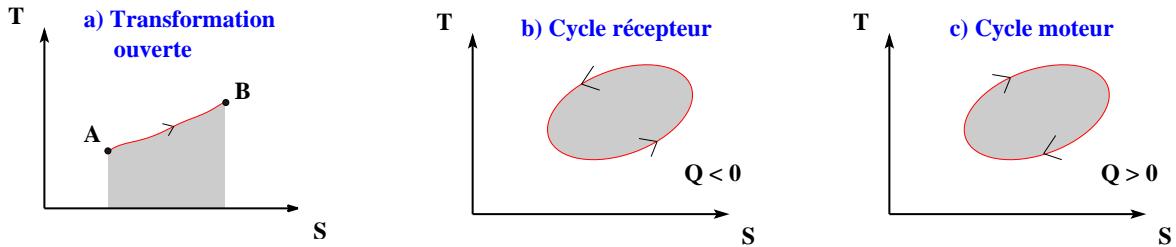


FIGURE 4.1 – La chaleur échangée au cours d'une transformation réversible ouverte allant de A à B est l'aire hachurée (gauche). Au cours d'une transformation réversible fermée (ou cyclique), la chaleur échangée est également l'aire hachurée, comptée négativement pour un cycle récepteur (milieu) et positivement pour un cycle moteur (droite)

4.2.7 Identité thermodynamique

Cas d'un fluide soumis aux seules forces de pression

L'évolution d'un système est réversible si sa production d'entropie est nulle, c'est à dire si son évolution représente une suite continue d'états d'équilibre thermodynamique. Pour une transformation réversible, le bilan entropique s'écrit :

$$\delta S^c = 0 = dS - \frac{\delta Q}{T} \quad \text{soit} \quad \delta Q = T dS \quad (4.12)$$

Pour un système au repos n'échangeant de travail avec le milieu extérieur qu'à travers des forces de pression, on a toujours :

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

On peut donc en déduire :

$$dU = T dS - p dV \quad (4.13)$$

qui montre que l'énergie interne U peut être considérée comme une fonction de l'entropie S et du volume V . Cette relation, appelée *identité thermodynamique* est en fait valable pour toute transformation infinitésimale, réversible ou non puisqu'elle ne fait apparaître que des variables d'état ou leurs dérivées. La seule contrainte à satisfaire est que les concepts de pression et de température aient un sens, ce qui est réalisé dès que les conditions de l'équilibre local sont réunies (1.3.3).

Toutefois l'identification de δQ à $T dS$ et de δW à $-p dV$ ne peut se faire que pour une transformation réversible. On peut déduire de (4.13) que ;

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{et} \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (4.14)$$

On peut également réécrire (4.13) sous la forme :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV \quad (4.15)$$

qui montre que l'entropie S peut être considérée comme une fonction de l'énergie interne U et du volume V . La relation (4.15) est parfois appelée *identité fondamentale de la thermodynamique*. On en déduit deux relations qu'on utilisera comme définition de la *température thermodynamique* T_S introduite au § 4.2.1 et de la *pression thermodynamique* :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad \text{et} \quad p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \quad (4.16)$$

Dans le cas de l'équilibre local, la relation $s(u, v)$ entre l'entropie massique s , l'énergie interne massique u et le volume massique v s'écrit simplement :

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{p}{T} dv \quad (4.17)$$

Cette relation s'applique en particulier si U et V ne sont pas définis, mais si les grandeurs massiques associées le sont.

Généralisation

Pour un système plus complexe, le travail reçu lors d'une transformation réversible infinitésimale peut s'écrire :

$$\delta W = -p dV + \sum_i Y_i dX_i$$

où $Y_i dX_i$ est le travail fourni au système par la grandeur intensive Y_i lorsque la grandeur extensive conjuguée X_i varie de dX_i (cf § 1.5.1). L'identité thermodynamique s'écrit alors :

$$dU = T dS - p dV + \sum_i Y_i dX_i \quad \text{avec} \quad Y_i = \left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{S,V,X_j \neq i} \quad (4.18)$$

De même que dans le cas d'un fluide soumis aux seules forces de pression, on peut écrire dS sous la forme :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_i Y_i dX_i \quad (4.19)$$

et ensuite définir Y_i à partir de l'expression de dS par :

$$Y_i = -T \left(\frac{\partial S}{\partial X_i} \right)_{U,V,X_j \neq i} \quad (4.20)$$

4.2.8 Echelle thermodynamique

On cherche à montrer dans ce paragraphe que la température thermodynamique T_S définie au § 4.2.1 correspond à la température absolue T^{GP} définie au § 2.1.4 à partir de l'équation d'état des gaz parfaits et satisfaisant pour un gaz parfait à :

$$pV = nRT^{GP} \quad (4.21)$$

Cas général

On a pour un gaz parfait :

$$pV = f(T) \quad \text{et} \quad dU = C_V dT$$

en fonction de la température thermodynamique T . De plus :

$$dU = C_V dT = T dS - p dV = T dS - \frac{f(T)}{V} dV \quad \text{d'où} \quad dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{f(T)}{VT} dV$$

Comme S est une fonction d'état, dS est une différentielle totale exacte donc :

$$\left(\frac{\partial(C_V/T)}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial(f(T)/T)}{\partial T} \right)_V \implies \left(\frac{\partial(f(T)/T)}{\partial T} \right)_V = 0$$

car C_V ne dépend que de la température. On obtient finalement :

$$\frac{f(T)}{T} = \text{cste} \quad \text{d'où} \quad pV = \text{cste} \times T$$

En comparant avec (4.21), on voit qu'on obtient $T = T^{GP}$ à condition de prendre nR pour valeur de la constante. Ce choix revient à fixer le Kelvin comme unité de température.

Cas particulier du cycle de Carnot du gaz parfait

On considère un gaz parfait décrivant de manière réversible un cycle de Carnot tel que décrit au § 3.5.2 dont on reprend les notations. L'identité de Carnot-Clausius relie les températures sur les branches isothermes du cycle $2 \rightarrow 3$ et $4 \rightarrow 1$ aux transferts thermiques sur ces mêmes branches :

$$\frac{Q_{2 \rightarrow 3}}{T_C^{GP}} + \frac{Q_{4 \rightarrow 1}}{T_F^{GP}} = 0 \quad (4.22)$$

Les transformations $2 \rightarrow 3$ et $4 \rightarrow 1$ sont isothermes donc les variations d'entropie correspondantes sont :

$$\Delta S_{2 \rightarrow 3} = \frac{Q_{2 \rightarrow 3}}{T_C} \quad \text{et} \quad \Delta S_{4 \rightarrow 1} = \frac{Q_{4 \rightarrow 1}}{T_F}$$

Les transformations $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$ sont adiabatiques et réversibles, donc isentropiques :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \Delta S_{3 \rightarrow 4} = 0$$

La variation d'entropie sur un cycle $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$ est donc :

$$\Delta S = 0 = \frac{Q_{2 \rightarrow 3}}{T_C} + \frac{Q_{4 \rightarrow 1}}{T_F}$$

En comparant cette relation avec (4.22), on en déduit que T et T^{GP} sont deux échelles proportionnelles. Il suffit de prendre la même unité, le Kevin, pour que ces deux échelles deviennent identiques.

4.2.9 Signification fondamentale de l'entropie

On considère par exemple un gaz situé initialement dans l'un des deux compartiments d'un récipient isolé. Il occupe tout le volume disponible dès que la cloison qui les sépare est supprimée. Dans l'état final, la densité volumique est uniforme.

Boltzmann a interprété cette évolution vers l'uniformité en terme de *désordre* : le système isolé tend vers un désordre maximal dont l'entropie est un estimateur. C'est le *principe d'entropie maximale*. Vers le milieu du XX^e siècle, **Shannon** et **Brillouin** ont fait le lien entre l'entropie du système et le *manque d'information* : le désordre maximal correspond à une information minimale sur le système et donc à une information manquante maximale.

La signification microscopique de l'entropie sera étudiée plus en détail au chapitre 11.

4.3 Exemples de calculs de variation d'entropie

On donne dans ce paragraphe quelques exemples classiques de calculs d'entropies.

4.3.1 Calculs d'entropie lors de phénomènes réversibles

Transformation adiabatique réversible

Pour une transformation adiabatique, on a $\delta Q = 0$. Si cette transformation est en plus réversible, on a $dS = 0$. On dit qu'une transformation adiabatique réversible est *isentropique* ($dS = 0$).

Transformation faisant intervenir un thermostat

On appellera *thermostat* un système qui sera toujours en équilibre interne à une température constante T_0 . Pour un tel système, toute transformation sera toujours réversible et donc sa variation d'entropie ΔS_0 sera :

$$\Delta S_0 = \frac{Q_0}{T_0} \tag{4.23}$$

en appelant Q_0 la chaleur que reçoit le thermostat au cours de la transformation.

Variation d'entropie du gaz parfait : cas général

Pour calculer la variation d'entropie d'un gaz parfait entre deux états au cours d'une transformation réelle (donc irréversible), il suffit d'imaginer une transformation réversible entre ces deux états : l'entropie étant une fonction d'état, sa variation au cours d'une transformation ne dépend que des états initial et final, et non du chemin suivi. On aura donc entre deux états infiniment proches :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU - \delta W}{T} = \frac{C_V dT + p dV}{T} = n c_v \frac{dT}{T} + n R \frac{dV}{V}$$

En intégrant entre les états initial et final, on obtient :

$$\Delta S = n c_V \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right) + n R \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right) \quad (4.24)$$

En utilisant la loi des gaz parfaits et la relation de Mayer, il est aisément de montrer que :

$$\Delta S = n c_p \ln\left(\frac{T_F}{T_I}\right) - n R \ln\left(\frac{p_F}{p_I}\right) = n c_V \ln\left(\frac{p_F}{p_I}\right) + n c_p \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right) \quad (4.25)$$

Transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait : loi de Laplace

Si une transformation est adiabatique et réversible, on aura $\Delta S = 0$ car à la fois $\delta S^r = 0$ ($\delta Q = 0$) et $\delta S^c = 0$ (réversibilité). La transformation est dite *isentropique*. On peut donc appliquer la loi de **Laplace** à un gaz parfait subissant une transformation isentropique :

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

ou de manière équivalente en utilisant la loi des gaz parfaits et en notant $\rho = m/V$ la masse volumique :

$$TV^{\gamma-1} = \text{Cste} \quad \text{ou} \quad T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{Cste} \quad \text{ou} \quad p\mu^{-\gamma} = \text{Cste} \quad (4.26)$$

comme on l'avait déjà vu au § 3.3.4 pour une transformation adiabatique quasi statique.

4.3.2 Calculs d'entropie lors de phénomènes irréversibles

Méthode générale de calcul

On calcule l'entropie créée par la différence $S^c = \Delta S - S^r$. Comme l'entropie est une fonction d'état, le calcul de la variation d'entropie ΔS entre les états initial et final ne dépend pas du chemin suivi. On peut donc l'évaluer le long d'un chemin réversible (le plus commode pour les calculs), pourvu que les états initial et final soient les mêmes. Le calcul de l'entropie reçue permet ensuite d'atteindre le degré d'irréversibilité $S^c/\Delta S$.

On peut également obtenir le sens d'une transformation par le calcul de S^c : on choisit arbitrairement un sens d'évolution et on calcule S^c . Si le résultat obtenu est négatif, cela signifie que le sens originel est le mauvais !

Entropie de mélange

On considère deux gaz parfaits diatomiques différents à la même température et occupant initialement deux compartiments (1) et (2) de même volume dans un réservoir isolé (figure 4.2). Les

nombres de moles de gaz sont donc identiques. L'expérience consiste à enlever la cloison et à attendre le nouvel état d'équilibre. Le 1^{er} principe s'écrit :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = 0 \quad \text{avec} \quad \Delta U_1 = \frac{5}{2} n R (T_f - T_i) = \Delta U_2$$

On en déduit que $T_f = T_i$ et donc que $\Delta U_1 = \Delta U_2 = 0$.

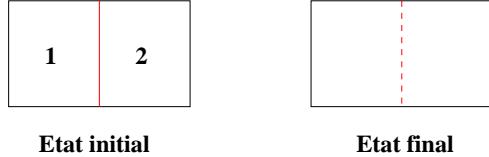
Le bilan entropique s'écrit quant à lui :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = S^c \geq 0$$

D'après (4.24), on a :

$$\Delta S_1 = n R \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = n R \ln(2) = \Delta S_2 \quad \text{d'où} \quad \Delta S = S^c = 2 n R \ln(2) \quad (4.27)$$

La variation d'entropie est bien positive, et correspond au caractère irréversible du mélange des deux gaz. La notion de mélange n'a de sens que si les deux gaz sont différents. L'extrapolation de ce résultat au même gaz initialement situé dans les deux compartiments conduit au *paradoxe de Gibbs* qui sera résolu au § 11.4.3.



Etat initial

Etat final

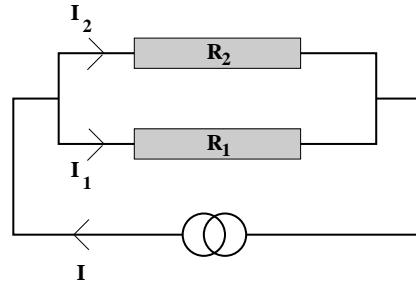


FIGURE 4.2 – Etat initial et état final d'une expérience consistant à méler deux gaz parfaits de même volume et de même température

FIGURE 4.3 – Un conducteur ohmique parcouru par un courant est le siège d'une création d'entropie

Création d'entropie dans un conducteur ohmique parcouru par un courant stationnaire

On considère le circuit modélisé sur la figure 4.3. En notant T_a la température ambiante, les bilans énergétiques et entropiques s'écrivent respectivement :

$$dU = \delta W + \delta Q = 0 \quad \text{avec} \quad \delta W = (R_1 I_1^2 + R_2 I_2^2) dt$$

et

$$dS = \delta S^c + \delta S^r = 0 \quad \text{avec} \quad \delta S^r = \frac{\delta Q}{T_a}$$

On en déduit l'entropie créée δS^c :

$$\delta S^c = \frac{\delta W}{T_a} = \frac{(R_1 I_1^2 + R_2 I_2^2) dt}{T_a} > 0 \quad (4.28)$$

Réchauffement ou refroidissement d'une masse d'eau

On fait varier la température d'une masse m d'eau de T_i à T_f en mettant cette eau en contact thermique avec un réservoir à la température T_a . En imaginant un chemin réversible entre les états initial et final, on a, la variation de volume étant négligeable :

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int m c \frac{dT}{T} = m c \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$$

où c est la chaleur massique de l'eau supposée constante ($c = 4,18 \text{ J/g}$). L'entropie reçue par l'eau de la source qui fournit la chaleur à la température T_a vaut :

$$S^r = \int \frac{\delta Q}{T_a} = \frac{Q}{T_a} = \frac{m c (T_f - T_i)}{T_a}$$

L'entropie créée S^c est donc :

$$S^c = \Delta S - S^r = m c \left[\ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - \frac{m c (T_f - T_i)}{T_a} \right]$$

L'étude de cette fonction montre que S^c est bien positif.

4.4 Le 2^{ème} principe pour les systèmes ouverts

Ce paragraphe est le pendant pour le 2^{ème} principe du § 3.4 exprimant le 1^{er} principe pour les systèmes ouverts et en reprend les mêmes notations.

4.4.1 Enoncé

L'entropie du système fermé aux instants t et $t + dt$ est respectivement :

$$S(t) + s_e \delta m_e \quad \text{et} \quad S(t + dt) + s_s \delta m_s$$

en notant $S(t)$ l'entropie du système à l'instant t et s_e et s_s les entropies massiques à l'entrée et à la sortie. En supposant que la température est uniforme à la frontière du système et vaut T_0 , on aura :

$$dS + s_s \delta m_s - s_e \delta m_e = \frac{\delta Q}{T_0} + \delta S^c$$

On en déduit l'expression du 2^{ème} principe pour un système ouvert :

$$dS = \frac{\delta Q}{T_0} + \delta S^c + s_e \delta m_e - s_s \delta m_s \tag{4.29}$$

L'équation (4.29) se simplifie encore si le régime est stationnaire ($dS = 0$), ou si la transformation est adiabatique ($\delta Q = 0$).

4.4.2 Forme locale

Comme pour l'énergie, le bilan entropique local pour un système ouvert s'obtient en ajoutant un terme de convection à l'expression du système fermé :

$$dS = \delta S^r + \delta S^c + \delta S^{conv} \tag{4.30}$$

avec :

$$\delta S^{conv} = - \oint_{(\Sigma)} \rho s dt \vec{v} \cdot \vec{n} d\Sigma = - dt \iiint_{(V)} \vec{\nabla} \cdot (\rho s \vec{v}) dV$$

en appliquant le théorème d'Ostrogradsky (A.52). En tenant compte de (4.8), l'équation bilan (4.30) s'écrit :

$$dt \times \iiint_{(V)} \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} dV = dt \times \iiint_{(V)} \left(-\vec{\nabla} \cdot (\vec{J}_s + \rho s \vec{v}) + \sigma_s \right) dV$$

d'où l'équation locale :

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{J}_s + \rho s \vec{v}) + \frac{\partial(\rho s)}{\partial t} = \sigma_s \quad \text{avec} \quad \sigma_s > 0 \quad (4.31)$$

Troisième partie

Thermodynamique d'équilibre : les conséquences des principes

Chapitre 5

Conséquences des deux premiers principes

Sommaire

5.1	Travail maximum récupérable	88
5.2	Potentiels thermodynamiques	92
5.3	Potentiels chimiques	96
5.4	Coefficients calorimétriques	100
5.5	Homogénéité des équations fondamentales	105
5.6	Théorie classique de la stabilité thermodynamique	109
5.7	Principe de Le Chatelier - Braun (*)	114

On va introduire dans ce chapitre diverses fonctions thermodynamiques, qui peuvent être, selon les problèmes, plus simples à manipuler que l'énergie interne U ou l'entropie S . Ceci est en particulier le cas lorsque les variables les plus facilement accessibles par l'expérience ne sont pas les variables naturelles de S ou de U .

5.1 Travail maximum récupérable

5.1.1 Fonctions thermodynamiques

A partir de l'énergie interne U , on peut, à l'aide des transformations de Legendre (§ A.4), créer de nouvelles fonctions d'état dont les variables naturelles seront différentes. C'est ainsi qu'on a défini l'*enthalpie* H au § 3.2.2, et qu'on peut définir l'*énergie libre* F et l'*enthalpie libre* G que l'on exprime à partir de l'énergie interne U par :

$$\left\{ \begin{array}{ll} H &= U + pV & \text{Enthalpie} \\ F &= U - TS & \text{Energie libre ou Energie libre de Helmholtz} \\ G &= U + pV - TS = H - TS & \text{Enthalpie libre ou Energie libre de Gibbs} \end{array} \right.$$

A chacune de ces fonctions est associé un jeu de *variables naturelles*. Lorsqu'une fonction est ainsi exprimée à l'aide de ces variables, elle contient toute l'information macroskopique que l'on est

susceptible de recueillir sur le système. Pour un problème donné, on aura donc intérêt à utiliser la fonction dont les variables naturelles sont celles directement accessibles ou mesurables par l'expérience, les autres fonctions se déduisant de la première par une transformation de Legendre. L'identité thermodynamique (4.13) permet d'en déduire les différentielles associées aux fonctions H , F et G . Si l'on suppose que le système n'échange pas de travail avec le milieu extérieur autre que celui des forces de pression, on aura :

$$dU = T dS - p dV \quad dF = -S dT - p dV \quad (5.1)$$

$$dH = T dS + V dp \quad dG = -S dT + V dp \quad (5.2)$$

Ces quatre relations expriment toutes, sous une forme différente, l'identité thermodynamique. On voit immédiatement que (T, S) et (p, V) sont deux couples de variables qui jouent des rôles similaires. Ces variables sont parfois appelées *variables conjuguées*. Ces formes différentielles rappellent également que les variables naturelles de U sont S et V , que celles de H sont S et p , que celles de F sont T et V et qu'enfin G est associée à T et p .

La connaissance d'une de ces fonctions d'état en fonction de ses variables naturelles permet d'obtenir toutes les grandeurs macroscopiques intéressantes et permet en particulier de trouver l'équation d'état $f(p, V, T)$ du système. Pour cela, on utilise :

- à partir de $U(S, V)$:

$$p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad \text{et} \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (5.3)$$

- à partir de $H(S, p)$:

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad \text{et} \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad (5.4)$$

- à partir de $F(V, T)$:

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad \text{et} \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (5.5)$$

- à partir de $G(p, T)$:

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad \text{et} \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (5.6)$$

Exercice 5.1 : Fonction de Massieu et fonction de Planck

On considère un système thermodynamique où le nombre de moles se conserve.

1. Donner les transformations de Legendre associées à la fonction $S = S(U, V)$:

- (a) en remplaçant U par sa variable conjuguée (*fonction de Massieu*)
- (b) en remplaçant V par sa variable conjuguée
- (c) en remplaçant U et V par leurs variables conjuguées (*fonction de Planck* \mathcal{K})

2. Montrer que la fonction de Planck \mathcal{K} vérifie :

$$d\mathcal{K} = \frac{H}{T^2} dT - \frac{V}{T} dp \quad \text{et en déduire que} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Que se passe-t-il dans le cas du gaz parfait ?

5.1.2 Evolution monotherme

Conditions d'évolution et d'équilibre

On considère un système fermé évoluant au contact d'un thermostat à la température T_0 . Le 1^{er} principe s'écrit $U_F - U_I = W + Q$ en appelant W et Q le travail et le transfert thermique reçus par le système au cours de la transformation. Le 2^{ème} principe permet d'écrire que $S_F - S_I \geq Q/T_0$ où l'égalité n'est réalisée que pour les transformations réversibles. On en déduit que :

$$U_F - U_I \leq W + T_0(S_F - S_I) \quad \text{soit encore} \quad (U_F - T_0 S_F) - (U_I - T_0 S_I) \leq W \quad (5.7)$$

On introduit une nouvelle fonction F^* , parfois appelée *énergie utilisable* :

$$F^* = U - T_0 S \quad (5.8)$$

qui dépend à la fois du système (par l'intermédiaire de U) et des contraintes externes (par l'intermédiaire de T_0). La relation (5.7) peut alors s'écrire :

$$F_F^* - F_I^* \leq W \quad (5.9)$$

Cas particulier d'un système évoluant sans travail

Pour un système évoluant sans travail, la relation (5.9) devient :

$$F_F^* \leq F_I^* \quad (5.10)$$

L'évolution du système se fait dans le sens d'une diminution de F^* .

Travail maximum récupérable

Si la transformation est destinée à récupérer du travail, on doit avoir $W \leq 0$. La relation (5.9) devient :

$$-W \leq F_I^* - F_F^* \quad \text{soit encore} \quad |W| \leq F_I^* - F_F^*$$

où l'égalité n'est réalisée que pour une fonction réversible. On doit donc avoir $F_F^* \leq F_I^*$, c'est à dire que F^* doit diminuer. La valeur maximale de $|W| = F_I^* - F_F^*$ est atteinte pour une transformation réversible et correspond au travail maximum récupérable.

On peut également remarquer que si la transformation est cyclique, on a $F_I^* = F_F^*$ et donc $W \geq 0$. Ceci montre qu'un système évoluant de façon monotherme et cyclique ne peut pas fournir de travail et redémontre l'énoncé de Kelvin du 2^{ème} principe (§ 4.2.3) selon lequel il n'existe pas de moteur monotherme cyclique.

Cas particulier d'un système en équilibre avec un thermostat : énergie libre

Si le système est en équilibre thermique avec un thermostat à la température $T_0 = T_I = T_F$, la condition (5.9) s'écrit :

$$(U_F - T_F S_F) - (U_I - T_I S_I) \leq W \quad \text{ou encore} \quad F_F - F_I \leq W \quad (5.11)$$

où F est l'énergie libre définie au § 5.1.1. Ceci permet d'exprimer le critère d'évolution du système sans aucune référence aux conditions externes, à part la contrainte $T_0 = T_I = T_F$ qui est assurée par équilibre thermique avec un thermostat.

Dans le cas d'un système en équilibre thermique avec un cryostat, la diminution d'énergie libre est le travail maximum récupérable. Ce maximum n'est atteint que pour une transformation réversible.

5.1.3 Evolution monotherme et monobare

Conditions d'évolution et d'équilibre

On considère un système fermé évoluant au contact d'un thermostat à la température T_0 et d'une atmosphère exerçant sur lui une pression externe constante p_0 . Au cours de la transformation, le système échange avec le milieu extérieur le transfert thermique Q et le travail W' des forces autres que les forces de pression. Le travail W des forces de pression s'écrit :

$$W = - \int_{V_I}^{V_F} p_0 dV = - p_0 (V_F - V_I)$$

Le 1^{er} principe s'écrit $U_F - U_I = W + W' + Q = - p_0 (V_F - V_I) + W' + Q$. Le 2^{ème} principe permet d'écrire que $S_F - S_I \geq Q/T_0$ où l'égalité n'est réalisée que pour les transformations réversibles. On en déduit que :

$$U_F - U_I \leq - p_0 (V_F - V_I) + W' + T_0 (S_F - S_I)$$

soit encore :

$$(U_F + p_0 V_F - T_0 S_F) - (U_I + p_0 V_I - T_0 S_I) \leq W' \quad (5.12)$$

On introduit une nouvelle fonction :

$$G^* = U + p_0 V - T_0 S \quad (5.13)$$

qui dépend à la fois du système (par l'intermédiaire de U) et des contraintes externes (par l'intermédiaire de T_0 et p_0). La relation (5.12) peut alors s'écrire :

$$G_F^* - G_I^* \leq W' \quad (5.14)$$

Cas particulier d'un système évoluant sans travail autre que celui des forces de pression

Pour un système évoluant sans travail autre que celui des forces de pression, la relation (5.14) devient :

$$G_F^* \leq G_I^* \quad (5.15)$$

L'évolution du système se fait dans le sens d'une diminution de G^* .

Travail maximum récupérable

Si la transformation est destinée à récupérer du travail, on doit avoir $W' \leq 0$. La relation (5.14) devient :

$$-W' \leq G_I^* - G_F^* \quad \text{soit encore} \quad |W'| \leq G_I^* - G_F^*$$

où l'égalité n'est réalisée que pour une fonction réversible. On doit donc avoir $G_F^* \leq G_I^*$, c'est à dire que G^* doit diminuer. La valeur maximale de $|W'| = G_I^* - G_F^*$ est atteinte pour une transformation réversible et correspond au travail maximum récupérable.

Cas particulier d'un système en équilibre mécanique avec un thermostat et l'atmosphère extérieure : enthalpie libre

Si le système est en équilibre thermique et mécanique avec un thermostat à la température $T_0 = T_I = T_F$, et à la pression $p_0 = p_I = p_F$, la condition (5.14) s'écrit :

$$(U_F + p_F V_F - T_F S_F) - (U_I + p_I V_I - T_I S_I) \leq W' \quad \text{ou encore} \quad G_F - G_I \leq W' \quad (5.16)$$

où G est l'enthalpie libre définie au § 5.1.1. Ceci permet d'exprimer le critère d'évolution du système sans aucune référence aux conditions externes, à part les contraintes $T_0 = T_I = T_F$ et $p_0 = p_I = p_F$ qui sont assurées par les équilibres thermique et mécanique avec un thermostat.

La diminution d'enthalpie libre est le travail maximum récupérable. Ce maximum n'est atteint que pour une transformation réversible.

5.2 Potentiels thermodynamiques

Le 2^{ème} principe fixe le sens d'évolution d'un système quelconque. On a vu (4.1) qu'il pouvait s'écrire :

$$dS = \delta S^r + \delta S^c \quad \text{avec} \quad \delta S^r = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{et} \quad \delta S^c \geq 0 \quad (5.17)$$

Le 1^{er} principe (3.6) permet de réécrire ceci sous la forme :

$$T \delta S^c = T dS - \delta Q = T dS - d\mathcal{E} + \delta W \geq 0 \quad (5.18)$$

où \mathcal{E} représente *l'énergie totale* du système donnée par (3.1). On appellera *potentiel thermodynamique* d'un système soumis à un certain nombre de contraintes une fonction ϕ dépendant des paramètres d'état du système et éventuellement de contraintes externes telle que ϕ diminue lors d'une évolution du système, l'équilibre thermodynamique correspondant à un minimum de ϕ .

Remarque : Attention à bien remarquer que la notion de potentiel thermodynamique est simplement associée à la possibilité d'une évolution du système, mais ne dit rien sur la rapidité de la transformation. Par exemple, on verra que la surfusion peut être très rapide (§ 7.2), mais qu'au contraire certaines transformations sont totalement bloquées et figées et dans la pratique inobservables (§ 8.4).

5.2.1 Rappels de mécanique

Un système mécanique, uniquement soumis à des forces dérivant d'un potentiel, voit son énergie totale \mathcal{E}_m se conserver :

$$\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p = \text{cste}$$

Comme $d\mathcal{E}_c^M + d\mathcal{E}_p = 0$, toute évolution à partir du repos implique *l'équation d'évolution* :

$$d\mathcal{E}_p < 0 \quad (5.19)$$

car $d\mathcal{E}_c^M > 0$. Le maintien en équilibre correspond à $d\mathcal{E}_p = 0$. Si pour simplifier, on considère un système ne dépendant que d'un seul degré de liberté x , cette *condition d'équilibre* s'écrit :

$$\frac{d\mathcal{E}_p}{dx} = 0 \quad (5.20)$$

L'équilibre ainsi déterminé sera *stable* si :

$$\left(\frac{d^2\mathcal{E}_p}{dx^2} \right)_{\text{équilibre}} > 0 \quad (5.21)$$

Cette dernière équation représente la *condition de stabilité*.

5.2.2 Critères d'évolution d'un système

Des considérations générales sur l'entropie d'un système permettent d'établir le critère d'évolution suivant :

Si toutes les contraintes d'évolution d'un système sont levées, ce système évoluera vers le maximum de son entropie. Si une partie seulement des contraintes d'évolution est levée, il évoluera vers un maximum d'entropie compatible avec les contraintes restantes

5.2.3 Néguentropie

Pour un système thermiquement isolé, le bilan entropique s'écrit $dS = \delta S^c \geq 0$. L'évolution d'un tel système est donc caractérisée par la fonction S dont la variation infinitésimale vérifie $dS \geq 0$. On introduit parfois la fonction $-S$, appelée *néguentropie*. Elle permet d'écrire la *condition d'évolution* du système sous la forme :

$$d(-S) < 0 \quad (5.22)$$

Comme en mécanique, on en déduit la *condition d'équilibre* du système :

$$\frac{d(-S)}{dx} = 0 \quad (5.23)$$

Cet équilibre est *stable* si :

$$\left(\frac{d^2(-S)}{dx^2} \right)_{\text{équilibre}} > 0 \quad (5.24)$$

Un système thermiquement isolé évolue vers un état d'équilibre qui minimise sa néguentropie, un minimum de celle-ci correspondant à un état d'équilibre thermodynamique. La néguentropie $-S$ correspond donc à la définition donnée au paragraphe précédent du potentiel thermodynamique associé à un système thermiquement isolé.

5.2.4 Evolution d'un système fermé à deux paramètres constants

On considère dans ce paragraphe le cas simple d'un système dont seuls deux paramètres sont libres d'évoluer.

Système fermé évoluant à V et T constants

Pour un système évoluant à volume et température constants, on a :

$$d\mathcal{E} = \delta Q \quad \text{et} \quad dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S^c \quad \text{avec} \quad \delta S^c \geq 0$$

d'où :

$$\delta S^c = dS - \frac{d\mathcal{E}}{T} = -\frac{d\mathcal{E} - T dS}{T}$$

soit encore d'après l'expression (3.1) donnant l'énergie totale \mathcal{E} :

$$\delta S^c = -\frac{d(\mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} + U) - T dS}{T} \quad \text{ou encore} \quad \delta S^c = -\frac{d(\mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} + U - TS)}{T}$$

puisque $T dS = d(TS)$. En introduisant l'énergie libre $F = U - TS$, ceci peut s'écrire :

$$\delta S^c = - \frac{d(\mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} + F)}{T} \geq 0$$

La condition d'évolution pour un système évoluant à température et volume constant est donc :

$$d(\mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} + F) < 0 \quad \text{soit encore} \quad dF < 0 \quad \text{si} \quad \mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} = \text{cste}$$

L'énergie libre F joue donc le rôle d'une énergie potentielle pour une transformation à volume et température constants, d'où son nom de *potentiel thermodynamique*. A l'équilibre, on a bien :

$$dF = -SdT - pdV = 0$$

à volume et température constants. On peut remarquer que si $\mathcal{E}_p^{ext} + \mathcal{E}_c^M$ n'est pas nul, ce n'est plus F mais $F + \mathcal{E}_p^{ext} + \mathcal{E}_c^M$ qui joue le rôle du potentiel. De même, la fonction F^* définie au § 5.1.2 correspondait à un potentiel thermodynamique pour une évolution monotherme.

Système fermé évoluant à p et T constants

Pour un système évoluant à pression et température constantes, on a :

$$d\mathcal{E} = \delta Q - pdV = \delta Q - d(pV) \quad \text{et} \quad dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S^c \quad \text{avec} \quad \delta S^c \geq 0$$

d'où :

$$\delta S^c = \frac{T dS - \delta Q}{T} = - \frac{d\mathcal{E} + d(pV) - T dS}{T}$$

soit encore d'après l'expression (3.1) donnant l'énergie totale \mathcal{E} :

$$\delta S^c = - \frac{d(\mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} + U) + d(pV) - T dS}{T} = - \frac{d(\mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} + U + pV - TS)}{T}$$

puisque $T dS = d(TS)$. En introduisant l'enthalpie libre $G = U + pV - TS = H - TS$, on obtient :

$$\delta S^c = - \frac{d(\mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} + G)}{T} \geq 0$$

La condition d'évolution pour un système évoluant à température et pression constantes est donc :

$$d(\mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} + G) < 0 \quad \text{soit encore} \quad dG < 0 \quad \text{si} \quad \mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} = \text{cste}$$

L'enthalpie libre G joue donc le rôle d'une énergie potentielle pour une transformation à pression et température constantes, d'où son nom de *potentiel thermodynamique*. A l'équilibre, on a bien :

$$dG = -SdT + Vdp = 0$$

à pression et température constantes. On peut remarquer que si $\mathcal{E}_p^{ext} + \mathcal{E}_c^M$ n'est pas nul, ce n'est plus G mais $G + \mathcal{E}_p^{ext} + \mathcal{E}_c^M$ qui joue le rôle du potentiel. De même, la fonction G^* définie au § 5.1.3 correspondait à un potentiel thermodynamique pour une évolution monotherme et monobare.

Système fermé évoluant à V et S constants

Pour un système évoluant à volume et entropie constants, on a :

$$d\mathcal{E} = \delta Q \quad \text{et} \quad 0 = \frac{\delta Q}{T} + \delta S^c \quad \text{avec} \quad \delta S^c \geq 0 \quad \text{d'où} \quad \delta S^c = -\frac{d\mathcal{E}}{T} \geq 0$$

soit encore d'après l'expression (3.1) donnant l'énergie totale \mathcal{E} :

$$\delta S^c = -\frac{d(\mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} + U)}{T} \geq 0$$

La condition d'évolution pour un système évoluant à volume et entropie constants est donc :

$$d(\mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} + U) < 0 \quad \text{soit encore} \quad dU < 0 \quad \text{si} \quad \mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} = cste$$

L'énergie interne U joue donc le rôle d'une énergie potentielle pour une transformation à volume et entropie constants, d'où son nom de *potentiel thermodynamique*. A l'équilibre, on a bien :

$$dU = T dS - p dV = 0$$

à volume et entropie constants. On peut remarquer que si $\mathcal{E}_p^{ext} + \mathcal{E}_c^M$ n'est pas nul, ce n'est plus U mais $U + \mathcal{E}_p^{ext} + \mathcal{E}_c^M$ qui joue le rôle du potentiel.

Système fermé évoluant à p et S constants

Pour un système évoluant à pression et entropie constantes, on a :

$$d\mathcal{E} = \delta Q - p dV = \delta Q - d(pV) \quad \text{et} \quad 0 = \frac{\delta Q}{T} + \delta S^c \quad \text{avec} \quad \delta S^c \geq 0$$

d'où :

$$\delta S^c = -\frac{\delta Q}{T} = -\frac{d\mathcal{E} + d(pV)}{T}$$

soit encore d'après l'expression (3.1) donnant l'énergie totale \mathcal{E} :

$$\delta S^c = -\frac{d(\mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} + U) + d(pV)}{T} \quad \text{ou encore} \quad \delta S^c = -\frac{d(\mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} + U + pV)}{T}$$

En introduisant l'enthalpie $H = U + pV$, on obtient :

$$\delta S^c = -\frac{d(\mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} + H)}{T} \geq 0$$

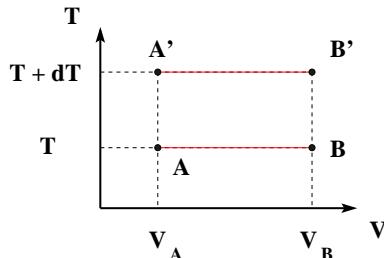
La condition d'évolution pour un système évoluant à pression et entropie constantes est donc :

$$d(\mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_{p_{ex}} + H) < 0 \quad \text{soit encore} \quad dH < 0 \quad \text{si} \quad \mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} = cste$$

L'enthalpie H joue donc le rôle d'une énergie potentielle pour une transformation à pression et entropie constantes, d'où son nom de *potentiel thermodynamique*. A l'équilibre, on a bien :

$$dH = T dS + V dp = 0$$

à pression et entropie constantes. On peut remarquer que si $\mathcal{E}_p^{ext} + \mathcal{E}_c^M$ n'est pas nul, ce n'est plus H mais $H + \mathcal{E}_p^{ext} + \mathcal{E}_c^M$ qui joue le rôle du potentiel.

Exercice 5.2 : Isochore de van't Hoff

On considère les transformations isothermes réversibles $A \rightarrow B$ et $A' \rightarrow B'$ d'un système quelconque, telles que AA' et BB' appartiennent à deux isobares.

On suppose que les deux températures T et $T + dT$ mises en jeu sont infiniment proches l'une de l'autre.

1. Quel est le travail récupérable aux deux températures T et $T + dT$?
2. En déduire que le travail W fourni à l'extérieur satisfait la relation (dite *isochore de van't Hoff*) :

$$T \frac{dW}{dT} = W + \Delta U$$

3. Que devient cette relation dans le cas d'un gaz parfait ?

Exercice 5.3 : Pression à l'intérieur d'un ballon

L'énergie interne d'une membrane sphérique en caoutchouc est donnée par :

$$U_m(T, r) = U_{m0}(T) + 4\pi A (r - r_0)^2$$

où A est une constante caractéristique de l'élasticité et r_0 le rayon de la membrane lorsqu'elle n'est pas tendue.

On considère un ballon de baudruche constitué d'une telle membrane, emprisonnant n_0 moles d'air assimilé à un gaz parfait à la même température que la membrane.

1. Quelle est l'énergie interne du système (air+membrane) ? Quelle est son entropie si on suppose qu'elle ne dépend que de la température ?
2. Quelle est la condition permettant de déterminer le rayon d'équilibre du ballon, en contact avec l'atmosphère à la pression P_0 et la température T_0 ?
3. En déduire la pression p_{int} de l'air dans le ballon

5.3 Potentiels chimiques

5.3.1 Degré d'avancement des réactions chimiques

Dans une réaction chimique, les variations des nombres de moles dN_k ou des nombres de particules dN_k (selon que l'on utilise le langage des chimistes ou des physiciens) sont liées par la *stœchiométrie*. On considère par exemple une réaction de la forme¹ :



1. Par exemple la réaction en phase gazeuse $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2 HI$.

Dans cette réaction, les variations du nombre de constituants sont liées par :

$$\frac{dN_A}{-1} = \frac{dN_B}{-1} = \frac{dN_C}{2} = \frac{dN_k}{-\nu_k} = d\xi$$

où ν_k est le *coefficent stœchiométrique* (positif pour les réactifs et négatifs pour les produits). La variable ξ ainsi introduite (appelée *degré d'avancement de la réaction*) joue un rôle essentiel dans la description thermodynamique des réactions chimiques. On peut remarquer que $d\xi/dt$ est la *vitesse de la réaction*. Si les valeurs initiales des N_k sont N_{k_0} , les valeurs des N_k pendant la réaction sont données par :

$$N_k = N_{k_0} + \nu_k \xi$$

Dans un système fermé, la variation du nombre de particules est due aux réactions chimiques. L'énergie totale U d'un tel système est alors une fonction de T , V et ξ que l'on écrira :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi \quad (5.26)$$

Le 1^{er} principe permet alors de donner l'expression de la chaleur δQ échangée pendant la réaction :

$$\delta Q = dU + p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi} dT + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,\xi}\right] dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \xi}\right)_{T,V} d\xi$$

Dans cette relation, le 1^{er} terme est la capacité calorifique à volume constant, tandis que le 3^{ème} représente la chaleur dégagée dans la réaction à V et T constants. Si $(\partial U/\partial \xi)_{T,V} < 0$, la réaction est *exothermique*. Elle est *endothermique* dans le cas contraire.

5.3.2 Potentiels chimiques

Cas d'un système à un seul constituant

Dans un système ouvert où il y a modification du nombre de constituants élémentaires du système, les variables extensives (U , V , ..) ne sont plus suffisantes pour décrire correctement l'entropie S du système. Il faut leur adjoindre une information liée au nombre N de particules du système. On écrira alors :

$$U = U(S, V, N) \quad H = H(S, p, N) \quad F = F(T, V, N) \quad G = G(T, p, N) \quad (5.27)$$

Ces quatre équations sont parfois appelées *équations fondamentales* car elles contiennent toute l'information thermodynamique possible sur un système. On appellera *potentiel chimique* μ la grandeur intensive associée au nombre N de particules obtenue² en différentiant les fonctions U , H , F et G par rapport à N :

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} \quad (5.28)$$

2. Ces relations à partir de N sont utilisées en physique, mais les chimistes utilisent plutôt le nombre de moles $n = N/N_A$. La relation entre le potentiel chimique μ utilisé en physique et le potentiel chimique μ_c utilisé en chimie est donc :

$$\mu = \frac{\mu_c}{N_A} \quad \text{ou encore} \quad \mu_c (\text{J mol}^{-1}) = 96484 \times \mu (\text{eV})$$

En effectuant une ou deux transformations de Legendre comme précédemment sur l'énergie interne, on obtient :

$$dU = -p dV + T dS + \mu dN \quad dH = V dp + T dS + \mu dN \quad (5.29)$$

$$dF = -p dV - S dT + \mu dN \quad dG = V dp - S dT + \mu dN \quad (5.30)$$

Si on effectue trois transformations de Legendre à partir de U , on obtient la fonction β telle que :

$$\beta = U + pV - TS - \mu N \quad (5.31)$$

dont on tire :

$$d\beta = -SdT + Vdp - Nd\mu \quad (5.32)$$

La fonction β est extensive d'après sa définition (5.31). Il y a donc une contradiction apparente avec le fait que ses variables naturelles sont des variables intensives, comme (5.32) le montre. Cette dernière expression de $d\beta$ permet d'écrire :

$$\forall N \quad \beta(T, p, \mu) = N\beta(T, p, \mu) \quad \text{d'où} \quad \beta \equiv 0$$

On en déduit que la fonction β est donc la fonction identiquement nulle. On en tire alors deux résultats importants :

- $\beta = U + pV - TS - \mu N \equiv 0 \implies G = \mu N$: le potentiel chimique μ n'est autre que l'enthalpie libre par atome !
- $d\beta = -SdT + Vdp - Nd\mu \equiv 0 \implies Nd\mu = -SdT + Vdp$. Cette relation est connue sous le nom de *relation de Gibbs - Duhem* et sera redémontrée au § 5.5.6 pour un système à plusieurs constituants.

Cas d'un système à un n constituant

Dans le cas d'un système à n constituants, on écrira avec des notations évidentes :

$$dU = T dS - p dV + \sum_{k=1}^n \mu_k dN_k \quad (5.33)$$

Définition équivalente du potentiel chimique

Le potentiel chimique est parfois défini à partir de l'entropie. On peut alors écrire en combinant le 1^{er} principe et le 2^{ème} principe pour un système ouvert :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad \text{d'où} \quad \mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V} \quad (5.34)$$

5.3.3 Affinité

On modifie la relation (5.33) en introduisant l'entropie échangée δS^r et l'entropie créée δS^c au cours de la transformation. Pour cela, on décompose la variation du nombre de constituants dN_k selon :

$$dN_k = \delta N_k^r + \delta N_k^c \quad (5.35)$$

où δN_k^r est la variation due aux échanges de matière avec le milieu extérieur et δN_k^c la variation due aux réactions chimiques irréversibles.

Les échanges réversibles de chaleur et de matière s'écrivent d'après (5.33) :

$$\delta S^r = \frac{1}{T} (dU + p dV) - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mu_k \delta N_k^r \quad (5.36)$$

tandis que l'entropie créée par les réactions chimiques s'écrit :

$$\delta S^c = - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^n \mu_k \delta N_k^c > 0 \quad (5.37)$$

On peut définir une nouvelle variable d'état, l'*affinité* \mathcal{A} par :

$$\mathcal{A} = - \sum_k \nu_k \mu_k \quad (5.38)$$

où μ_k est le potentiel chimique du composant k et ν_k son coefficient stœchiométrique (positif pour les réactifs et négatifs pour les produits). A l'équilibre, l'affinité de la réaction s'annule. Par exemple, on aurait pour la réaction (5.25) :

$$\mathcal{A} = \mu_A + \mu_B - 2\mu_C = 0$$

On alors pourrait montrer (voir par exemple [32, page 82]) que la production d'entropie par unité de temps (qui sera étudiée plus en détail au chapitre 15) peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\delta S^c}{dt} = \frac{\mathcal{A}}{T} \frac{d\xi}{dt} > 0 \quad (5.39)$$

La production d'entropie s'annule bien à l'équilibre.

5.3.4 Evolution d'un système ouvert à température et volume constants

Pour un système évoluant à température et volume constants, on a :

$$d\mathcal{E} = \delta Q + \mu dN \quad \text{et} \quad dS = \frac{\delta Q}{T} + \frac{\mu}{T} dN + \delta S^c \quad \text{avec} \quad \delta S^c \geq 0$$

d'où :

$$\delta S^c = dS - \frac{d\mathcal{E}}{T} = - \frac{d\mathcal{E} - T dS}{T}$$

soit encore d'après l'expression (3.1) donnant l'énergie totale \mathcal{E} :

$$\delta S^c = - \frac{d(\mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} + U) - T dS}{T} \quad \text{ou encore} \quad \delta S^c = - \frac{d(\mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} + U - TS)}{T}$$

puisque $T dS = d(TS)$. En introduisant l'énergie libre $F = U - TS$, ceci peut s'écrire :

$$\delta S^c = - \frac{d(\mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} + F)}{T} \geq 0$$

La condition d'évolution pour un système ouvert évoluant à température, volume et nombre de particules constants est donc :

$$d(\mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} + F) < 0 \quad \text{soit encore} \quad dF < 0 \quad \text{si} \quad \mathcal{E}_c^M + \mathcal{E}_p^{ext} = cste$$

On retrouve bien la même expression qu'au § 5.2.4 mais cette fois F dépend du nombre de particules du système. A l'équilibre, on a bien :

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN = 0$$

à volume, température et nombre de particules constants. Comme précédemment, si $\mathcal{E}_p^{ext} + \mathcal{E}_c^M$ n'est pas nul, ce n'est plus F mais $F + \mathcal{E}_p^{ext} + \mathcal{E}_c^M$ qui joue le rôle du potentiel.

Exercice 5.4 : Evolution d'un système ouvert

On considère un système composé de deux compartiments (1) et (2) en contact avec un thermostat, séparés par une paroi diatherme immobile permettant les échanges de matière.

Que peut-on déduire de la condition d'équilibre ?

Exercice 5.5 : Fonction grand potentiel

On considère la fonction *grand potentiel* définie par $\Omega = F - \mu N$ où F est l'énergie libre et μ le potentiel chimique d'un système comprenant N particules. On note T la température et p la pression du système.

1. Pourquoi la relation $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$ peut-elle être considérée comme une équation fondamentale ?
 2. En utilisant le théorème d'Euler, calculer Ω en fonction de p et V .
-

Exercice 5.6 : Détermination d'une équation d'état

On considère un système à la température T , de volume V et constitué de n moles, dont l'énergie libre se met sous la forme :

$$F = -nRT \ln \left[\frac{V}{N} \Psi(T) \right]$$

où $\Psi(T)$ est une fonction de T quelconque.

Quelle est l'équation d'état du système ?

5.4 Coefficients calorimétriques

On a jusqu'à présent utilisé directement les expressions des fonctions d'état U et S . Mais sur le plan expérimental, on ne peut souvent accéder qu'à l'équation d'état et aux capacités calorifiques C_p ou C_V ³. On va montrer dans ce paragraphe comment retrouver les fonctions d'état à partir de l'équation d'état et d'une connaissance(même partielle) des capacités calorifiques.

On ne considérera dans ce paragraphe que le cas d'un fluide soumis aux seules forces de pression. L'extension au cas général est immédiate.

3. Ou de manière équivalente (§ 3.2.4) aux dérivées de U ou de H .

5.4.1 Définitions

Le 2^{ème} principe appliqué à une transformation infinitésimale réversible s'écrit :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad (5.40)$$

Sachant que pour un corps pur sous une seule phase décrit par une équation d'état $f(p, V, T) = 0$, on peut choisir indifféremment les couples de variables indépendantes (T, V) , (T, p) ou (V, p) pour décrire l'entropie du système, la relation (5.40) permet de relier la chaleur reçue au cours d'une transformation infinitésimale réversible δQ_{rev} aux variations élémentaires (dT, dV) ou (dT, dp) ⁴ :

$$\delta Q_{rev} = T dS = C_V dT + \ell dV = C_p dT + k dp$$

en introduisant quatre coefficients C_V , C_p , ℓ et k appelés *coefficients calorimétriques*⁵. On en déduit deux expressions de dS :

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV \quad (5.41)$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{k}{T} dp \quad (5.42)$$

utilisant les quatre coefficients calorimétriques. En utilisant le fait que dS est une différentielle totale exacte, on en déduit l'expression de ces coefficients en fonction de S et de p , V et T :

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad \ell = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (5.43)$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad \text{et} \quad k = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad (5.44)$$

Ces expressions indiquent que les coefficients calorimétriques sont extensifs. L'identité thermodynamique (4.13) permet d'établir les expressions de dU et dH pour les couples de variables (T, V) et (T, p) :

$$dU = -p dV + T dS = C_V dT + (\ell - p) dV \quad (5.45)$$

et

$$dH = V dp + T dS = C_p dT + (k + V) dp \quad (5.46)$$

5.4.2 Relations de Clapeyron

Les coefficients calorimétriques C_p , C_V , ℓ et k ne sont pas indépendants d'après (5.41) et (5.42). Les relations que l'on obtient sont appelées *relations de Clapeyron*.

4. On définit parfois deux autres coefficients calorimétriques λ et μ à partir de :

$$\delta Q_{rev} = \lambda dV + \mu dp$$

Comme il n'existe pas de fonction d'état dont les variables naturelles soient à la fois p et V , cette définition est sans intérêt, voire dangereuse. En pratique, elle n'a qu'un intérêt historique et doit être oubliée.

5. On trouve parfois dans les ouvrages en langue française la notation $\delta Q_{rev} = C_p dT + h dp$. On a préféré la notation du texte pour éviter les confusions avec l'enthalpie massique h .

Relations de Clapeyron pour (T, V)

On part de :

$$dU = C_V dT + (\ell - p) dV \quad \text{et} \quad dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV$$

et on écrit que U et S sont des fonctions d'état, à l'aide de la condition de Schwartz (A.4). On en déduit :

$$\text{pour } U \implies \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial(\ell - p)}{\partial T} \right)_V \quad \text{soit} \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (5.47)$$

et

$$\text{pour } S \implies \left(\frac{\partial(C_V/T)}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial(\ell/T)}{\partial T} \right)_V \quad \text{soit} \quad \frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \ell}{\partial T} \right)_V - \frac{\ell}{T^2} \quad (5.48)$$

En comparant les deux équations de droite de (5.47) et (5.48), on obtient immédiatement la *1^{ère} relation de Clapeyron* :

$$\ell = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \text{ou encore} \quad \ell = T \beta p \quad (5.49)$$

en utilisant la définition (1.2) du coefficient de dilatation isochore. En partant de (5.47) et substituant (5.49), on voit immédiatement que :

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \right] \right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

soit finalement :

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \quad (5.50)$$

L'équation d'état $p(V, T)$ suffit donc pour déterminer ℓ (parfois appelé *1^{er} coefficient de Clapeyron*) et la dépendance de C_V avec le volume. D'après (5.43) et (5.45), on peut alors accéder expérimentalement aux fonctions d'état U et S .

Relations de Clapeyron pour (T, p)

De la même manière, en partant de :

$$dH = C_p dT + (k + V) dp \quad \text{et} \quad dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{k}{T} dp$$

on obtient immédiatement la *2^{ème} relation de Clapeyron* :

$$k = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{ou encore} \quad k = -T \alpha V \quad (5.51)$$

en utilisant la définition (1.1) du coefficient de dilatation isobare. La relation similaire à (5.50) s'écrit :

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \quad (5.52)$$

L'équation d'état $V(p, T)$ suffit donc pour déterminer k (parfois appelé *2^{ème} coefficient de Clapeyron*) et la dépendance de C_p avec la pression. D'après (5.44) et (5.46), on peut alors accéder expérimentalement aux fonctions d'état H et S .

5.4.3 Relation de Mayer

En utilisant $C_p dT + k dp = C_V dT + \ell dV$ et en se plaçant à volume constant ($dV = 0$), on obtient :

$$C_p - C_V = -k \frac{dp}{dT}$$

où le taux d'accroissement dp/dT évalué à V constant peut être identifié avec $(\partial p/\partial T)_V$. En remplaçant ensuite k par son expression (5.51) on obtient la *relation de Mayer* :

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (5.53)$$

Cette relation montre que la connaissance de C_p et de C_V est redondante. La connaissance d'une seule capacité thermique et de l'équation d'état suffit à déterminer l'autre capacité. On a de manière générale d'après (A.2) la relation :

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

entre les différentielles de p , V et T . On en déduit que :

$$C_p - C_V = -T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 > 0 \quad (5.54)$$

puisque⁶ pour tous les corps connus $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0$. On retiendra que la capacité calorifique à pression constante est toujours supérieure à la capacité calorifique à volume constant.

5.4.4 Formule de Reech

Les expressions (1.3) et (4.4) donnent respectivement les coefficients thermoélastiques χ_T et χ_S en fonction de $(\partial V/\partial p)_T$ et $(\partial V/\partial p)_S$.

Pour calculer $(\partial V/\partial p)_T$, on exprime la chaleur reçue lors d'une transformation réversible de deux façons différentes :

$$\delta Q_{rev} = C_V dT + \ell dV = C_p dT + k dp$$

d'où à T constant ($dT = 0$), on a :

$$\frac{dV}{dp} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{k}{\ell} \quad (5.55)$$

Pour calculer $(\partial V/\partial p)_S$, on utilise le fait que δQ_{rev} est nul pour une transformation adiabatique réversible :

$$C_V dT + \ell dV = 0 \quad \text{et} \quad C_p dT + k dp = 0$$

En éliminant dT entre ces deux équations, on obtient :

$$dT = -\frac{\ell}{C_V} dV = -\frac{k}{C_p} dp \quad \text{soit} \quad \frac{dV}{dp} = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = \frac{k}{\gamma \ell} \quad (5.56)$$

dont on déduit la *formule de Reech* d'après (5.55) et (5.56), valable pour toute substance homogène et isotrope :

$$\frac{\chi_T}{\chi_S} = \gamma \quad (5.57)$$

6. On reverra cela plus en détails au § 6.2.4.

5.4.5 Cas du gaz parfait

Pour un gaz parfait, on obtient immédiatement l'expression des coefficients de Clapeyron :

$$\ell = p \quad k = -V \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (5.58)$$

et de la relation de Mayer :

$$C_p - C_V = nR \quad (5.59)$$

déjà vue au § 3.2.3. Les capacités thermiques d'un gaz parfait ne dépendent que de sa température. Les différentielles (5.41), (5.42), (5.45) et (5.46) se simplifient alors et on obtient :

$$dU = C_V dT \quad \text{et} \quad dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (5.60)$$

$$dH = C_p dT \quad \text{et} \quad dS = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p} \quad (5.61)$$

Si on néglige la dépendance des capacités thermiques avec la température, on obtient simplement :

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad \Delta H = C_p \Delta T \quad (5.62)$$

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right) + nR \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right) = C_p \ln \left(\frac{T_F}{T_I} \right) - nR \ln \left(\frac{p_F}{p_I} \right) \quad (5.63)$$

5.4.6 Relations faisant intervenir les coefficients thermoélastiques

On a vu aux § 1.2.3 et § 4.2.1 la définition des quatre coefficients thermoélastiques α , β , χ_T et χ_S . On peut facilement montrer plusieurs relations entre ces coefficients et les coefficients calorimétriques. On a par exemple⁷ :

$$\ell = p\beta T = T \frac{\alpha}{\chi_T} \quad \text{et} \quad k = -V\alpha T \quad (5.64)$$

A l'aide de la relation de Mayer, on obtient également :

$$C_p - C_V = pVT\alpha\beta = \frac{\alpha^2 VT}{\chi_T} \quad (5.65)$$

Les capacités calorifiques C_V et C_p s'écrivent respectivement :

$$C_V = \frac{\alpha^2 TV}{(\gamma - 1)\chi_T} \quad \text{et} \quad C_p = \gamma C_V = \frac{\gamma \alpha^2 TV}{(\gamma - 1)\chi_T} \quad (5.66)$$

Toutes ces relations montrent finalement qu'il suffit de connaître quelques coefficients thermoélastiques ou calorimétriques pour déterminer tous les autres.

7. Ces relations ne sont évidemment pas à retenir. On saura les retrouver si nécessaire.

5.5 Homogénéité des équations fondamentales

5.5.1 Variation de l'enthalpie libre avec la pression

A température constante, on a pour une transformation isotherme d'un gaz parfait $dG = n R T dp/p$, soit en intégrant entre deux états (1) et (2) :

$$\Delta G = n R T \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)$$

Remarque : En chimie, on introduit la notion d'*énergie libre standard* G^0 , définie comme étant l'énergie libre de Gibbs d'une mole de gaz à la pression atmosphérique. On écrit alors souvent :

$$G = G^0 + R T \ln(p)$$

Attention, cette notation est peut-être abusive. La pression p doit y être exprimée en atmosphère.

Exercice 5.7 : Calculs de G dans quelques cas particuliers

L'énergie libre standard G^0 de l'azote est prise nulle par définition à 298 K. Quelle est l'énergie libre standard de l'azote à la même température et à 0,2 et 10 atmosphères ?

5.5.2 Relations de Helmholtz

On suppose tout d'abord dans ce paragraphe que le système n'échange pas de travail avec le milieu extérieur autre que celui des forces de pression. En utilisant (5.5), la connaissance de l'énergie libre F permet d'exprimer l'énergie interne $U = F + T S$ par la *1^{ère} relation de Helmholtz* :

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (5.67)$$

Ce résultat peut être formulé de manière plus compacte en remarquant que :

$$\left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_V = -\frac{F}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -\frac{F}{T^2} - \frac{S}{T} = -\frac{F+TS}{T^2} = -\frac{U}{T^2}$$

d'où :

$$U = -T^2 \left(\frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_V \quad (5.68)$$

qui est parfois appelée *1^{ère} relation de Gibbs - Helmholtz*. Entre deux états d'équilibre à la même température T , on peut écrire que :

$$\Delta U = \Delta F - T \left(\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T} \right)_V \quad (5.69)$$

où $(\partial(\Delta F)/\partial T)_V$ signifie $\frac{d}{dT}[F(T, \text{valeur finale de } V) - F(T, \text{valeur initiale de } V)]$, T étant le seul paramètre variable.

De manière similaire, en utilisant (5.6), la connaissance de l'enthalpie libre G permet d'exprimer l'enthalpie $H = G + TS$ par la *2^{ème relation de Helmholtz}* :

$$H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (5.70)$$

Ce résultat peut être formulé de manière plus compacte en remarquant que :

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = - \frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = - \frac{G}{T^2} - \frac{S}{T} = - \frac{G + TS}{T^2} = - \frac{H}{T^2}$$

d'où :

$$H = -T^2 \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p \quad (5.71)$$

qui est parfois appelée *2^{ème relation de Gibbs - Helmholtz}*. Entre deux états d'équilibre à la même température T , on peut écrire que :

$$\Delta H = \Delta G - T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p \quad (5.72)$$

où $(\partial(\Delta G)/\partial T)_p$ a la même signification que $(\partial\Delta F/\partial T)_V$ ci-dessus.

Remarque : Si le système échange avec le milieu extérieur du travail autre que celui des forces de pression, toutes les dérivées partielles prises ci-dessus à V ou p constant devront être prises en supposant également constantes les autres variables extensives produisant du travail.

5.5.3 Relations de Maxwell

Pour un fluide soumis aux seules forces de pression sans modification du nombre de moles, on peut déduire à l'aide du théorème de Schwartz (A.4) quatre relations des formes différentielles de U , H , F et G , dites *relations de Maxwell*, dues au fait que ces fonctions sont des fonctions d'état :

- à partir de $dU = T dS - p dV$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (5.73)$$

Cette relation est parfois appelée *relation de Maxwell relative à l'énergie interne*.

- à partir de $dH = T dS + V dp$:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (5.74)$$

Cette relation est parfois appelée *relation de Maxwell relative à l'enthalpie*.

- à partir de $dF = -S dT - p dV$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (5.75)$$

Cette relation est parfois appelée *relation de Maxwell relative à l'énergie libre*.

- à partir de $dG = -S dT + V dp$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (5.76)$$

Cette relation est parfois appelée *relation de Maxwell relative à l'enthalpie libre*.

On peut également démontrer ces relations à l'aide des jacobiens (§ B.3.3).

5.5.4 Fonctions thermodynamiques généralisées

Si le travail échangé par le système avec le milieu extérieur n'est pas uniquement dû aux forces de pression, l'identité thermodynamique permet d'exprimer dU en fonction du travail $Y_i dX_i$ fourni au système par la grandeur intensive Y_i lorsque la grandeur extensive conjuguée X_i varie de dX_i (4.18). Les formes différentielles (5.1) et (5.2) sont dans ce cas remplacées par :

$$dU = T dS - p dV + \sum_i Y_i dX_i \quad dF = -S dT - p dV + \sum_i Y_i dX_i \quad (5.77)$$

$$dH = T dS + V dp + \sum_i Y_i dX_i \quad dG = -S dT + V dp + \sum_i Y_i dX_i \quad (5.78)$$

et les dérivées partielles des relations (5.3) à (5.6) sont à prendre à X_i constant. En traduisant à l'aide du théorème de Schwarz (§ A.1.3) le fait que U, F, G et H sont des fonctions d'état, on peut obtenir des relations de la même façon qu'au paragraphe précédent. Par exemple, on obtiendrait pour l'énergie interne U , en plus de (5.73), les deux équations de Maxwell suivantes :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X_i} \right)_{V, X_j \neq i, S} = \left(\frac{\partial Y_i}{\partial S} \right)_{V, X_j \neq i, X_i} \quad \text{et} \quad - \left(\frac{\partial p}{\partial X_i} \right)_{S, X_j \neq i, V} = \left(\frac{\partial Y_i}{\partial V} \right)_{S, X_j \neq i, X_i}$$

5.5.5 Equation d'Euler

L'énergie interne U est une fonction homogène de degré un des variables S, V et N_i . En lui appliquant le théorème d'Euler (A.7), on en déduit que :

$$U = S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \dots, N_i, \dots} + V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \dots, N_i, \dots} + \dots + N_i \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, \dots, N_j \neq i, \dots} + \dots \quad (5.79)$$

Comme $dU = T dS - p dV + \sum_i \mu_i dN_i$, on déduit de (5.79) que :

$$U = TS - pV + \sum_i N_i \mu_i \quad \text{ou encore} \quad G = \sum_i N_i \mu_i \quad (5.80)$$

Cette relation est connue sous le nom d'*équation d'Euler*⁸.

5.5.6 Equation de Gibbs - Duhem

En différentiant (5.80) et en utilisant l'expression de dU donnée par (5.29), on obtient :

$$\sum_i N_i d\mu_i = -S dT + V dp \quad (5.81)$$

Cette relation est connue sous le nom d'*équation de Gibbs - Duhem*⁹. On en déduit en particulier une relation de fermeture très importante à température et pression constantes :

$$\sum_i N_i d\mu_i = 0 \quad (5.82)$$

8. En utilisant l'équation fondamentale à l'entropie, on pourrait montrer de manière analogue que :

$$S = \frac{1}{T} U + \frac{p}{T} V - \sum_i \frac{\mu_i}{T} N_i$$

9. En utilisant l'équation fondamentale à l'entropie comme au paragraphe précédent, on pourrait de même montrer que :

$$\sum_i N_i d\left(\frac{\mu_i}{T}\right) = U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{p}{T}\right)$$

Conséquences de la relation de Gibbs - Duhem

L'équation de Gibbs - Duhem a deux conséquences importantes :

- Les fonctions p , T et μ_i ne sont pas indépendantes. Par exemple, pour un système à un seul composant, le potentiel chimique μ est imposé dès que p et T sont fixés.
- La valeur de μ donnée par (5.81) n'est connue qu'à une constante près. On retrouve bien ce qui a été déjà vu au § 5.3.2.

En outre, pour un corps pur à un seul constituant, l'équation de Gibbs-Duhem (5.81) s'écrit simplement :

$$N d\mu = -S dT + V dp \quad \text{d'où} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \frac{V}{N} \quad (5.83)$$

Application au cas du gaz parfait

Pour un gaz parfait pour lequel $V/N = k_B T/p$, (5.83) permet d'écrire :

$$\mu = k_B T \ln(p) + \psi(T) \quad (5.84)$$

où ψ est une fonction ne pouvant être précisée que si on connaît l'entropie S .

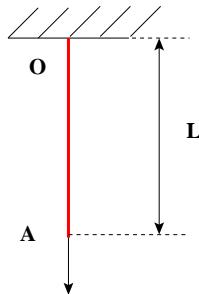
Application au cas d'un liquide incompressible

Dans le cas d'un liquide incompressible, (5.83) permet d'écrire cette fois :

$$\mu = \frac{pV}{N} + \psi(T) \quad (5.85)$$

où ψ est une fonction ne pouvant être précisée que si on connaît l'entropie S .

Exercice 5.8 : Etude thermodynamique d'un fil



On considère un fil soumis à l'action unique d'une force de traction f . On utilise les variables intensives température T et force f pour décrire le système.

On peut définir deux coefficients calorimétriques :

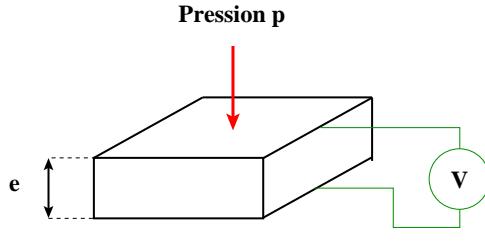
$$C_f = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_f \quad \text{et} \quad k = T \left(\frac{\partial S}{\partial f} \right)_T$$

où C_f est parfois appelé *capacité calorifique à force constante*.

1. Ecrire les bilans énergétiques et entropiques
2. Quel est le potentiel thermodynamique le mieux adapté au système ?
3. Décrire le comportement par rapport à un échauffement :
 - (a) d'un fil métallique sachant qu'en l'étirant, on détruit son arrangement cristallin.
 - (b) d'un fil de caoutchouc, sachant qu'en l'étirant, on ordonne les molécules organiques qui le composent

Exercice 5.9 : Etude d'un cristal piezoélectrique

On considère une lame parallélépipédique de quartz d'épaisseur e . Les deux faces en regard, de surface s , sont métallisées et forment des électrodes. On exerce une pression uniforme $p = F/s$ sur une armature. La force est comptée positivement si elle conduit à une compression. On admet que la déformation résultant de la force exercée se réduit à une variation d'épaisseur de la lame.



On peut appliquer ou faire apparaître une différence de potentiel ϕ entre les deux faces de la lame. L'expérience montre, que dans les domaines d'études où la réversibilité est préservée, le *coefficent piezoélectrique isentropique à effort constant K* garde une valeur constante :

$$K = \left(\frac{\partial e}{\partial \phi} \right)_{p, S} = 2.0 \cdot 10^{-12} \text{ V}^{-1}\text{m}$$

1. Effectuer les bilans énergétique et entropique. De combien de variables indépendantes le système dépend-il ?
2. Quel est le potentiel thermodynamique le mieux adapté au système ?
3. Montrer que pour une différence de potentiel constante, un effort p appliqué de manière isentropique fait apparaître une charge Δq entre les armatures

5.6 Théorie classique de la stabilité thermodynamique

On se propose d'étudier la stabilité de l'équilibre thermodynamique, c'est à dire des équilibres thermique, mécanique et chimique¹⁰. Cette théorie est principalement due à **Helmholtz**, **Gibbs** et **Duhem**. On ne considérera que les systèmes isolés pour lesquels l'énergie interne U , le volume V et le nombre de constituants N sont maintenus constants.

Pour un système isolé, l'entropie croît jusqu'à sa valeur maximale d'équilibre S_{eq} . L'effet d'une fluctuation ne peut donc être qu'une diminution d'entropie. En réponse à cette fluctuation, des processus irréversibles ramènent alors le système vers son état d'équilibre. Réciproquement, si les fluctuations s'amplifient, c'est que le système n'est pas dans un état d'équilibre car l'état d'équilibre est stable par rapport aux perturbations. En exprimant l'entropie S en fonction de V et T , on peut écrire :

$$S = S_{eq} + \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S + \dots \quad (5.86)$$

où δS correspond aux termes du 1^{er} ordre en δV et δT , $\delta^2 S$ correspond aux termes du 2^{ème} ordre associés à $(\delta V)^2$ et $(\delta T)^2$, etc ... Comme l'entropie à l'équilibre est maximale, on a :

$$\delta S = 0 \quad \text{et} \quad \delta^2 S < 0 \quad (5.87)$$

Les fluctuations d'entropie ne sont au mieux que du 2^{ème} ordre. Plus précisément, on peut distinguer trois cas différents :

10. Ce paragraphe est principalement basé sur [32, page 201 et suivantes], où l'on trouvera un exposé beaucoup plus complet sur la stabilité thermodynamique en général.

1. Si pour toutes les variations envisageables des diverses variables, on a $\delta^2 S < 0$, $\delta^3 S < 0$, $\delta^4 S < 0$, etc ... alors l'équilibre sera stable
2. Si pour certaines variations envisageables, on a $\delta^2 S > 0$ ou $\delta^3 S > 0$, etc ... de telle sorte que dans ce cas, la condition $\Delta S < 0$ soit violée, alors l'équilibre sera metastable
3. Si certaines perturbations satisfont à $\delta^2 S > 0$, alors l'équilibre sera instable

Dans toute la suite de ce paragraphe, on ne considérera que le cas de l'équilibre donné par la condition (5.87), c'est à dire qu'on ne distinguera pas entre les équilibres stables et metastables.

5.6.1 Stabilité de l'équilibre thermique

On considère un système isolé où un flux d'énergie δU conduit à une fluctuation δT de température entre deux sous-systèmes (1) et (2) du système total, en supposant $V_1 \ll V_2$ (figure 5.1). L'entropie totale du système vaut :

$$S = S_1 + S_2$$

où S_1 est une fonction de U_1 , V_1 et N_1 , et S_2 une fonction de U_2 , V_2 et N_2 . La variation d'entropie ΔS due au flux d'énergie δU correspond au développement de S en série de Taylor autour de sa valeur d'équilibre :

$$\Delta S = S - S_{eq} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \delta U_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \delta U_2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} (\delta U_1)^2 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2} (\delta U_2)^2 + \dots \quad (5.88)$$

où toutes les dérivées partielles sont évaluées à l'équilibre. Comme l'énergie totale du système reste constante, on a $\delta U_1 = -\delta U_2 = \delta U$. Dans le cas d'un système à N et V constant, la relation de définition de la température, analogue à (4.16), s'écrit :

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

On en déduit donc que (5.88) peut se mettre sous la forme :

$$\Delta S = \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \delta U + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial}{\partial U_1} \left(\frac{1}{T_1} \right) + \frac{\partial}{\partial U_2} \left(\frac{1}{T_2} \right) \right] (\delta U)^2 + \dots \quad (5.89)$$

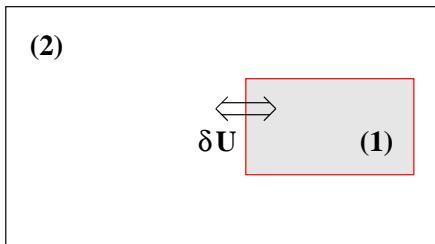


FIGURE 5.1 – Fluctuations thermiques entre deux sous-systèmes autour de l'équilibre thermique du système total à N et V constants

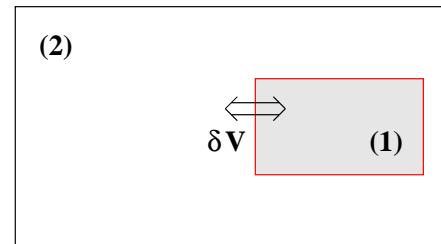


FIGURE 5.2 – Fluctuations de volume entre deux sous-systèmes autour de l'équilibre mécanique du système total à N et U constants

Suivant les notations de (5.86), on peut écrire :

$$\delta S = \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \delta U \quad \text{et} \quad \delta^2 S = \left[\frac{\partial}{\partial U_1} \left(\frac{1}{T_1} \right) + \frac{\partial}{\partial U_2} \left(\frac{1}{T_2} \right) \right] (\delta U)^2 < 0$$

A l'équilibre, $T_1 = T_2$ et on a bien $\delta S = 0$. De plus :

$$\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{1}{T} \right) = - \frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial U} = - \frac{1}{T^2} \frac{1}{C_V}$$

d'après la définition (3.10) de C_V qui entraîne également $\delta U_1 = C_{V_1} \delta T$ et $\delta U_2 = C_{V_2} \delta T$. On peut donc en déduire :

$$\delta^2 S = - \frac{1}{T^2} \left[\frac{1}{C_{V_1}} + \frac{1}{C_{V_2}} \right] (\delta U)^2 \quad \text{avec} \quad (\delta U)^2 = (C_{V_1})^2 (\delta T)^2$$

soit encore :

$$\delta^2 S = - \frac{C_{V_1} (\delta T)^2}{T^2} \left[1 + \frac{C_{V_1}}{C_{V_2}} \right] \approx - \frac{C_{V_1} (\delta T)^2}{T^2}$$

car $C_{V_1} \ll C_{V_2}$ puisque le sous-système (1) est petit devant le système total par hypothèse. On peut également supprimer l'indice 1 à C_{V_1} car le nombre de particules de la région 1 est arbitraire. On écrira donc finalement la condition de stabilité de l'équilibre thermique sous la forme :

$$\delta^2 S = - \frac{C_V (\delta T)^2}{T^2} < 0 \tag{5.90}$$

d'après (5.87). La stabilité de l'équilibre thermique impose donc que la capacité thermique à volume constant C_V soit positive : en "chauffant" un corps à volume constant, on augmente bien sa température.

5.6.2 Stabilité de l'équilibre mécanique

On considère désormais un système isolé séparé en deux sous-systèmes subissant chacun une petite variation de volume, notée respectivement δV_1 et δV_2 (figure 5.2). Puisque le volume total du système reste constant, on peut poser :

$$\delta V_1 = -\delta V_2 = \delta V$$

La relation de définition de la pression, analogue à (4.16), s'écrit :

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

En utilisant cette relation, on peut écrire de la même manière que pour (5.89) :

$$\Delta S = \left[\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right] \delta V + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial}{\partial V_1} \left(\frac{p_1}{T_1} \right) + \frac{\partial}{\partial V_2} \left(\frac{p_2}{T_2} \right) \right] (\delta V)^2 + \dots \tag{5.91}$$

d'où l'on déduit que :

$$\delta S = \left[\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right] \delta V \quad \text{et} \quad \delta^2 S = \left[\frac{\partial}{\partial V_1} \left(\frac{p_1}{T_1} \right) + \frac{\partial}{\partial V_2} \left(\frac{p_2}{T_2} \right) \right] (\delta V)^2 < 0$$

A l'équilibre, on a $p_1/T_1 = p_2/T_2$ donc $\delta S = 0$. On peut également écrire :

$$\delta^2 S = - \frac{1}{T \chi_T} \frac{(\delta V)^2}{V_1} \left[1 + \frac{V_1}{V_2} \right] \quad \text{avec} \quad \chi_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

où χ_T est le coefficient de compressibilité isotherme défini par (1.3). Puisque comme précédemment $V_2 \gg V_1$ et que le volume V_1 est arbitraire, on écrira finalement :

$$\delta^2 S = -\frac{1}{T \chi_T} \frac{(\delta V)^2}{V} < 0 \quad (5.92)$$

La stabilité de l'équilibre mécanique impose donc que le coefficient de compressibilité isotherme χ_T soit positif.

5.6.3 Stabilité de l'équilibre chimique

On considère désormais un système isolé séparé en deux sous-systèmes subissant chacun une petite variation de son nombre de constituants, notée respectivement δN_{1k} et δN_{2k} pour l'espèce k (figure 5.3). Comme le nombre total de moles du système reste constant, on peut poser :

$$\delta N_{1k} = -\delta N_{2k} = \delta N_k$$

L'équation (5.34) s'écrit :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N_k} \right)_{U,V} = -\frac{\mu_k}{T} \quad (5.93)$$

pour le composant k du système.

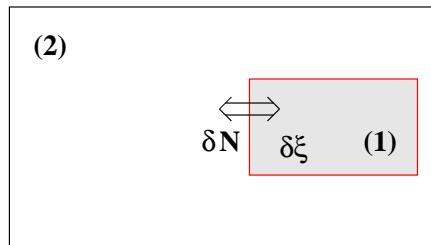


FIGURE 5.3 – Les fluctuations du nombre de moles entre deux sous-systèmes autour de l'équilibre chimique du système total à U et V constants sont dues aux réactions chimiques et aux phénomènes de transport

Stabilité chimique

En supposant que la paroi entre les deux sous-systèmes est imperméable, les fluctuations autour de l'équilibre chimique peuvent être considérées comme des fluctuations $\delta\xi$ de l'avancement de la réaction ξ (§ 5.3.1) autour de sa valeur d'équilibre. Pour un système à une seule réaction chimique, la variation d'entropie s'écrit alors :

$$\Delta S = \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{U,V} \delta\xi + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2} \right)_{U,V} (\delta\xi)^2$$

D'après (5.86), ceci s'écrit en identifiant les termes en δS et en δS^2 , tout en supposant T constant :

$$\delta S = \left(\frac{\mathcal{A}}{T} \right)_{eq} \delta\xi \quad \text{et} \quad \delta^2 S = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \xi} \right)_{eq} (\delta\xi)^2$$

Comme l'affinité \mathcal{A} s'annule à l'équilibre, on retrouve bien $\delta S = 0$. On déduit comme précédemment la condition de stabilité de l'équilibre chimique :

$$\delta^2 S = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \xi} \right)_{eq} (\delta\xi)^2 < 0 \quad \text{soit} \quad \left(\frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \xi} \right)_{eq} < 0 \quad (5.94)$$

On peut généraliser ceci pour un système où se déroulent plusieurs réactions chimiques :

$$\delta^2 S = \frac{1}{T} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mathcal{A}_i}{\partial \xi_j} \right)_{eq} \delta \xi_i \delta \xi_j < 0 \quad (5.95)$$

Stabilité par rapport à la diffusion

Les fluctuations autour de l'équilibre chimique peuvent également être dues à des échanges de matière entre les deux sous-systèmes (1) et (2). La variation d'entropie du système total s'écrira :

$$\Delta S = \sum_k \left(\frac{\partial S_1}{\partial N_{1k}} \delta N_{1k} + \frac{\partial S_2}{\partial N_{2k}} \delta N_{2k} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial N_{1i} \partial N_{1j}} \delta N_{1i} \delta N_{1j} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial N_{2i} \partial N_{2j}} \delta N_{2i} \delta N_{2j} \right)$$

En utilisant (5.93), on obtient finalement :

$$\delta S = \sum_k \left(\frac{\mu_{2k}}{T} - \frac{\mu_{1k}}{T} \right) \delta N_k \quad \text{et} \quad \delta^2 S = - \sum_{i,j} \left[\frac{\partial}{\partial N_j} \left(\frac{\mu_{1i}}{T} \right) + \frac{\partial}{\partial N_j} \left(\frac{\mu_{2i}}{T} \right) \right] \delta N_{1i} \delta N_{1j}$$

A l'équilibre, les potentiels chimiques des deux sous-systèmes sont égaux, donc le terme du 1^{er} ordre s'annule bien comme prévu. Comme par hypothèse, le sous-système (1) est beaucoup plus petit que le sous-système (2), la variation du potentiel chimique par rapport aux N_k du sous-système (2) sera négligeable devant la variation correspondante dans le sous-système (1) :

$$\frac{\partial}{\partial N_j} \left(\frac{\mu_{1i}}{T} \right) \gg \frac{\partial}{\partial N_j} \left(\frac{\mu_{2i}}{T} \right)$$

puisque le potentiel chimique dépend de la concentration. La condition de stabilité s'écrit donc :

$$\delta^2 S \simeq - \sum_{i,j} \left[\frac{\partial}{\partial N_j} \left(\frac{\mu_{1i}}{T} \right) \right] \delta N_{1i} \delta N_{1j} < 0$$

Comme précédemment, on peut supprimer toute référence au sous-système (1) dont la taille est arbitraire. La condition de stabilité par rapport à la diffusion s'écrit donc :

$$\delta^2 S = - \sum_{i,j} \left[\frac{\partial}{\partial N_j} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right] \delta N_i \delta N_j < 0 \quad (5.96)$$

En écrivant que $\delta N_k = \nu_k \delta \xi$, on retrouve la condition (5.95). Il en découle le résultat très important qu'un système qui est stable par rapport aux fluctuations de diffusion sera aussi stable par rapport aux réactions chimiques. Ce résultat est parfois connu sous le nom de *théorème de Duhem et Jouguet*.

5.6.4 Conséquences

La condition de stabilité de l'état d'équilibre par rapport aux fluctuations de température, de volume et des nombres de moles s'écrit en combinant (5.90), (5.92) et (5.96) :

$$\delta^2 S = - \frac{C_V (\delta T)^2}{T^2} - \frac{1}{T \chi_T} \frac{(\delta V)^2}{V} - \sum_{i,j} \left[\frac{\partial}{\partial N_j} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \right] \delta N_i \delta N_j < 0 \quad (5.97)$$

On peut tirer des § 5.6.1 et 5.6.2 plusieurs conséquences sur les coefficients calorimétriques :

- A l'aide de (5.65), on montre que $C_p - C_V > 0$ et surtout que :

$$C_p > C_V > 0$$

- On déduit également de (5.57) que $\chi_S > 0$
- On peut remarquer qu'aucune condition ne concerne le coefficient α de dilatation à pression constante. Expérimentalement, on observe généralement une augmentation de volume avec la température, mais il y a des exceptions : la plus notable est l'eau dont la densité présente un maximum à 4 °C (figure 5.4)

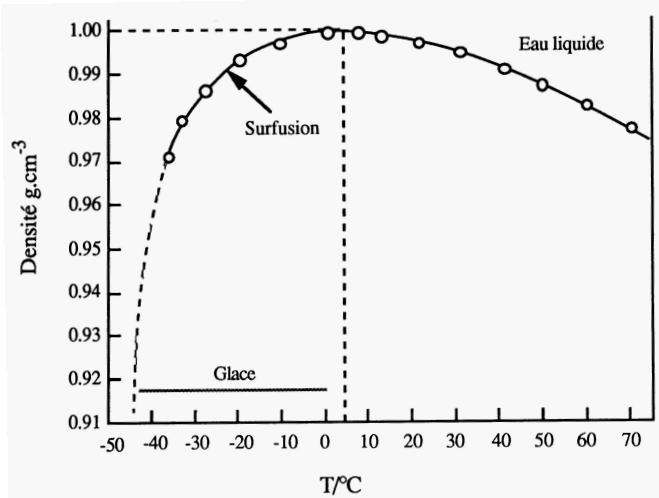


FIGURE 5.4 – Variation de la densité de l'eau en fonction de la température (figure extraite de [17, page 2])

On peut terminer cette étude en remarquant que le résultat (5.97) a été obtenu en considérant l'entropie S comme une fonction de U , V et N_k et en considérant un système où U , V et N restaient constants. Ce résultat est en fait bien plus général et pourrait également être obtenu en maintenant constant p et T , ou simplement p ou T . Les résultats obtenus ne s'expriment alors plus en terme d'énergie interne U , mais d'enthalpie H , d'énergie libre F ou d'énergie libre de Gibbs G . Dans tous les cas, la relation (5.97) reste valable.

5.7 Principe de Le Chatelier - Braun (*)

Ce principe, établi de manière intuitive par **Le Chatelier** en 1884 et démontré par **Braun** en 1887, stipule que :

Les conditions générales d'équilibre des systèmes thermodynamiques conduisent à ce qu'une action extérieure mettant le système hors équilibre fasse naître en son sein des transformations qui affaiblissent cette action extérieure

Il permet de prédire le sens dans lequel évoluera un système quelconque soumis à une action extérieure. Ce principe est parfois appelé *principe général de modération*.

Dans un système dont les paramètres x_1 et x_2 sont maintenus constants, on fait varier par une action extérieure X_1 le paramètre x_1 , dont il résultera une variation de x_2 et X_2 . Le principe de Le Chatelier - Braun s'exprime mathématiquement par¹¹ :

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1} \right)_{x_2} < \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1} \right)_{X_2} \quad (5.98)$$

11. On considère un système défini par les variables x_1 et x_2 . Si les forces généralisées qui s'exercent sur ce système sont X_1 et X_2 , la différentielle d'une fonction Y du système a pour expression :

$$dY = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 \quad \text{d'où} \quad \left(\frac{\partial X_1}{\partial x_2} \right)_{x_1} = \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1} \right)_{x_2}$$

La mesure de cette action extérieure sera $\partial x_1 / \partial X_1$. Pour une augmentation rapide de X_1 , on peut supposer qu'on évolue à X_2 constant, c'est à dire que l'action extérieure exercée sur le système peut s'écrire :

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1} \right)_{X_2}$$

Lorsque le système est revenu à l'état d'équilibre et que le paramètre x_2 a repris sa valeur initialement maintenue par le milieu extérieur, la variation de x_1 due à l'action extérieure sera :

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1} \right)_{x_2}$$

Le principe de Le Chatelier - Braun établit que dans son nouvel état d'équilibre, la variation du paramètre x_1 provoqué par l'action extérieure est telle que donnée par (5.98).

On peut appliquer ce principe de diverses façons :

- Si l'on apporte à un sous-système une quantité de chaleur retirée au sous-système complémentaire, la température du 1^{er} s'élève tandis que la température du 2^{ème} diminue. D'après le 2^{ème} principe, la chaleur peut alors repasser spontanément du système le plus chaud vers le système le plus froid, ce qui provoque un retour à l'état d'équilibre. Si les capacités thermiques étaient négatives, le déséquilibre amorcé par le transfert initial de chaleur irait en s'amplifiant
- Si l'on diminue le volume d'un sous-système à température constante (en augmentant donc le volume du sous-système complémentaire), la pression dans le 1^{er} sous-système s'élève tandis qu'elle diminue dans le 2^{ème}. La paroi qui les sépare retourne spontanément vers son état initial.

Si les compressibilités étaient négatives, le déséquilibre mécanique initial irait en s'amplifiant

La loi de Lenz (1883) en électromagnétisme (*le courant induit par une variation de flux magnétique circule dans un sens tel que par ses effets, il s'oppose à la variation du flux qui lui a donné naissance*) est le pendant de la loi de Le Chatelier - Braun en thermodynamique.

Remarque : Ce principe n'est toutefois pas applicable à tous les systèmes et à toutes les transformations extérieures : par exemple, il faut un certain degré de stabilité de l'état initial du système. Il n'est également pas applicable aux transformations qui font passer le système dans un état plus stable, aux explosions, ... On dit parfois que ce principe n'est applicable que dans le cas d'un *déplacement d'équilibre*, et qu'il ne s'applique pas dans le cas d'une *rupture d'équilibre*.

De plus, la transformation de Legendre $Y \rightarrow Y' = Y - X_1 x_1 - X_2 x_2$ permet d'écrire que :

$$dY' = -x_1 dX_1 - x_2 dX_2 \quad \text{d'où} \quad \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2} \right)_{X_1} = \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_1} \right)_{X_2}$$

En utilisant les propriétés de Jacobiens vues au § A.5, on peut écrire :

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1} \right)_{x_2} = \frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(X_1, x_2)} = \frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(X_1, X_2)} \frac{\partial(X_1, X_2)}{\partial(X_1, x_2)} = \frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(X_1, X_2)} \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2} \right)_{X_1}$$

Mais suivant la définition, on a :

$$\begin{aligned} \frac{\partial(x_1, x_2)}{\partial(X_1, X_2)} &= \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1} \right)_{x_2} & \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2} \right)_{X_1} \\ \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_1} \right)_{x_2} & \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2} \right)_{X_2} \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1} \right)_{x_2} \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2} \right)_{X_1} - \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2} \right)_{X_1} \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_1} \right)_{x_2} \\ &= \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1} \right)_{x_2} \left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2} \right)_{X_1} - \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2} \right)_{X_1}^2 \end{aligned}$$

Cette dernière relation permet d'écrire :

$$\left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1} \right)_{x_2} = \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_1} \right)_{X_2} - \left(\frac{\partial x_1}{\partial X_2} \right)_{X_1}^2 \left(\frac{\partial X_2}{\partial x_2} \right)_{X_1}$$

Comme d'après les conditions de stabilité, on a $\left(\frac{\partial x_2}{\partial X_2} \right)_{X_1} > 0$, on en déduit (5.98).

Chapitre 6

Description des fluides réels

Sommaire

6.1	Isothermes d'un fluide réel	116
6.2	Modèle de van der Waals	120
6.3	Autres équations de gaz réels	127
6.4	Détentes d'un gaz	128

Dans le cas d'un gaz parfait, la pression se réduit à la pression cinétique et les forces entre les molécules sont négligées. La loi des gaz parfaits ne s'applique aux fluides réels que de manière asymptotique, dans le domaine des grandes dilutions.

6.1 Isothermes d'un fluide réel

6.1.1 Représentation de Clapeyron

La *représentation de Clapeyron* (§ 1.4.2) permet de distinguer plusieurs comportements d'un gaz réel selon la valeur de sa température T (figure 6.1) :

1. Si la température est supérieure à une température critique T_c , la pression du gaz croît sans singularité. La courbe s'écarte toutefois de la loi de Boyle-Mariotte (2.12) sauf aux grandes valeurs de V où l'on retrouve le comportement d'un gaz parfait
2. Si la température est inférieure à T_c , on observe le phénomène de *liquéfaction* : en dessous d'une valeur V_g du volume, le gaz se liquéfie. La proportion de liquide augmente à mesure que le volume se rapproche d'une valeur V_ℓ , en dessous de laquelle il n'y a plus que du liquide. La pression demeure constante de V_g à V_ℓ sur le *palier de liquéfaction*
3. La *température critique* T_c constitue un cas limite. Cette isotherme présente sur le diagramme de Clapeyron un point d'inflexion à tangente horizontale : le *point critique*. Les coordonnées (V_c, p_c) de ce point sont le *volume* et la *pression critiques*

Quand on fait varier la température, les extrémités du palier de liquéfaction décrivent la *courbe de saturation* (figure 6.1) qui délimite le *domaine de coexistence*, les points à l'intérieur de cette courbe représentant les états où coexistent le liquide et le gaz. Toute la partie extérieure à cette courbe est occupée par un état dit *fluide*.

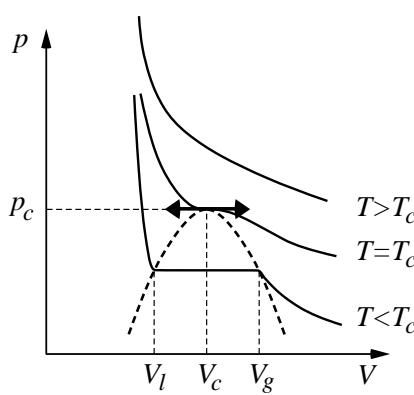


FIGURE 6.1 – Réseau d'isothermes du diagramme de Clapeyron pour un fluide réel. En pointillé, la courbe de saturation

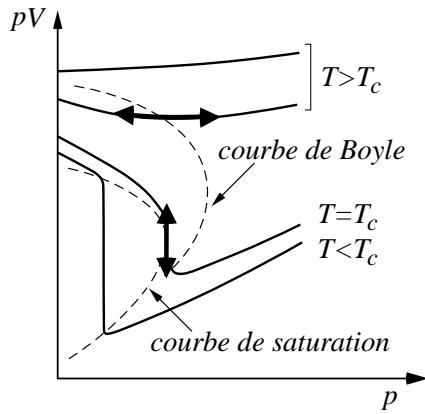


FIGURE 6.2 – Réseau d'isothermes du diagramme d'Amagat pour un fluide réel. En pointillés, la courbe de saturation et la courbe de Boyle

La valeur de T_c dépend du gaz considéré. Par exemple, on a $T_c = 152^\circ\text{C}$ pour le butane. Il est donc possible de liquéfier du butane à température ambiante en le comprimant : le butane en bouteille est liquide. Par contre, $T_c = -147^\circ\text{C}$ pour l'azote. Les bouteilles d'azote comprimé contiennent donc du gaz.

6.1.2 Représentation d'Amagat

La *représentation d'Amagat* (§ 1.4.2) met particulièrement bien en évidence les écarts à la loi des gaz parfaits pour lesquels les isothermes doivent être des droites horizontales (figure 6.2). Quand la pression tend vers zéro, le gaz tend vers l'état parfait et l'ordonnée pV à l'origine est proportionnelle à la température absolue T du fluide. On peut distinguer plusieurs zones par leur température :

- à très haute température, pV est une fonction monotone croissante de p : le fluide est moins compressible qu'un gaz parfait
- à des températures plus basses, pV est une fonction de p qui présente un minimum. Au voisinage de ce minimum, pV varie peu et le fluide se comporte comme un gaz parfait. Cette valeur minimale de pV (à T constant) est inférieure à nRT . Le lieu des minima de pV est une courbe d'allure parabolique, appelée *courbe de Boyle* (figure 6.2)
- à la température critique T_c , et uniquement à cette température, l'isotherme présente un point d'inflexion à tangente verticale
- aux températures inférieures à T_c , les isothermes comprennent un palier de liquéfaction vertical. L'ensemble des extrémités de ces paliers forme la *courbe de saturation*

6.1.3 Diagramme de compressibilité - Principe des états correspondants

Pour un gaz, on appelle *facteur de compressibilité* le nombre Z sans dimension défini par :

$$Z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT} \quad (6.1)$$

où $V_m = V/n$ représente le *volume molaire*. On a évidemment $Z = 1$ pour un gaz parfait.

On peut définir pour tout fluide la *pression réduite* p_r , le *volume réduit* V_r et la *température réduite*

T_r respectivement par :

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad V_r = \frac{V}{V_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad (6.2)$$

Deux fluides ayant les mêmes coordonnées réduites (p_r , V_r , T_r) sont dits dans des états correspondants.

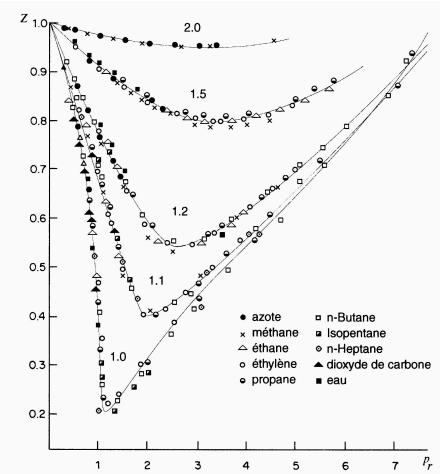


FIGURE 6.3 – Facteur de compressibilité réduite Z_r de divers fluides en fonction de la pression réduite p_r pour plusieurs valeurs de la température réduite T_r (figure extraite de [32])

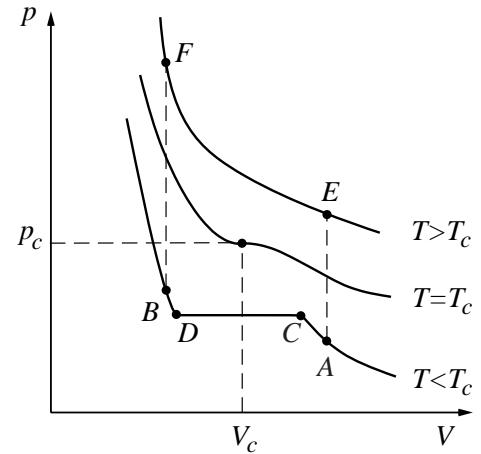


FIGURE 6.4 – Passage continu de A à B de l'état gazeux à l'état liquide illustré dans le diagramme de Clapeyron (voir texte)

Expérimentalement, on a observé que pour de nombreux gaz, le facteur de compressibilité réduite Z_r (p_r , T_r) est indépendant de la nature du gaz (voir le *diagramme de compressibilité* sur la figure 6.3). C'est ce que l'on appelle le *principe des états correspondants*¹. Le diagramme de compressibilité est utile pour calculer rapidement les propriétés approchées des gaz réels. Par exemple, on peut l'utiliser pour calculer le volume massique v du dioxyde de carbone CO_2 à $T = 37^\circ\text{C}$ sous 55 atm. Pour ce gaz, on a $p_c = 72,9$ atm et $T_c = 304,2$ K. On en déduit $T_r = 1,02$ et $p_r = 0,755$. Le diagramme de compressibilité donne $Z \approx 0,7$ d'où l'on tire :

$$v = \frac{V}{m} = \frac{ZRT}{pM} = \frac{0,7 \times 8,31 \times 310}{55 \cdot 10^5 \times 44 \cdot 10^{-3}} = 7,45 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$$

d'où une correction de 30% par rapport au modèle du gaz parfait avec lequel on aurait eu $v = RT/pM = 10,64 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$. Une bonne utilisation des courbes de la figure 6.3 conduit à des erreurs pouvant être inférieures à 5%.

6.1.4 Continuité entre l'état liquide et l'état gazeux

Comme on le verra au chapitre 7, la structure du réseau des isothermes permet un passage continu entre l'état gazeux et l'état liquide. On considère les deux états A et B de la figure 6.4. On peut passer de A (état gazeux) à B (état liquide) de deux façons différentes :

1. La base théorique de ce principe utilise des potentiels d'interaction de paires pouvant se mettre sous la forme $\phi(r) = a f(b/r)$ où a et b sont deux constantes. La théorie des états correspondants démontre que les corps dont le potentiel de paires peut se mettre sous cette forme ont des équations d'état analogues et peuvent être représentées de manière universelle par la même équation réduite. Le potentiel de Lennard-Jones (2.25) rentre dans cette classe de potentiels de paires.

- en suivant l'isotherme $ACDB$, c'est à dire en comprimant à température constante. Le palier de liquéfaction CD représente un processus discontinu. Les états du palier sont des états à deux phases où coexistent le liquide et le gaz
- en suivant le chemin $AEFB$ qui contourne le point critique. On va de A à E en chauffant à volume constant, de E à F en comprimant à température constante et de F à B en refroidissant à volume constant. Sur chacune de ces étapes, le fluide est parfaitement resté homogène. On se retrouve en B sans qu'aucune propriété du fluide n'ait subit de discontinuité

Cette possibilité de passage continu de l'état gazeux à l'état liquide rend les termes *gaz* et *liquide* assez imprécis. C'est pour cela que l'on parle de *fluide*.

6.1.5 Exemples de gaz réel

La courbe obtenue lors de la compression isotherme d'un gaz réel (par exemple figure 6.5) s'écarte du modèle du gaz parfait. La pression du gaz réel est toujours inférieure à celle du gaz parfait et l'écart avec le modèle du gaz parfait augmente avec la pression. Pour les grandes dilutions, l'écart devient négligeable et le modèle du gaz parfait représente bien la réalité expérimentale². Ceci est également visible sur la figure 6.6 représentant le diagramme d'Amagat du CO₂. De manière générale, le comportement d'un gaz s'écarte d'autant plus de celui d'un gaz parfait que sa température diminue et que sa pression augmente.

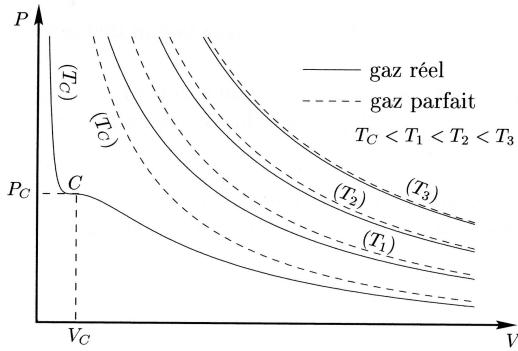


FIGURE 6.5 – Isothermes typiques d'un gaz parfait et d'un gaz réel (figure extraite de [37, page 72])

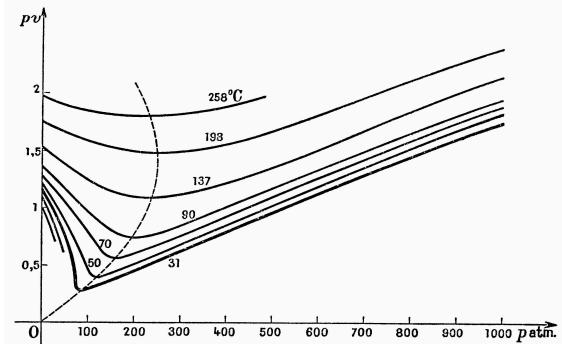


FIGURE 6.6 – Diagramme d'Amagat du dioxyde de carbone CO₂ (d'après les travaux originaux d'Amagat). L'unité choisie pour pV est la valeur limite obtenue à 0 °C pour une pression nulle. La courbe de Boyle est représentée en pointillés

Ces variations du comportement des gaz par rapport au modèle des gaz parfaits se traduisent par des variations des capacités calorifiques et du coefficient γ des gaz par rapport à leur valeur calculée dans le cadre de ce modèle. La table 6.1 donne des exemples d'écart mesurés.

2. On pourrait également citer le cas de l'azote N₂ pour lequel l'écart entre pV et nRT est voisin de 0.5% pour $p \approx 1$ atm, et vaut environ 100% pour $p \approx 1000$ atm.

	T = 92 K	T = 292 K
Azote N₂	1,419 (+ 1,4%)	1,398 (- 0,14 %)
Oxygène O₂	1,404 (+ 0,3 %)	1,398 (- 0,14 %)

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

Un autre exemple de gaz réel est donné sur la figure 6.7 où sont représentées les isothermes de l'hexafluorure de soufre SF₆. Sa température critique relativement basse en fait un bon candidat pour une étude en salle de TP !

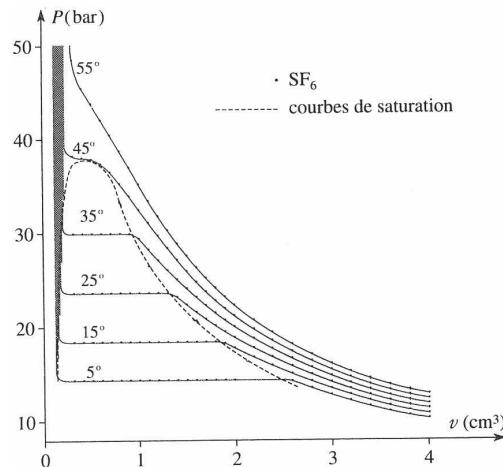


FIGURE 6.7 – Isothermes expérimentales de l'hexafluorure de soufre SF₆ pour lequel la température critique vaut $T_c = 40,5^\circ\text{C}$ et la pression critique $p_c \approx 37$ bars

Exercice 6.1 : Gaz suivant les deux lois de Joule

Montrer qu'un gaz qui suit les deux lois de Joule est un gaz parfait

6.2 Modèle de van der Waals

On peut essayer de corriger les limites du modèle des gaz parfaits décrites au § 2.4 et au § 6.1.5 en ajoutant à l'équation d'état deux termes correctifs dus à la dimension finie des molécules et à la pression moléculaire. La plus célèbre de ces corrections amène à l'équation de **van der Waals** décrite dans ce chapitre. Dans le cadre de ce modèle, les corrections par rapport à la loi des gaz parfaits sont :

- *dimension finie des molécules* : lorsque la pression devient très grande (ou de manière équivalente lorsque la température tend vers zéro), $pV = nRT$ fait tendre le volume vers zéro. On peut rendre compte de l'existence d'un volume incompressible minimal en remplaçant V par $V - nb$. La constante b , appelée *covolume molaire*, dépend du gaz et a la dimension d'un volume molaire. Elle traduit la partie inaccessible du volume réel V et les interactions répulsives à courte distance décrite au § 2.4.
- *pression moléculaire* : la pression globale p peut se décomposer en deux termes p_c et p_m correspondant respectivement à la pression cinétique $p_c = nRT/V$ et à un terme dû à la *pression moléculaire* p_m qui traduit les interactions entre molécules. La pression cinétique p_c reste donnée par la loi des gaz parfaits. La pression moléculaire p_m doit être proportionnelle au nombre de paires de molécules $N(N-1)/2 \approx N^2 = (n\mathcal{N}_A)^2$. Comme les interactions entre molécules sont attractives, la pression moléculaire doit être négative et diminuer la pression cinétique. On doit donc avoir $p_m \propto -n^2$.

6.2.1 Equation de van der Waals

En tenant compte à la fois des corrections de covolume et de pression moléculaire, **van der Waals** a proposé en 1873 l'équation d'état suivante relative à n moles :

$$\left(p + n^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad \text{soit} \quad \left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (6.3)$$

où a et b sont des constantes caractéristiques du fluide et $V_m = V/n$ le volume molaire. Le *covolume molaire* b correspond au volume d'une mole de sphères dures de rayon σ , soit $b = \mathcal{N}_A \times 4\pi\sigma^3/3$. La mesure de b permet donc d'extraire le rayon σ des molécules du gaz dans un modèle de sphères dures. La table 6.2 donne les valeurs des coefficients a , b et σ pour quelques gaz.

	a	b	σ
Hydrogène H₂	$2,48 \cdot 10^{-2}$	$2,66 \cdot 10^{-5}$	2,76
Hélium He	$3,44 \cdot 10^{-3}$	$2,37 \cdot 10^{-5}$	2,66
Azote N₂	$1,30 \cdot 10^{-1}$	$3,91 \cdot 10^{-5}$	3,14
Oxygène O₂	$1,38 \cdot 10^{-1}$	$3,18 \cdot 10^{-5}$	2,93

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

6.2.2 Energie interne

On peut réécrire l'équation d'état (6.3) d'un gaz de van der Waals sous la forme :

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \quad (6.4)$$

d'où :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0$$

D'après (5.49), on en déduit l'expression du 1^{er} coefficient de Clapeyron :

$$\ell = p + \frac{n^2 a}{V^2} \quad (6.5)$$

La relation (5.50) s'écrit ici :

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (6.6)$$

ce qui montre que C_V ne dépend que de la température. On supposera dans la suite de ce paragraphe que C_V reste constante. On déduit de (6.5) l'expression de l'énergie interne à l'aide de $dU = C_V dT + (\ell - p) dV$ qui s'écrit ici :

$$dU = C_V dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV \quad \text{soit encore} \quad U_{VdW} = U_{GP} - \frac{n^2 a}{V} \quad (6.7)$$

L'énergie interne d'un gaz de van der Waals comprend, en plus du terme d'énergie cinétique des molécules venant du gaz parfait, un terme correctif dû à l'énergie potentielle des forces d'attraction moléculaires, caractérisé par la constante a de l'équation d'état. A température constante, l'énergie décroît avec le volume. On peut interpréter ceci en notant que l'énergie interne est la somme de l'énergie cinétique d'agitation et de l'énergie potentielle d'interaction (dont on peut prendre l'origine à l'infini). Les forces d'interaction sont attractives donc l'énergie potentielle doit devenir de plus en plus négative lorsque la distance entre les molécules diminue³.

6.2.3 Entropie

Le 1^{er} coefficient de Clapeyron (6.5) permet d'obtenir l'expression de l'entropie à l'aide de (5.41) :

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{n R}{V - nb} dV \quad (6.8)$$

Si l'on suppose la capacité calorifique C_V constante, cette relation s'intègre pour donner :

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + n R \ln \left(\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} \right) \quad (6.9)$$

au cours d'une transformation allant d'un état (1) vers un état (2). L'entropie d'un gaz de van der Waals est la même que celle d'un gaz parfait, à condition de considérer le volume $V - nb$ réellement occupé par le gaz (4.24).

3. On peut réécrire la contribution des forces d'attraction moléculaires à l'énergie interne sous la forme :

$$-n^2 \frac{a}{V} = -\frac{N^2}{N_A^2} \frac{a}{V} = -N \frac{N}{V} \frac{a}{N_A^2} \quad \text{d'où} \quad e_p = -\frac{N}{V} \frac{a}{N_A^2}$$

en appelant e_p l'énergie potentielle moyenne d'interaction par molécule. D'après son expression, c'est une quantité intensive ce qui peut paraître surprenant car en doublant le nombre N de molécules, on pourrait s'attendre à voir e_p doubler puisqu'une molécule aurait des interactions avec deux fois plus de molécules.

En réalité, tout se passe comme si une molécule donnée n'interagissait qu'avec les seules molécules situées dans sa sphère d'influence de rayon ρ car l'énergie potentielle d'interaction décroît rapidement avec la distance intermoléculaire r (§ 2.4). Une molécule n'interagira donc qu'avec $N/V \times 4\pi\rho^3/3$ molécules, qui est intensif et indépendant de la taille totale du système. Il est donc logique que e_p soit intensive. On voit sur cet exemple que la notion de sphère d'influence est implicite dans la théorie de van der Waals.

6.2.4 Forme des isothermes

La figure 6.8 représente les isothermes de van der Waals calculées à partir de l'équation d'état (6.3) pour diverses températures. On observe trois comportements différents selon la température :

- $T > T_c$: la pression et le volume sont reliés par une loi monotone qui est qualitativement en accord avec les courbes expérimentales décrites sur la figure 6.1
- $T = T_c$: cette valeur de température correspond à la seule isotherme pour laquelle il n'y ait qu'un unique point d'inflexion à tangente horizontale
- $T < T_c$: les isothermes présentent un minimum E et un maximum C (figure 6.9) : il existe donc une région où le modèle fournit trois valeurs possibles pour le volume à une pression p donnée ($p(E) < p < p(C)$).

Les états stables de la transformation isotherme $A \rightarrow G$ sont AB pour la phase gazeuse et FG pour la phase liquide. Le trajet BDF correspond au palier de liquéfaction décrit au § 6.1.1. Comme on le verra au § 7.2, les transitions BC et FE sont des *retards aux transitions de phase* et correspondent à des états *métastables*. Les états situés sur EDC correspondent à un équilibre instable⁴.

On appelle *spinodale* la limite de stabilité du fluide. Elle correspond pour un fluide de van der Waals à la courbe décrite par les points E et C pour toutes les températures.

Le lieu des points B et F décrit la courbe d'équilibre liquide - vapeur est parfois appelé *binodale*

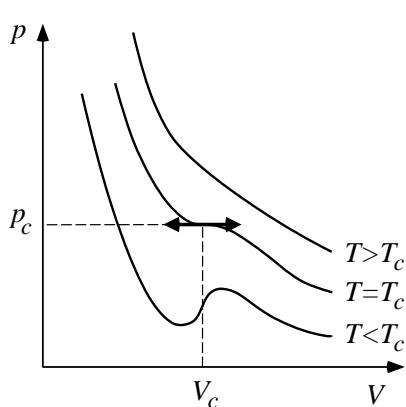


FIGURE 6.8 – Isothermes calculées à l'aide de l'équation de van der Waals

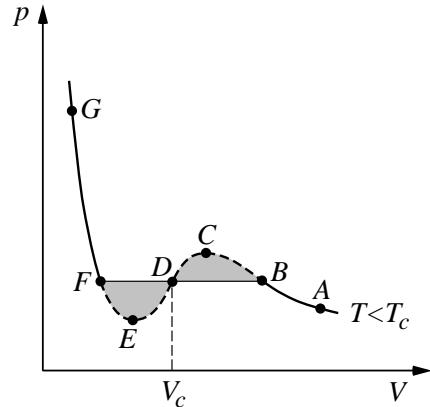


FIGURE 6.9 – Construction de Maxwell pour une isotherme calculée selon l'équation de van der Waals ($T < T_c$)

La figure 6.10 représente les isothermes de van der Waals en coordonnées d'Amagat.

6.2.5 Détermination de a et b à l'aide des coordonnées du point critique

Au point critique, l'isotherme subit une inflexion à tangente nulle, ce qui se traduit par :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = 0 \quad (6.10)$$

4. La condition de stabilité mécanique vue au § 5.6.2 indique que :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T > 0 \iff \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0$$

Les états correspondants à EDC ne sont donc pas associés à un minimum de l'énergie potentielle et ne sont donc pas des états stables !

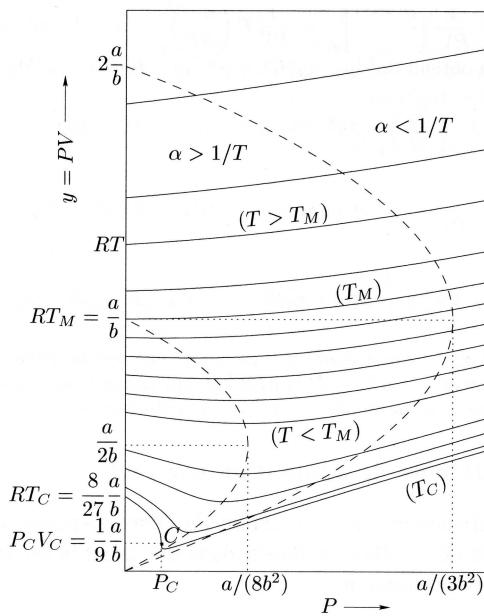


FIGURE 6.10 – Isothermes de van der Waals en coordonnées d’Amagat (figure extraite de [37, page 83])

On déduit de l’équation d’état (6.3) que :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = - \frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4}$$

On déduit donc de (6.10) que :

$$V_{m_c} = 3b \quad T_c = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb} \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (6.11)$$

ce qui permet d’obtenir les coefficients a et b caractéristiques du fluide en fonction des coordonnées du point critique :

$$a = 3p_c V_{m_c}^2 \quad \text{et} \quad b = \frac{V_{m_c}}{3} \quad (6.12)$$

Les valeurs de a et b indiquées dans le tableau 6.2 ont en fait été obtenues de cette façon.

On peut remarquer que pour tous les gaz, le facteur de compressibilité Z_c évalué au point critique devrait être dans le cadre de ce modèle :

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} = 0,375 \quad (6.13)$$

Expérimentalement, la table 6.3 montre que Z_c est compris entre 0,2 et 0,3, ce qui donne une idée sur la pertinence du modèle de van der Waals pour décrire les fluides réels.

6.2.6 Construction de Maxwell

La figure 6.9 représentait une isotherme de van der Waals calculée à partir de l’équation d’état pour $T < T_c$. On peut montrer que les aires grisées sur cette figure sont égales. Pour l’établir, on exprime le fait que l’énergie libre est une fonction d’état et que sa variation ΔF sera identique le

	He	H ₂	CO ₂	O ₂
Z _c	0,27	0,31	0,28	0,29

 TABLE 6.3 – Valeurs expérimentales de Z_c pour certains gaz usuels

long des deux chemins BDF et BCDEF. Sur ces deux branches d'isotherme, on a $dF = -p dV$ d'où :

$$\Delta F_{BDF} = -p(V_F - V_B) \quad \text{et} \quad \Delta F_{BCDEF} = -\int_{BCD} p dV - \int_{DEF} p dV$$

En écrivant que $\Delta F_{BDF} = -p(V_F - V_D + V_D - V_B)$ on en déduit :

$$p(V_F - V_D) - \int_{DEF} p dV = \int_{BCD} p dV - p(V_D - V_B)$$

qui traduit bien l'égalité des aires hachurées sur la figure 6.9. Cette égalité traduit la *construction de Maxwell* qui permet de retrouver la largeur du palier de liquéfaction à une température donnée.

6.2.7 Relations diverses

Relation de Mayer

On peut montrer que pour un gaz de van der Waals, la relation de Mayer (5.53) s'écrit :

$$C_p - C_V = nR \left[1 - \frac{2na}{RTV} \left(1 - \frac{nb}{V} \right)^2 \right]^{-1} \quad \text{ou encore} \quad C_p - C_V \approx nR + \frac{2n^2a}{VT} \quad (6.14)$$

car $V \gg b$.

Coefficients thermoélastiques

On peut montrer que pour un gaz de van der Waals, les coefficients thermoélastiques (§ 1.2.3) s'écrivent⁵ :

$$\alpha_{VdW} = \frac{1}{V} \frac{nR}{p - \frac{n^2a}{V^2} + \frac{2n^3ab}{V^3}} \quad \beta_{VdW} = \frac{1}{p} \frac{nR}{V - nb} \quad (6.15)$$

et

$$\chi_{TVdW} = \frac{1}{V} \frac{1}{\frac{nRT}{(V-nb)^2} - \frac{2n^2a}{V^3}} \quad (6.16)$$

5. Les expressions des coefficients thermoélastiques pour un gaz de van der Waals ne sont évidemment pas à retenir.

6.2.8 Equation réduite

En introduisant les coordonnées réduites définies au § 6.1.3 et en remplaçant a et b par leurs valeurs (6.12), on montre facilement que l'équation d'état (6.3) peut se mettre sous la forme, dite *équation réduite* :

$$\left(p_r + \frac{3}{V_r^2}\right) \left(V_r - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_r \quad (6.17)$$

Cette équation ne contient que des coefficients indépendants de la nature du fluide. La figure 6.11 présente les isothermes réduites d'un fluide de van der Waals. On pourrait tenir le même raisonnement sur toute équation d'état d'un fluide autre que l'équation de van der Waals.

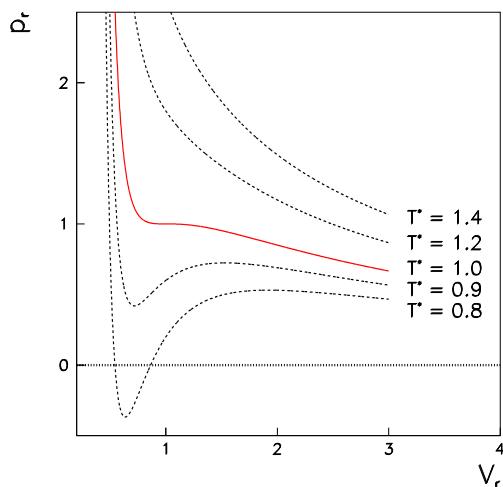


FIGURE 6.11 – Représentation sous forme réduite des isothermes de van der Waals dans le diagramme de Clapeyron

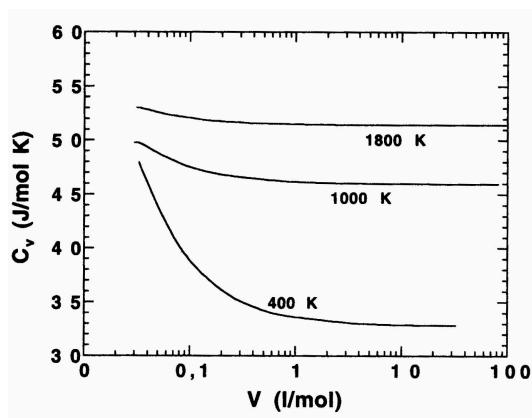


FIGURE 6.12 – Variations expérimentales de c_V pour le dioxyde de carbone CO₂ (d'après [33, page 126])

On peut remarquer sur la figure (6.11) que la région métastable déborde vers les pressions négatives. Cette partie du domaine a été mise en évidence en 1850 par **Berthelot**⁶ qui a obtenu des pressions de - 50 bars. On peut même dans certains cas obtenir des pressions négatives à des températures inférieures à la température de solidification. Le liquide est alors doublement métastable.

6.2.9 Limites du modèle de van der Waals

Par construction, le modèle de van der Waals est particulièrement bien adapté pour les pressions élevées. Néanmoins, sa simplicité ainsi que celle des calculs qui en découlent ne doivent pas faire oublier qu'il ne décrit pas complètement la réalité physique, et principalement les variations de C_V avec le volume observées expérimentalement (figure 6.12), ce qui est en contradiction avec (6.6).

6. On utilise pour cela un liquide scellé dans une ampoule en verre dont le volume est légèrement supérieur à celui du liquide dans les conditions du scellement. Le reste du volume est donc occupé par de la vapeur. En chauffant l'ensemble, la vapeur est absorbée par le liquide qui occupe alors tout le volume. En refroidissant ensuite, on observe que le liquide continue à occuper tout le volume, jusqu'à ce qu'un choc sur le verre de l'ampoule ne détruise en un instant la métastabilité. Ce sont les forces de tension superficielles qui font que l'ampoule exerce sur le liquide une pression négative. Dans certaines conditions expérimentales, l'eau peut être amenée jusqu'à - 800 bars.

6.3 Autres équations de gaz réels

Le diagramme de compressibilité généralisé (figure 6.3) montre que Z tend vers 1 quand p tend vers 0. On pourra donc écrire le facteur de compressibilité Z sous forme d'un développement en série au voisinage de $1/V_m$ ou de p . Les deux équations obtenues, appelées *équations du viriel*, sont :

$$Z = \frac{p V_m}{R T} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots = 1 + B' p + C' p^2 + D' p^3 + \dots \quad (6.18)$$

où les coefficients $B, C, \dots, B', C', \dots$ dépendent de la température et du fluide. Les coefficients B et B' sont les *1^{er} coefficients du viriel*, C et C' les *2^{ème} coefficients du viriel*, ... Ces coefficients sont évidemment reliés entre eux. On a :

$$B' = \frac{B}{R T} \quad C' = \frac{C - B^2}{R^2 T^2} \quad D' = \frac{D + 2B^2 - 3BC}{R^2 T^2} \quad \dots$$

On a représenté sur la figure 6.13 l'allure du coefficient $B(T)$ pour différents gaz. On observe qu'à l'exception de l'hélium, $B(T)$ est une fonction croissante de la température, ce qui confirme qu'aux basses pressions, le gaz réel est plus compressible qu'un gaz parfait.

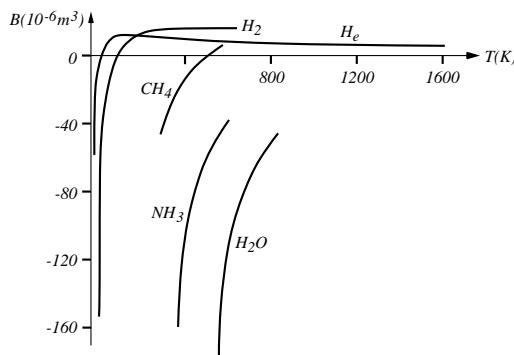


FIGURE 6.13 – Allure du 1^{er} coefficient du viriel B en fonction de la température pour certains gaz (d'après [34, page 154])

Il est évident que sur le domaine des grands volumes ou des faibles pressions, ces équations doivent rejoindre la loi des gaz parfaits. Lorsque la concentration moléculaire augmente (c'est à dire quand $p V_m$ augmente), on peut interpréter les différents termes de l'équation du viriel comme les contributions successives d'interactions à N corps : B et B' sont dus aux interactions à deux corps, C et C' aux interactions à trois corps, ..

Si on se limite à une faible gamme de température, on peut souvent se restreindre aux premiers termes du développement et écrire qu'aux alentours de la température T_0 , on a :

$$\frac{p V_m}{R T_0} = 1 + \frac{B}{V_m} = 1 + B' p \quad (6.19)$$

Cette forme est communément utilisée pour les gaz comme le butane, le propane, etc ...

Il existe une grande quantité d'équations autres que l'équation de van der Waals pour décrire le comportement des fluides réels. Ces équations peuvent être obtenues à partir de considérations microscopiques (comme le modèle de van der Waals) ou par des méthodes combinant modèles et expériences, mais elles ne seront pas étudiées ici⁷. On trouvera de très nombreux exemples dans [19, page 87 et suivantes].

7. On peut citer par exemple :

Exercice 6.2 : Enthalpie d'un gaz réel

Un fluide, dont la capacité thermique à pression constante c_p est indépendante de la température, suit une équation d'état de la forme :

$$V = V_0(a + bT + cp)$$

1. Montrer que c_p est une constante
2. Calculer l'enthalpie de ce gaz en fonction des variables p et T

6.4 Dépressions d'un gaz

L'étude des dépressions d'un gaz permet d'accéder aux différences entre le modèle des gaz parfaits et les modèles de fluides réels, en particulier parce que les fluides réels ne suivent pas (complètement) les deux lois de Joules (§ 2.3.4 et 3.2.3). On peut donc en déduire certains paramètres des modèles de fluides réels.

6.4.1 Dépression de Joule - Gay-Lussac

Description

On considère le dispositif de la figure 6.14 utilisé au 19^{ème} siècle par **Joule**, **Gay-Lussac** et **Hirn** pour étudier les propriétés des gaz réels. Le gaz à étudier est enfermé initialement dans un récipient de volume V_1 . Un robinet R peut le mettre en communication avec un autre volume V_2 dans lequel on a fait le vide. Toutes les parois sont rigides et calorifugées. L'expérience consiste à ouvrir le robinet et à mesurer la variation de température ΔT atteinte lors du retour à l'équilibre. On parle souvent de *dépression dans le vide* pour décrire cette expérience.

- *Equation de Benedict - Webb - Rubin (1940) :*

$$\begin{aligned} p = \frac{nRT}{V} &+ \left(B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \frac{n^2}{V^2} + (bRT - a) \frac{n^3}{V^3} \\ &+ \frac{a\alpha n^6}{V^6} + \frac{Cn^3}{T^2 V^3} \left(1 + \frac{\gamma n^2}{V^2} \right) e^{-\gamma n^2/V^2} \end{aligned}$$

Cette équation à huit coefficients (A_0 , B_0 , C_0 , a , b , α , γ et C) est utilisée en particulier pour les hydrocarbures légers.

- *Equation de Yang et Lee :*

$$p = \frac{RT}{b} \ln \left(1 - \frac{nb}{V} \right) - \frac{n^2 a}{V^2}$$

- *Equation de Berthelot (1899) :*

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{na}{TV}$$

- *Equation de Dieterici (1899) :*

$$p = \frac{nRT}{V-nb} e^{-\frac{na}{RTV}}$$

La première de ces équations est basée sur un modèle phénoménologique, tandis que les trois suivantes ont été formulées à la suite de considérations théoriques basées sur des théories microscopiques.

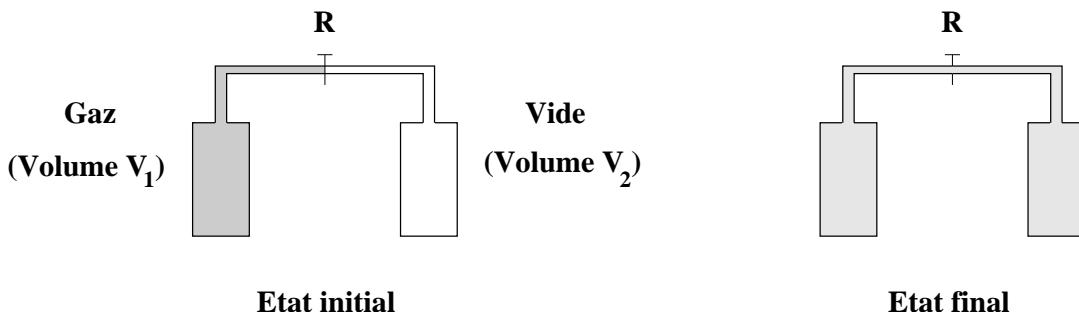


FIGURE 6.14 – Principe de l’expérience de Joule - Gay-Lussac

Dans cette détente, la plupart des gaz se refroidissent légèrement lorsqu’ils sont initialement à pression et températures ordinaires, sauf l’hydrogène et l’hélium qui se réchauffent. L’effet est toujours faible. Par exemple pour une mole de dioxyde de carbone CO₂ à 20 °C à la pression atmosphérique, on trouve $\Delta T = -0,27$ °C en doublant le volume.

Interprétation macroscopique

Les bilans énergétiques et entropiques d’une telle transformation s’écrivent respectivement en considérant le système constitué des deux enceintes et de leurs parois :

$$\Delta U = W + Q = 0 \quad \text{et} \quad \Delta S = S^r + S^c = S^c > 0$$

car $W = Q = 0$ (parois indéformables et calorifugées). La variation d’entropie se calcule pour un gaz parfait à l’aide de (4.24) et on obtient :

$$\Delta S = S_F - S_I = n R \ln \left(\frac{V_F}{V_I} \right)$$

car un gaz parfait dont l’énergie interne ne varie pas ne subit pas de variation de température (1^{ère} loi de Joule). On peut écrire :

$$dU = 0 = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Si l’effet de la détente est nul ($\Delta T = 0$), on en déduit $(\partial U / \partial V)_T = 0$ qui exprime la 1^{ère} loi de Joule. Réciproquement, $(\partial U / \partial V)_T = 0$ entraîne $dT = 0$. Un effet nul dans la détente de Joule - Gay-Lussac est donc une condition nécessaire et suffisante pour qu’un gaz respecte la 1^{ère} loi de Joule.

La détente de Joule - Gay-Lussac est également un bon test pour savoir si le modèle du gaz parfait est bien adapté à un fluide réel. Pour un gaz parfait, on a évidemment $\Delta T = 0$ (puisque il suit la 1^{ère} loi de Joule).

On peut exprimer la variation de température dT due à une détente de Joule à l’aide de :

$$dU = 0 = C_V dT + (\ell - p) dV \implies dT = - \frac{p}{C_V} \left[\frac{T}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - 1 \right] dV$$

en utilisant (5.49). D’après la définition du coefficient de dilatation isochore β (1.2), on peut finalement écrire :

$$dT = - \frac{p}{C_V} (\beta T - 1) dV \tag{6.20}$$

Cette relation est très générale et ne fait pas d'hypothèse sur le modèle utilisé pour décrire le comportement du gaz. On en déduit en particulier que :

- si $\beta > 1/T$, la détente produit un refroidissement. C'est généralement ce qui est observé
- si $\beta < 1/T$, la détente produit un échauffement. On n'observe ce cas qu'avec l'hydrogène et l'hélium

Cas d'un gaz de van der Waals

Dans le cas particulier d'un gaz de van der Waals, on a vu (6.7) que l'énergie interne pouvait se mettre sous la forme :

$$U_{VdW} = U_{GP} - \frac{n^2 a}{V} = \frac{\ell}{2} n R T - \frac{n^2 a}{V}$$

d'après (2.19). On peut facilement en déduire que pour la détente de Joule - Gay-Lussac ($\Delta U = 0$), on a :

$$\Delta T = -\frac{2n a}{R \ell} \frac{V_2}{V_1(V_1 + V_2)} \quad (6.21)$$

La température diminue donc puisque $a > 0$.

Interprétation microscopique

On peut facilement donner à cette détente une interprétation microscopique qualitative : après la détente, la distance moyenne entre molécules va augmenter. Or pour éloigner des molécules entre lesquelles s'exerce une force attractive, il faut dépenser de l'énergie. Comme l'énergie interne se conserve, cette énergie nécessaire à éloigner les molécules les unes des autres ne peut être prise qu'à leur énergie cinétique, proportionnelle à la température. D'où la baisse de température mesurée.

La détente de Joule - Gay-Lussac est utilisée pour accéder expérimentalement au facteur a de la théorie de van der Waals, sauf pour l'hydrogène et l'hélium pour lesquels cette théorie n'est pas adaptée.

Exercice 6.3 : Refroidissement de Joule - Gay-Lussac sous faible pression

Pour des faibles pressions, la plupart des gaz sont bien représentés par l'équation d'état pour une mole :

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

1. Calculer le coefficient de dilatation isochore β et en déduire la différence de température dT lors d'une détente de Joule - Gay-Lussac
2. A l'aide de la figure 6.13, en déduire l'écart en température ΔT observé

Exercice 6.4 : Détente de Joule - Gay-Lussac du CO₂

On assimile du CO₂ (de masse molaire $M = 44$ g/mol) à un gaz parfait à qui l'on fait subir une détente de Joule - Gay-Lussac d'un état initial ($p_I = 8$ bar, $T_I = 298$ K et $V_I = 2$ l) vers un état final (p_F , T_F et $V_F = 5$ l). On supposera l'enceinte rigide et adiabatique.

1. Quelle est la masse de gaz ?

2. Calculer les variations d'énergie interne et d'enthalpie du gaz au cours de la détente. En déduire la pression finale

6.4.2 Détente de Joule - Thomson (ou détente de Joule - Kelvin)

On considère le dispositif de la figure 6.15 utilisé en 1852 par **Joule** et **Thomson** pour étudier les fluides réels. Cette méthode a également été utilisée pour obtenir les premières liquéfactions des gaz⁸. Un réservoir de gaz comprimé débite dans un tube rigide calorifugé par l'intermédiaire d'un détendeur permettant de régler la pression d'entrée p_1 . On oblige le gaz à traverser un milieu poreux constitué de coton ou de verre fritté⁹. Par effet de viscosité, la pression diminue pendant que le gaz se déplace vers le 2^{ème} compartiment où règne la pression p_2 (qui peut être la pression atmosphérique si le gaz s'écoule vers l'extérieur). On laisse s'établir un régime d'écoulement permanent (pour avoir p_1 et p_2 bien définis) et on mesure la différence de température $\Delta T = T_2 - T_1$ entre l'entrée et la sortie. On suppose le débit assez faible pour négliger l'énergie cinétique du gaz.

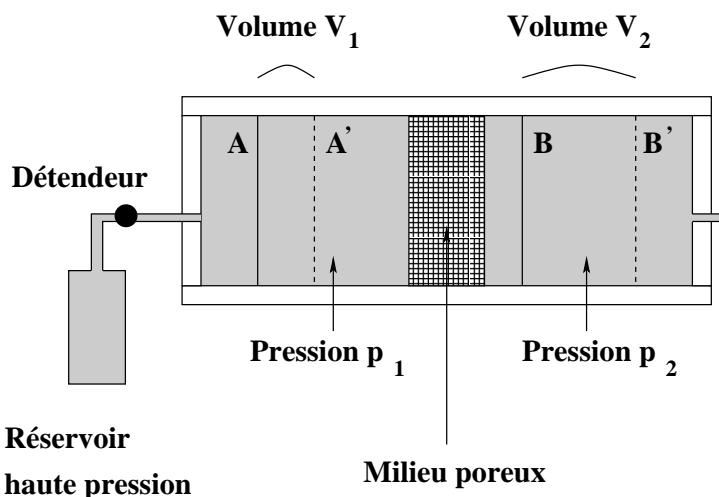


FIGURE 6.15 – Principe de l'expérience de Joule - Thomson

On considère la tranche de gaz qui à l'instant t est comprise entre deux plans A et B (figure 6.15). A l'instant $t + dt$, A est venu en A' et B en B' . On peut imaginer qu'en A se trouve un piston qui pousse le gaz en balayant le volume V_1 , fournissant ainsi le travail p_1V_1 . Pendant le même temps, un piston placé en B aurait fourni au milieu extérieur le travail p_2V_2 . En appelant U_1 , U_2 , U'_1 , U'_2 et U_0 les énergies internes respectives des tranches AA' , BB' , AB , $A'B'$ et $A'B$, on a :

$$U_2 - U_1 = (U_2 + U_0) - (U_1 + U_0) = U'_2 - U'_1 = p_1V_1 - p_2V_2$$

puisque il n'y a pas d'échange thermique avec l'extérieur. D'où :

$$U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2 \quad \text{soit} \quad H_1 = H_2$$

La détente de Joule - Thomson se fait donc à enthalpie constante.

8. N₂ et O₂ en 1883 par Wroblewski et Olszewski (Pologne) avec $T = 77,3$ K, H₂ par Dewar (Angleterre) en 1898 avec $T = 20,4$ K et He par **Kammerlingh-Onnes** en 1908 avec $T = 4,2$ K.

9. Le milieu poreux peut être remplacé par un étranglement constitué d'une canalisation de très faible diamètre.

L'expérience montre qu'en partant de quelques atmosphères à température ambiante pour des gaz tels que l'oxygène ou l'azote, on obtient un léger refroidissement, tandis qu'au contraire l'hydrogène et l'hélium se réchauffent.

Si la détente de Joule - Thomson ne produit pas d'abaissement de température, le gaz suit la 2^{ème} loi de Joule. Réciproquement, pour qu'un gaz suive la 2^{ème} loi de Joule, il faut et il suffit que l'abaissement de température soit nul lors de la détente de Joule - Thomson. En effet, la relation :

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = 0 \quad (6.22)$$

montre que pour Δp donné, $\Delta T = 0 \Leftrightarrow (\partial H / \partial p)_T = 0$. Pour des détentes correspondant à de petites variations de pression, (6.22) permet d'écrire que :

$$\Delta T = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} \Delta p \quad (6.23)$$

Or :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = -1 \quad \Rightarrow \quad \frac{-1}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p} = \left(\frac{\partial p}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

Comme :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial H} \right)_T = 1$$

on déduit de (6.23) que :

$$\Delta T = \alpha_{JT} \Delta p \quad \text{en définissant} \quad \alpha_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

où α_{JT} est appelé *coefficient de Joule - Thomson*. Pour une détente, $\Delta p = p_2 - p_1$ est négatif donc ΔT est de signe opposé à α_{JT} . On voit donc (cf table 6.4) qu'une détente de Joule - Thomson entraîne soit un échauffement, soit un refroidissement. Le signe de ΔT dépend en fait des conditions initiales (p_1, T_1) du gaz.

	He	H₂	N₂	O₂
α_{JT} (K atm ⁻¹)	- 0,062	- 0,019	0,250	0,225
T_i (K)	23,6	195	621	723

TABLE 6.4 – Coefficients de Joule - Thomson α_{JT} mesurés à 0 °C sous 1 atm et températures d'inversion T_i pour certains gaz usuels

On peut tracer dans un diagramme (T, p) le réseau des courbes $H(T, p) = cste$ pour un fluide donné (figure 6.16). La *courbe d'inversion* correspond au changement de signe de α_{JT} . C'est le lieu des points pour lesquels $(\partial T / \partial p)_H = 0$. Pour les points à l'intérieur de la courbe, $\alpha_{JT} > 0$ donc la détente de Joule - Thomson produit un refroidissement par détente : le passage d'un état A_1 à un

état A_2 à enthalpie constante se fait avec $T_2 < T_1$. A l'extérieur de la courbe $\alpha_{JT} < 0$; la détente de Joule - Thomson produit donc un réchauffement par détente. Il existe pour chaque fluide une température T_i , dite *température d'inversion*, au dessus de laquelle il y a toujours réchauffement par détente (puisque $\alpha_{JT} < 0$) quelle que soit la pression (cf table 6.4). Les valeurs de T_i pour l'hydrogène et l'hélium expliquent leur comportement lors d'une détente à température ambiante. Pour les refroidir par détente, il faut au préalable les amener en dessous de leur température d'inversion, qui est nettement plus faible que la température ambiante. Ceci est vérifié expérimentalement et est utilisé pour liquéfier ces gaz.

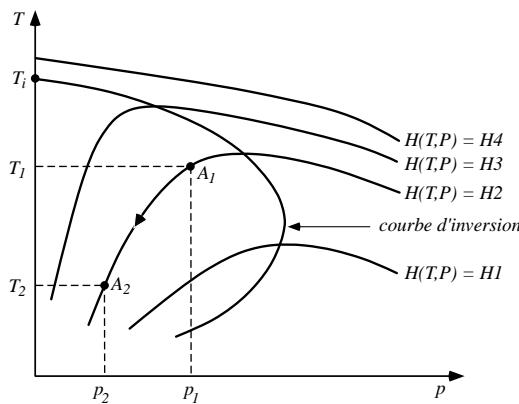


FIGURE 6.16 – Courbe d'inversion de la détente de Joule - Thomson

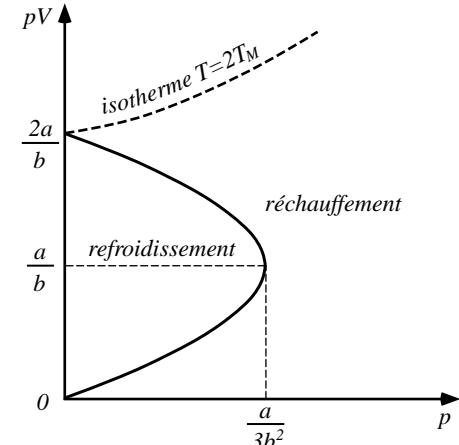


FIGURE 6.17 – Lieu des points où $\alpha_{JT} = 0$ (courbe continue)

La détente de Joule - Thomson étant isenthalpique, on a $dH = 0 = C_p dT + (k + V) dp$ où k est donné par la 2^{ème} relation de Clapeyron. On en déduit que :

$$\alpha_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{k + V}{C_p} = - \frac{-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V}{C_p} \quad (6.24)$$

d'après (5.51). On retrouve bien que pour un gaz parfait, la détente de Joule - Thomson ne provoque pas d'abaissement de la température puisque dans ce cas $k = -V$.

Cas d'un gaz de van der Waals

Dans le cas particulier d'un gaz de van der Waals, on a :

$$\alpha_{JT} = 0 \iff k + V = 0 \iff \frac{T}{V} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$$

En utilisant l'équation d'état, on montre que ceci est équivalent à :

$$-2apV + bp^2V^2 + 3abp = 0$$

En posant $x = p$ et $y = pV$, cette dernière équation se met sous la forme :

$$by^2 - 2ay + 3abx = 0$$

qui est l'équation d'une parabole. La figure 6.17 représente cette parabole en coordonnées d'Amagat. Pour obtenir un refroidissement par détente de Joule - Thomson, il faut partir d'un état situé à l'intérieur de la courbe en trait plein puisque cette zone correspond à $(\partial T/\partial p)_H > 0$. Si l'état initial est situé à l'extérieur de cette courbe, la détente de Joule - Thomson provoquera un échauffement. On retrouve également ceci sur la figure 6.10.

En coordonnées d'Amagat (figure 6.17), l'isotherme qui passe par le point $(p = 0, pV = 2a/b)$ est l'isotherme $2a/Rb = 2T_M$ correspondant au double de la température de Mariotte $T_M = a/(Rb)$. Il est donc impossible de refroidir par détente de Joule - Thomson un gaz dont la température initiale est supérieure à $T_i = 2T_M$. De même, si la pression initiale est supérieure à $a/(3b^2)$, la détente de Joule - Thomson provoquera toujours un échauffement, quelle que soit la température initiale.

On peut déduire de (6.24) l'expression générale de la variation de température lors d'une détente de Joule - Thomson :

$$dT = \frac{V}{C_p} \left[\frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - 1 \right] dp$$

D'après la définition du coefficient de dilatation isobare α (1.1), on peut écrire :

$$dT = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1) dp \quad (6.25)$$

dont on déduit une autre façon de définir la température d'inversion T_i par $T_i = 1/\alpha$.

Exercice 6.5 : Refroidissement de Joule - Thomson sous faible pression

Pour des faibles pressions, la plupart des gaz sont bien représentés par l'équation d'état pour une mole :

$$pV = RT(1 + Bp)$$

Calculer le coefficient de Joule - Thomson pour un tel gaz

Chapitre 7

Transitions de phase d'un corps pur

Sommaire

7.1	Généralités	135
7.2	Retards aux transitions de phase	143
7.3	Equilibre d'un corps pur sous plusieurs phases	145
7.4	Classification de Ehrenfest des transitions de phase	148
7.5	Aspect dynamique des transitions de phase	154
7.6	Approche théorique des transitions de phase (*)	155
7.7	Cas particulier de l'hélium	160

Le passage d'un corps pur d'une phase à une autre est une transformation privilégiée pour l'étude des concepts et principes de la thermodynamique, aussi bien sur le plan pratique que sur le plan théorique. Ce chapitre est principalement centré sur les systèmes diphasés.

7.1 Généralités

7.1.1 Mise en évidence expérimentale

On peut facilement mettre en évidence les transitions de phase avec un dispositif tel que celui de la figure 7.1, utilisé en 1869 par **Andrews** sur le CO₂. La pression exercée par un piston est transmise au gaz par une colonne de mercure ce qui permet de contrôler indépendamment la pression p du gaz et sa température T . On mesure alors le volume.

On obtient les résultats présentés sur la figure 7.2 sous forme d'isothermes. Dans chacune des trois phases (solide, liquide et gaz), la pression diminue lorsque le volume molaire augmente.

On peut également mettre en évidence une transition de phase en mesurant la température d'un bain de plomb fondu laissé libre dans un creuset. En arrêtant le chauffage qui a permis d'obtenir le plomb fondu, on observe que le métal fondu refroidit, se solidifie lors d'une coexistence entre le solide et le liquide, puis que le plomb solide se refroidit à son tour (figure 7.3). On peut dans certains cas observer la courbe en traits pointillés de la figure 7.3 correspondant à un retard à la solidification. Néanmoins l'allure générale est identique pour tous les corps purs.

Remarque : Dans le cas d'un mélange de deux métaux (hors de propos dans ce chapitre consacré aux corps purs), la courbe obtenue est différente (figure 7.4) mais s'interprète de la même façon.

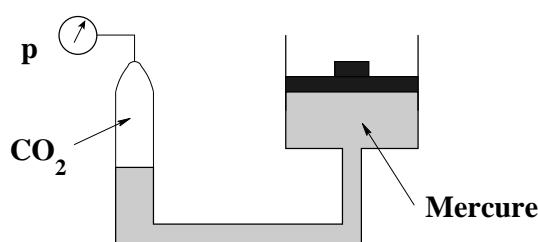


FIGURE 7.1 – Principe expérimental de l’expérience d’Andrews. L’ensemble baigne dans un thermostat qui permet de fixer la température T du gaz

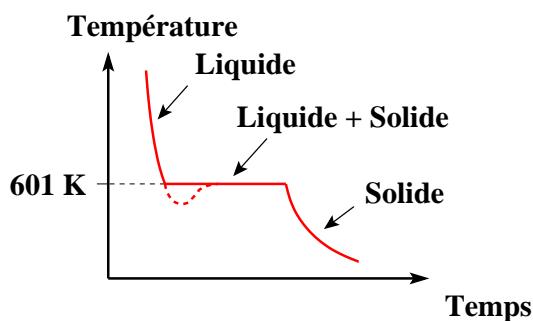


FIGURE 7.3 – Courbe schématique du refroidissement d’un bain de plomb liquide

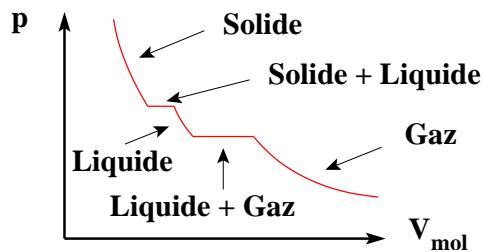


FIGURE 7.2 – Courbe schématique représentant l’évolution de la pression et du volume molaire du CO_2

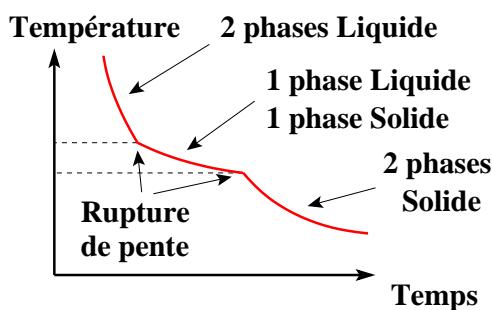


FIGURE 7.4 – Courbe schématique du refroidissement d’un mélange de deux métaux liquides

7.1.2 Les états de la matière

Il existe quatre *états physiques* principaux dans lesquels on peut trouver la matière :

1. Dans l’état *solide*, il existe des liaisons permanentes fortes limitant la mobilité des molécules qui se répartissent périodiquement aux noeuds du réseau cristallin. Le cristal ainsi obtenu peut comporter des défauts (lacunes, impuretés) qui jouent un rôle important dans les propriétés du corps (conduction électrique, changement de phase). La phase solide est une phase condensée (donc incompressible) et ordonnée à grande distance (donc indéformable).

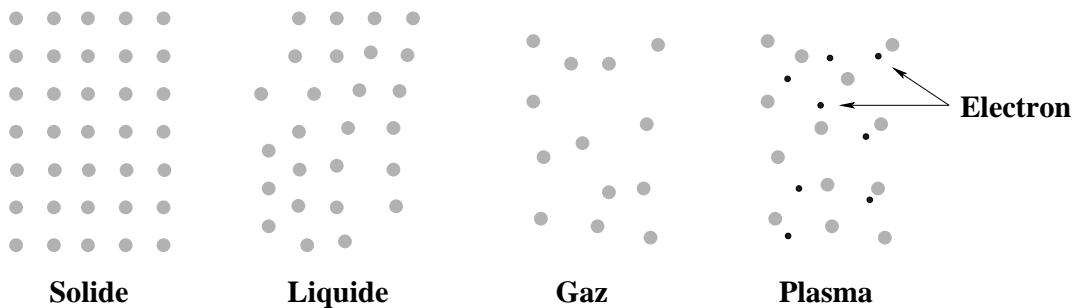


FIGURE 7.5 – Les quatre principaux états physiques de la matière

2. Dans l’état *liquide*, les liaisons intermoléculaires ne sont pas permanentes mais restent fortes. Il n’y a pas d’ordre global (d'où une perte de la dureté) mais un ordre local (qui engendre la viscosité). La phase liquide est une phase condensée (donc incompressible) et ordonnée à

courte distance (donc déformable).

3. Dans l'état *gazeux*, il n'y a quasiment pas de liaisons intermoléculaires. La phase gazeuse est une phase dispersée (donc compressible) et désordonnée (donc facilement déformable).
4. Enfin, le *plasma* correspond à un gaz de température suffisamment élevée pour qu'au moins une partie de ses composants soit ionisée. La présence d'électrons libres fait apparaître des propriétés électromagnétiques spécifiques qui permettent de distinguer un plasma d'un gaz¹. Par la suite, on exclura le plasma de notre étude car ses propriétés relèvent plus de l'électromagnétisme que de la thermodynamique.

Il existe d'autres états physiques particuliers comme les *solides amorphes* (verres, caoutchouc) qui se comportent comme des liquides de viscosité très élevée, les *cristaux liquides* qui se comportent comme des liquides structurés, .. dont on ne tiendra pas compte ici.

7.1.3 Définitions

Une *phase homogène* ou *phase* est un système thermodynamique dont la valeur de tout paramètre extensif pour tout sous-système est proportionnelle au nombre de particules constituants le sous-système.

On appellera *corps pur* un système constitué d'une seule espèce chimique susceptible d'exister principalement sous trois phases distinctes : solide, liquide ou gazeuse. La phase gazeuse est parfois appelée *vapeur* lorsqu'elle est "proche" de l'état liquide.

Un corps pur subit une *transition de phase* ou *changement d'état* lorsque, pour certaines valeurs des paramètres intensifs fixés de l'extérieur, le corps se présente sous forme de deux phases différentes qui coexistent en équilibre lors de la transition². Plus précisément, on parle de (figure 7.6) :

- *vaporisation* pour la transition liquide → vapeur. La transition inverse est appelée *liquéfaction*
- *fusion* pour la transition solide → liquide. La transition inverse est appelée *solidification*
- *sublimation* pour la transition solide → vapeur. La transition inverse est appelée *condensation*

Dans les états gazeux et liquide, un corps pur ne forme qu'une seule phase, sauf pour l'hélium qui possède deux phases liquides différentes. Par contre, un corps pur à l'état solide se présente souvent sous plusieurs phases (par exemple, le fer α et le fer γ pour le fer et le graphite et le diamant pour le carbone), appelées *variétés allotropiques* (§ 8.4).

Les notions d'*état physique* et de *phase* sont donc distinctes. De plus, la notion d'*état physique* est différente de celle d'*état thermodynamique* puisqu'elle contient une information supplémentaire relative à l'état microscopique du système : la différence entre le diamant et le graphite s'explique par l'agencement des atomes qui est différent (§ 8.4).

7.1.4 Variance

Expérimentalement, on constate que (*postulat de Duhem*) :

1. En théorie, l'équilibre $X \rightleftharpoons{} X^+ + e^-$ se produit à toutes les températures. La dépendance avec la température (et la pression) n'intervient que dans la fraction de constituants du plasma ionisés. Cette dépendance étant assez brutale, on peut définir un *seuil* pour séparer les états gaz et plasma.

2. Le terme "changement d'état" à l'inconvénient d'être ambigu. Si on donne au mot "changement" son sens usuel et au mot "état" le sens vu jusqu'à présent en thermodynamique, toute évolution d'un système thermodynamique entre deux états d'équilibre est un "changement d'état"...

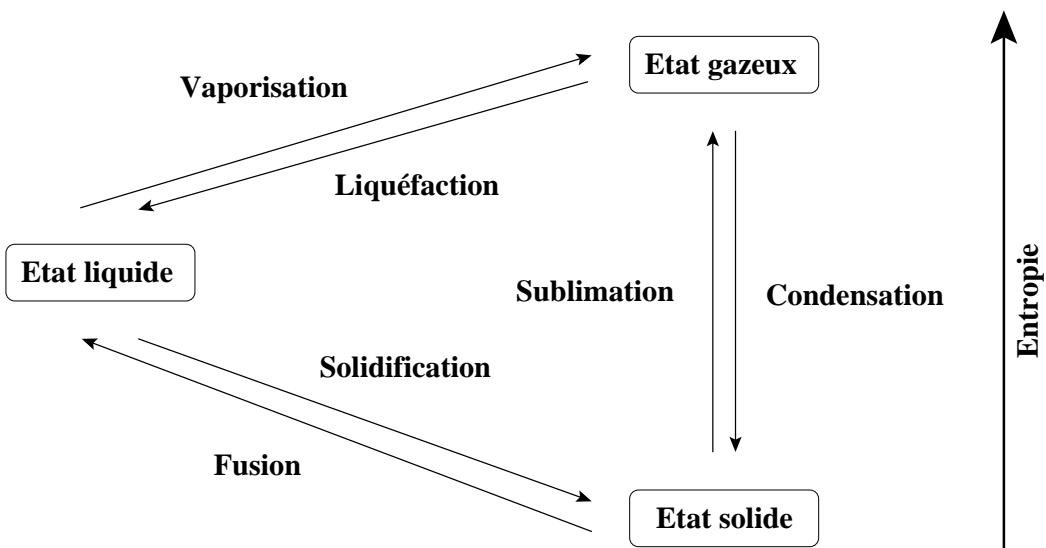


FIGURE 7.6 – Transitions de phase d'un corps pur, orientées selon un axe vertical correspondant aux entropies croissantes

Quelque soit le nombre de phases, de composants ou de réactions chimiques, l'état d'équilibre d'un système fermé pour lequel les masses initiales de tous les composants sont connues, est complètement déterminé par deux variables indépendantes

La *variance* d'un système thermodynamique est le nombre de paramètres d'état intensifs nécessaires et suffisant pour décrire un état d'équilibre. On peut donc classer les corps purs de la manière suivante :

- Un corps pur sous une phase est décrit par deux paramètres intensifs (par exemple pression et température). C'est un système *divariant*
- Pour un corps pur sous deux phases en équilibre thermodynamique, la pression et la température sont liées par une relation caractéristique du corps pur que l'on notera :

$$p = \Pi(T)$$

c'est à dire qu'un seul paramètre intensif est nécessaire (et suffisant) pour décrire l'équilibre thermodynamique d'un système diphasé, qui est donc un système *monovariant*.

Pour décrire complètement un corps pur sous deux phases, il faut introduire en plus d'un paramètre intensif (pression p ou température T) un autre paramètre, appelé *paramètre de répartition*, qui décrit la répartition de matière entre les deux phases qui coexistent. Il existe trois possibilités équivalentes pour ce paramètre :

1. en appelant m la masse du système, on peut choisir comme paramètre de répartition la masse m_1 de la phase (1) ou la masse $m_2 = m - m_1$ de la phase (2)
2. en appelant n le nombre de moles du système, on peut utiliser le nombre de moles n_1 de la phase (1) ou le nombre de moles $n_2 = n - n_1$ de la phase (2)
3. on peut utiliser le *titre* x_1 de la phase (1) ou x_2 de la phase (2), définis par :

$$x_1 = \frac{m_1}{m} = \frac{n_1}{n} \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{m_2}{m} = \frac{n_2}{n} \quad (7.1)$$

Selon qu'il est calculé à partir du rapport des masses ou des nombres de moles, le titre est parfois également appelé *titre massique* ou *titre molaire*. On a évidemment $x_1 + x_2 = 1$

- Un corps pur ne se trouve sous trois phases³ que dans des conditions de pression et de température bien déterminées dépendant de chaque corps. On utilise cette propriété pour fixer l'échelle internationale des températures : le Kelvin est défini en attribuant 273,16 K à la température du point triple de l'eau pure.

La variance v d'un système peut se calculer en utilisant la *règle de Gibbs*⁴. Dans la pratique, ce nombre est généralement faible ($v \leq 2$) en thermodynamique physique. Des exemples de systèmes de variance supérieure à trois sont fréquents en chimie.

7.1.5 Les différents diagrammes

Un *diagramme de phase* permet de relier de manière univoque un jeu de paramètres thermodynamiques à l'état d'équilibre. Les variables utilisées doivent pour se faire être thermodynamiquement indépendantes. C'est par exemple le cas des variables p et T .

Le diagramme (p, T)

L'allure générale du diagramme (p, T) d'un corps pur est donnée sur la figure 7.7. On y distingue :

- trois courbes issues d'un même point T appelé *point triple* qui correspondent à l'équilibre monovariant du corps pur sous deux phases et traduisent la relation $p = \Pi(T)$ entre p et T . Le fait que la pente de la courbe de fusion soit toujours très raide signifie que la température de fusion dépend assez peu de la pression
- trois domaines qui correspondent à l'équilibre divariant du corps pur sous une seule phase (solide pour (S), liquide pour (L) et vapeur pour (V))
- alors que la courbe solide - liquide est illimitée dans le domaine des hautes pressions (sauf s'il existe plusieurs variétés allotropiques - voir § 8.4), la courbe liquide - vapeur se termine au *point critique C*

Les trois phases coexistent au point triple. De plus, les valeurs de la pression p_T et de la température T_T en ce point sont fixées (la variance d'un corps pur est nulle au point triple) et ne dépendent que du corps. La table 7.1 recense les valeurs de p_T et T_T pour quelques corps purs.

Une transformation de phase, telle que celles décrites sur la figure 7.7, est isotherme et isobare. A nombre de moles ou masse fixé, un point situé dans un domaine monophasé décrit un état unique du corps pur, caractérisé par $(p, v = V/m, T)$ car l'équation d'état donne de manière non ambiguë le volume massique v si l'on connaît la pression et la température. Par contre, un point situé sur une des trois courbes d'équilibre d'équation $p = \Pi(T)$ représente en général une infinité d'états du corps pur. Ces états ont en commun leur pression et leur température, mais leur volume massique peut prendre une infinité de valeurs suivant celle du titre du mélange.

3. Par exemple solide-liquide-vapeur bien que ce ne soit pas toujours le cas (§ 8.4).

4. On peut montrer (voir par exemple [23, page 134]) que pour des transformations du 1^{er} ordre (§ 7.4.2), la variance v se met sous la forme :

$$v = c + 2 - \phi$$

où c est le nombre de constituants indépendants et ϕ le nombre de phases. Par exemple :

- pour un mélange de deux gaz, on a $c = 2$ et $\phi = 1$ d'où $v = 3$
- pour un gaz d'un corps pur, on a $c = 1$ et $\phi = 1$ d'où $v = 2$
- pour un corps pur en équilibre sous deux phases, on a $c = 1$ et $\phi = 2$ d'où $v = 1$
- pour un corps pur en équilibre sous trois phases, on a $c = 1$ et $\phi = 3$ d'où $v = 0$

Si des réactions chimiques peuvent avoir lieu dans le système, la variance s'écrit :

$$v = c + 2 - \phi - r$$

où r est le nombre de réactions chimiques, qui réduit d'autant le nombre de paramètres indépendants.

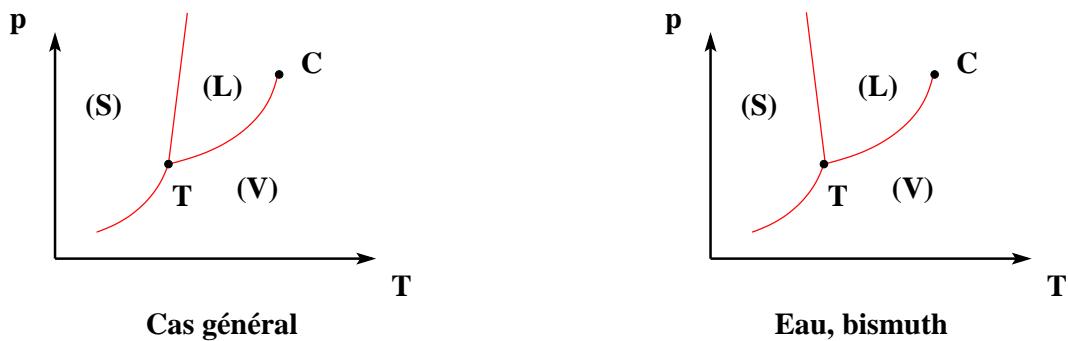


FIGURE 7.7 – Allure du diagramme (p, T) d'un corps pur dans le cas général (à gauche) et dans le cas particulier de l'eau ou du bismuth (à droite)

	He	H_2	N_2	O_2	CO_2	NH_3	H_2O
T_C (K)	5,2	33,2	126,2	155	304,2	405	647
p_C (bar)	2,3	13	34	51	74	113	221
T_T (K)	-	13,8	63,2	54,4	216,6	195	273,16
p_T (mbar)	-	69	122	1,5	5200	59	5,9

TABLE 7.1 – Points critiques et points triples de quelques corps purs. Le cas particulier de l'hélium sera évoqué au § 7.7

La pente de la courbe de fusion peut être positive ou négative. Dans la plupart des cas, elle est positive : la fusion provoque une dilatation (figure 7.7). Le cas inverse se produit pour quelques corps comme l'eau et le bismuth⁵ pour lesquels une fusion provoque une contraction, donc une augmentation de la masse volumique. Par exemple pour l'eau pure, les glaçons ($\rho_s = 917 \text{ kg/m}^3$) flottent sur l'eau liquide ($\rho_l = 1000 \text{ kg/m}^3$). Cela signifie qu'une compression isotherme de glace initialement à $T = 0^\circ\text{C}$ provoque sa fusion (voir par exemple § 8.2).

Le diagramme (p, v)

Les isothermes dans le plan (p, v) ont l'allure présentée sur les figures 7.8 et 7.9. Pour une température T inférieure à la température T_T du point triple, on a successivement quand on comprime un corps pur la phase vapeur puis la phase solide. Pour une température comprise entre T_T et la température du point critique T_C , on a successivement quand on comprime les phases vapeur, liquide et solide. Enfin pour $T > T_C$, on passe du fluide au solide en comprimant. On constate que les phases solide et liquide sont peu compressibles, au contraire de la phase gazeuse⁶.

5. Les corps purs ayant ce comportement sont, à part l'eau et le bismuth, l'antimoine, le germanium, le silicium, le cérium et l'une des six variétés allotropiques du plutonium.

6. Cette propriété est par exemple exploitée dans les circuits de freinage où la transmission de la pression exercée sur la pédale de frein est assurée par une huile liquide loin de son point critique. Si une bulle d'un gaz quelconque (forcément plus compressible) se trouve dans le circuit, elle en empêchera le bon fonctionnement puisque toute la pression sera 'prise' par le gaz. C'est la raison pour laquelle il faut purger les systèmes de freinage. Il en est de même pour les presses hydrauliques.

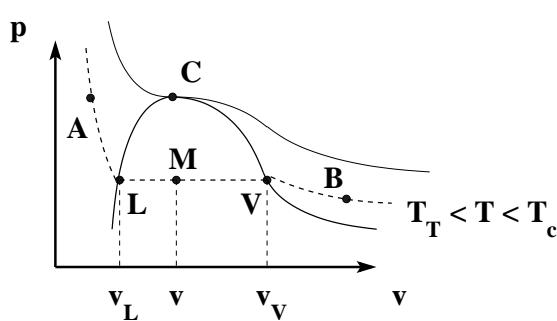


FIGURE 7.8 – Diagramme (p, v) pour l'équilibre liquide - vapeur

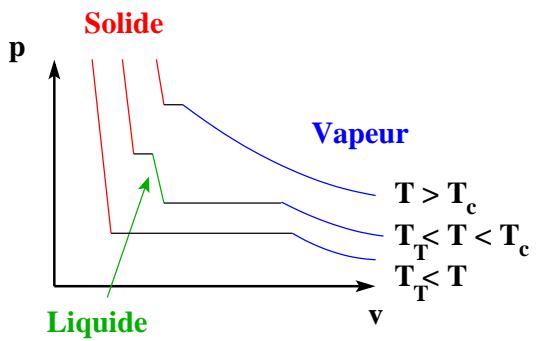


FIGURE 7.9 – Isothermes dans le plan (p, v) pour un corps pur autre que l'eau

A une température T et une pression $p = \Pi(T)$ données, les différents états d'équilibre liquide - vapeur possibles sont situés sur le segment LV de la figure 7.8 et diffèrent par la répartition du corps pur entre les deux phases liquide et vapeur. Au point L où le liquide est quasiment pur, le volume massique v_L représente le volume massique du liquide pur à la température T et à la pression $p = \Pi(T)$. De même au point V où la vapeur est quasiment pure, le volume massique v_V représente le volume massique de la vapeur pure à la température T et à la pression $p = \Pi(T)$. Ces paliers dans le diagramme d'Andrews sont parfois appelés des *binodales*.

On considère un état quelconque M situé sur le segment LV , en notant x_V le titre massique en vapeur de cet état. Le système (à la température T et à la pression $p = \Pi(T)$) est constitué :

- d'une masse m_V de vapeur occupant le volume $V_V = m_V v_V$
- d'une masse m_L de liquide occupant le volume $V_L = m_L v_L$

Comme les deux phases liquide et vapeur sont disjointes, le volume total du système est $V = V_V + V_L$. Le volume massique $v = V/m$ peut s'écrire en faisant apparaître le titre massique en vapeur $x_V = m_V/m$:

$$v = x_V v_V + (1 - x_V) v_L \quad (7.2)$$

Le volume massique est donc le barycentre des volumes massiques des deux phases pures, à la même température T et à la même pression $p = \Pi(T)$. La relation (7.2) montre que le volume massique d'un corps pur sous deux phases n'est pas un paramètre intensif, alors que c'est le cas pour un système constitué d'une phase homogène. Pour un corps pur sous deux phases, le volume massique pour chaque sous-système dépend de son titre en vapeur.

On peut déduire de la figure 7.8 une lecture graphique du titre massique :

$$x_V = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} = \frac{LM}{LV} \quad (7.3)$$

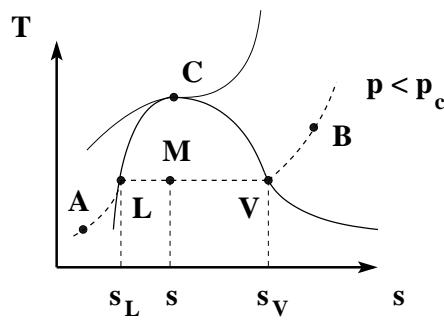
Ce résultat est connu sous le nom de *règle des moments*.

Le diagramme (T, s)

On peut tenir le même raisonnement que précédemment sur le diagramme (T, s). On obtient alors l'entropie massique à la température T et à la pression $p = \Pi(T)$:

$$s = x_V s_V + (1 - x_V) s_L \quad (7.4)$$

où s_V et s_L sont respectivement les entropies massiques de la vapeur pure et du liquide pur à la température T et à la pression $p = \Pi(T)$.

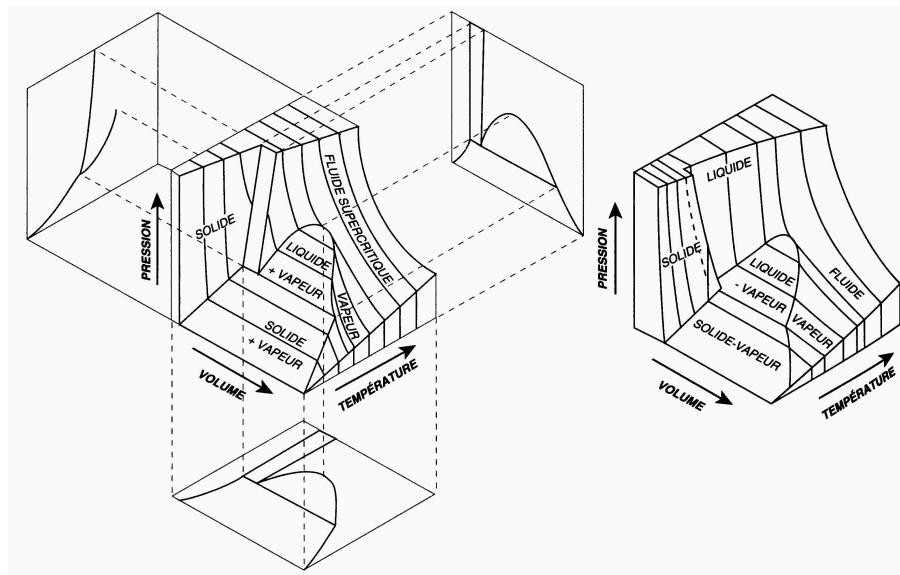

 FIGURE 7.10 – Diagramme (T, s) pour l'équilibre liquide - vapeur

On peut déduire de la figure 7.10 une 2^{ème} lecture graphique du titre massique :

$$x_V = \frac{s - s_L}{s_V - s_L} = \frac{LM}{LV} \quad (7.5)$$

Le diagramme (p, v, T)

Les observations précédentes peuvent être résumées dans les surfaces du diagramme (p, v, T) comme indiqué sur la figure 7.11. Ces diagrammes restent néanmoins peut commode à exploiter.


 FIGURE 7.11 – Diagramme (p, v, T) des corps purs dans le cas général (à gauche) et dans le cas de l'eau (à droite)

Exercice 7.1 : Chaleur échangée lors d'un changement d'état

Calculer l'augmentation de température que subirait, à la température de fusion, un morceau d'étain solide de masse m si l'il recevait sans changement de phase, le transfert thermique correspondant à la transition solide-liquide.

On donne, pour l'étain sous la pression atmosphérique :

- La température de fusion : $T_f = 505 \text{ K}$
 - La masse molaire : $M = 118,7 \text{ g/mol}$
 - La capacité molaire : $c = 25 \text{ J/mol/K}$
 - L'enthalpie massique de fusion : $h_{S \rightarrow L} = 59 \text{ J/g}$
-

Exercice 7.2 : Travail échangé lors d'un changement d'état

Donner une expression approchée du travail W_{rev} échangé lors de la transition liquide-vapeur réversible d'une masse m de vapeur à la température T . Préciser les limites de validité de cette expression.

Application numérique pour un gramme de vapeur d'eau ($M = 18 \text{ g/mol}$) juste saturante à 373 K.

Exercice 7.3 : Compression isotherme de l'eau

On considère une masse m de vapeur d'eau à la pression $p_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$ et à la température $T_0 = 0^\circ\text{C}$. On comprime cette vapeur d'eau de manière isotherme jusqu'à dix bars. Donner l'allure de la courbe représentant la pression en fonction du temps.

7.2 Retards aux transitions de phase

Il arrive parfois que l'on trouve un corps sous une phase où il ne devrait pas se trouver au regard des diagrammes (p, T) ou (p, v). Ces états sont appelés *états métastables* car sous l'action d'une très légère perturbation, les corps retrouvent quasiment instantanément leur état stable.

7.2.1 Retard à la solidification (surfusion)

Pour passer de l'état liquide à l'état solide, il faut un germe cristallin autour duquel progresse la solidification. Un corps très pur peut parfois être observé à l'état liquide à une température inférieure à sa température de fusion, si le refroidissement a été effectué très lentement et sans vibration mécanique. C'est le phénomène de *retard à la solidification* ou *surfusion*. Pour le faire cesser, il suffit d'apporter une petite contrainte mécanique (toucher la surface du liquide par exemple) qui va alors instantanément solidifier le liquide. C'est ce qui se produit dans le cas du brouillard givrant : l'eau surfondue qui entre en contact avec le pare-brise d'une voiture ou d'un avion se solidifie.

Ce phénomène est facilement observable sur du phosphore (dont la température de fusion est 44°C) qui peut être refroidit jusque vers 35°C sans solidification.

7.2.2 Retard à la liquéfaction (vapeur sursaturante)

On peut dans certaines conditions observer un fluide sous forme de vapeur sous une pression partielle supérieure à sa pression de vapeur saturante à la température où l'on opère. C'est le phénomène du *retard à la liquéfaction* ou *vapeur sursaturante*. On trouve un exemple de retard à la liquéfaction sur l'isotherme *BC* de la figure 6.9 : la vapeur existe seule à une pression supérieure à la pression d'équilibre liquide-vapeur. Cette vapeur est instable et une très faible perturbation fait apparaître des gouttes de liquide dans le gaz⁷.

7. Ce principe est utilisé dans les *chambres à brouillard* ou *chambres de Wilson* (1912) où des particules chargées traversant une vapeur sursaturée produisent des ions sur leur passage. La vapeur se condense sur ces ions le long des traces des particules, ce qui permet de matérialiser les trajectoires dans le gaz.

7.2.3 Retard à la vaporisation (surchauffe)

On peut dans certaines conditions observer un corps à l'état liquide à une température supérieure à la température d'ébullition à la pression où l'on opère. C'est le phénomène de *retard à la vaporisation* (on crée dans ce cas un *liquide surchauffé*). On trouve un exemple de retard à la vaporisation sur l'isotherme *FE* de la figure 6.9 : le liquide existe seul sous une pression inférieure à la pression d'équilibre liquide-vapeur. Le liquide est instable et une très faible perturbation fait apparaître des bulles de vapeur dans le liquide⁸.

7.2.4 Compatibilité avec le 2^{ème} principe - Exemple de la glace

L'existence d'un corps pur metastable semble a priori incompatible avec le 2^{ème} principe, puisque cet état n'évolue pas mais ne minimise pas les potentiels thermodynamiques pour autant. En raisonnant par exemple sur de la glace metastable à -10 °C, on sait que l'état qui minimise l'enthalpie libre G à la pression atmosphérique et $T = -10$ °C est la glace.

La figure 7.12a représente la forme de la fonction G à la pression atmosphérique et à $T = 263$ K. Le minimum absolu de G est bien obtenu pour de la glace, mais il existe un minimum relatif plus élevé, correspondant à l'eau liquide métastable. Si le système se trouve en L_2 , il ne peut pas spontanément franchir la barrière H_2 . Si la barrière n'est pas très haute, on comprend bien que le moindre apport d'énergie au système suffit pour passer brutalement de L_2 à S_2 .

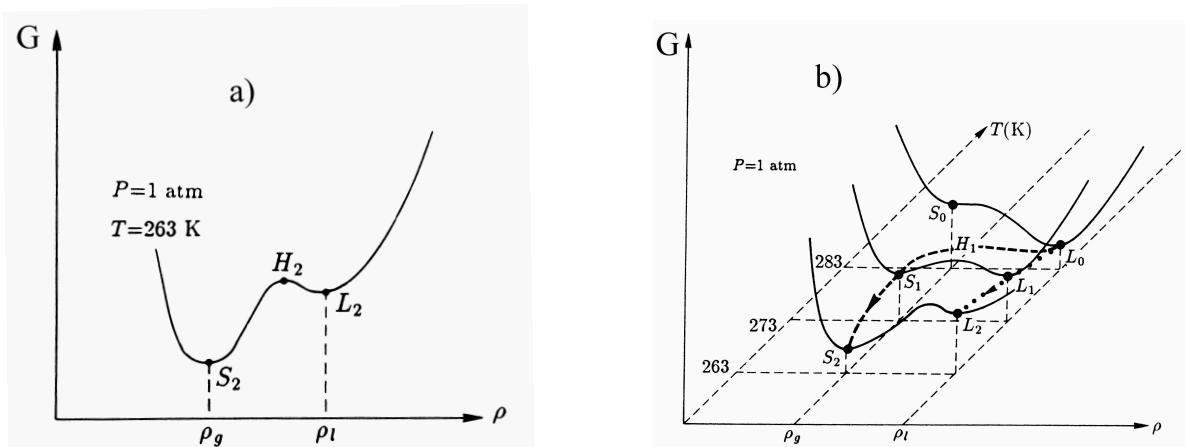


FIGURE 7.12 – Variation du potentiel thermodynamique G de l'eau en fonction de la masse volumique à $p = 1$ atm et $T = 263$ K (gauche), et évolution de G à différentes températures (droite). La courbe $L_0S_1S_2$ représente le refroidissement "normal", la courbe $L_0L_1L_2$ représentant le refroidissement métastable (figures extraites de [30])

La figure 7.12b représente l'évolution de la courbe $G(\rho)$ au voisinage de $T = 273$ K. On suppose qu'à $T = 283$ K, le système se trouve en L_0 , à l'état liquide (la courbe représentant $G(\rho)$ présente un autre minimum relatif en S_0 , mais l'agitation dans le liquide fait que cet état n'est jamais observé). En baissant la température, la courbe $G(\rho)$ se déforme et les deux minima ont la même profondeur à $T = 273$ K. Le système peut donc se présenter aussi bien sous forme liquide que solide. En abaissant encore la température, le minimum pour la phase solide devient le minimum absolu, tandis que le minimum pour la phase liquide n'est plus qu'un minimum relatif.

8. Ce principe est utilisé dans les *chambres à bulles* (1952) où des particules chargées traversant un liquide surchauffé produisent des ions sur leur passage. Ces ions provoquent la formation de bulles le long des traces des particules, permettant leur visualisation.

On voit bien que tout en minimisant son enthalpie libre à chaque étape du refroidissement, c'est à dire en respectant le 2^{ème} principe, le système peut se retrouver en L_2 s'il se trouvait en L_1 à $T = 273$ K et si on ne lui a pas apporté d'énergie pour lui faire franchir la barrière de potentiel thermodynamique à $T < 273$ K.

Exercice 7.4 : Surfusion de l'eau

On considère une masse d'eau à l'état liquide, sous la pression de 1 bar et à la température $T_1 = 268$ K. On introduit un germe de glace pour faire cesser la surfusion. Pourquoi peut-on supposer que la transformation est adiabatique ? Quelle est la fraction d'eau liquide qui se solidifie ?

Exercice 7.5 : Surfusion du phosphore

On place 30 g de phosphore dans un récipient bien isolé thermiquement en surfusion à la température T . La surfusion cesse brusquement par addition d'un microcristal. Déterminer la température et la composition du système dans l'état final pour $T = 42$ °C et $T = 12,5$ °C.

On donne pour le phosphore :

- L'enthalpie de fusion : $L_f = 20,9$ J/g - La capacité thermique du solide : $C_s = 0,795$ J/g/K
 - La température de fusion : $T_f = 44$ °C - La capacité thermique du liquide : $C_\ell = 0,837$ J/g/K
-

7.3 Equilibre d'un corps pur sous plusieurs phases

Une transition de phase est généralement monotherme et monobare⁹. La fonction thermodynamique la mieux adaptée à l'étude de ces transformations est alors l'enthalpie libre G définie par :

$$dG = -SdT + Vdp \quad \text{ou par} \quad dg = -sdT + vdp \quad (7.6)$$

pour l'*enthalpie libre massique* g (en notant s l'*entropie massique* et v le *volume massique*) si le travail échangé au cours de la transformation l'est uniquement par l'intermédiaire de forces de pression.

7.3.1 Equilibre d'un corps pur sous deux phases

On considère une masse m d'un corps pur subissant une transformation isotherme et isobare qui n'échange avec le milieu extérieur que du travail associé à des forces de pression. Lorsque ce corps est en équilibre sous deux phases (1) et (2), on a :

$$G = m_1 g_1(T, p) + m_2 g_2(T, p) = m_1 g_1(T, p) + (m - m_1) g_2(T, p)$$

soit encore :

$$g(T, p, x_1) = \frac{G}{m} = x_1 [g_1(T, p) - g_2(T, p)] + g_2(T, p) \quad (7.7)$$

9. C'est en particulier le cas pour un fluide. Pour une transition de phase utilisant d'autres variables naturelles, on utilisera une autre expression pour l'enthalpie libre, mais ceci ne change rien à la généralité du propos.

en fonction du titre x_1 de la phase (1). L'état du système dépend donc des trois variables indépendantes T , p et x_1 . Pour que les deux phases puissent coexister à l'équilibre, il faut que :

$$\left(\frac{dg}{dx_1} \right)_{T,p} = 0 \quad (7.8)$$

soit d'après (7.7) :

$$g_1(T, p) = g_2(T, p) \quad (7.9)$$

Cette égalité des enthalpies libres massiques entraîne la relation $p = \Pi(T)$ décrite précédemment. On en déduit que si un corps pur est en équilibre sous deux phases, une évolution isotherme est nécessairement isobare et réciproquement. Ainsi la fonction $g(T, p, x_1)$ présente à l'équilibre un minimum en fonction de x_1 (figure 7.13).

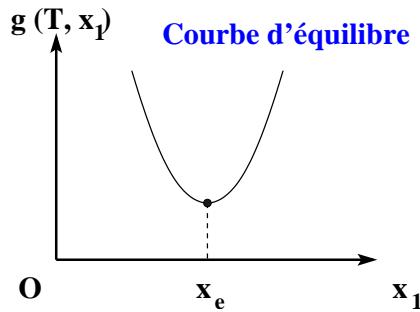


FIGURE 7.13 – Variation de $g(T, x_1)$ sur la courbe d'équilibre en fonction du titre x_1

Par contre, entre des points voisins A_1 et A_2 situés de part et d'autre de la courbe d'équilibre (figure 7.14), la fonction g présente deux minima. En A_1 , celui de la phase (1) est plus prononcé. En A_2 , c'est au contraire celui de la phase (2) qui est le plus prononcé.

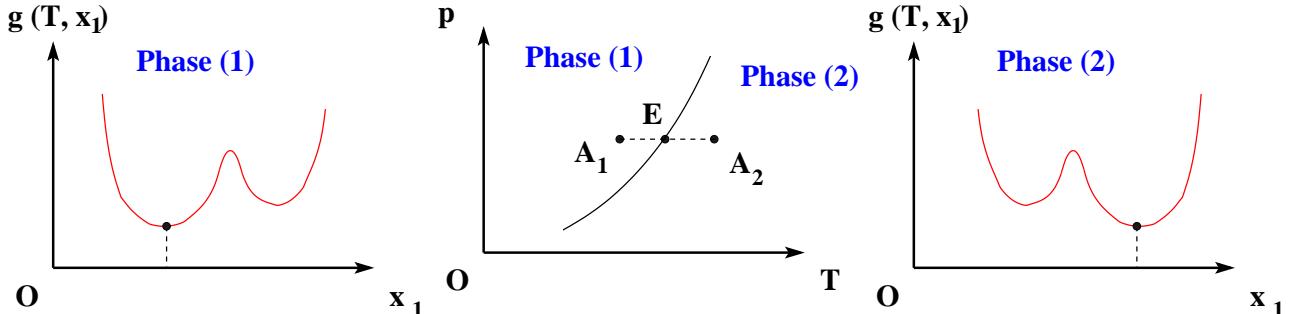


FIGURE 7.14 – Variations de $g(T, x_1)$ en fonction du titre x_1 de part et d'autres de la courbe d'équilibre

7.3.2 Fonctions d'état d'un corps pur diphasé

Fonctions d'état

Les deux phases d'un corps pur diphasé constituent deux sous-systèmes disjoints. À une température T et à une pression $p = \Pi(T)$, on note u_1 et h_1 les fonctions d'état massiques énergie interne et enthalpie de la phase (1) pure, et u_2 et h_2 les mêmes fonctions d'état massiques correspondant à la phase (2) pure. En suivant le même raisonnement que pour établir (7.2) et (7.4), on peut montrer que :

$$u = x_1 u_1 + (1 - x_1) u_2 \quad \text{et} \quad h = x_1 h_1 + (1 - x_1) h_2 \quad (7.10)$$

où x_1 est le titre de la phase (1).

Enthalpie de transition de phase

Pour une transition de phase $1 \rightarrow 2$, on appelle *enthalpie massique de transition de phase* $h_{1 \rightarrow 2}(T)$ ou *enthalpie de changement d'état* la différence des enthalpies massiques du corps pur entre les deux phases à la même température T et à la pression d'équilibre $p = \Pi(T)$:

$$h_{1 \rightarrow 2}(T) = h_2(T) - h_1(T)$$

L'enthalpie massique de transition de phase dépend de la température, et de la pression car celle-ci est liée à la pression par la relation $p = \Pi(T)$.

On définit ainsi une *enthalpie de fusion*, une *enthalpie de sublimation* et une *enthalpie de vaporisation* qui sont toutes positives car elles correspondent à une augmentation de l'entropie du système (figure 7.6). Ces trois enthalpies sont également fonction de la température.

On considère une transition de phase $1 \rightarrow 2$ réversible et isotherme à la température T pour une masse m de corps pur. La réversibilité implique que tout état intermédiaire est un état d'équilibre (§ 1.4.1). Or l'équilibre d'un corps pur sous deux phases est monovariant : en fixant la température, on fixe également la pression. L'évolution est donc isotherme et isobare. La variation d'enthalpie massique $h_{1 \rightarrow 2}(T)$ au cours de cette transformation isobare réversible est donc égale au transfert thermique Q/m nécessaire pour faire passer de manière réversible le corps pur de la phase (1) à la phase (2), en maintenant la température T et la pression $p = \Pi(T)$ constantes. C'est pourquoi l'enthalpie massique $h_{1 \rightarrow 2}(T)$ est également appelée *chaleur latente massique de changement d'état*¹⁰.

Il faut néanmoins noter que le transfert thermique dépend du chemin suivi entre les états initial et final, au contraire de l'enthalpie de transition de phase. Si la transformation n'est pas isobare réversible, Q/m et $h_{1 \rightarrow 2}(T)$ sont différents.

Entropie de transition de phase

On définit de même une *entropie massique de transition de phase* $s_{1 \rightarrow 2}(T)$ ou *entropie de changement d'état* par la différence des entropies massiques du corps pur entre les deux phases à la même température T et à la pression d'équilibre $p = \Pi(T)$:

$$s_{1 \rightarrow 2}(T) = s_2(T) - s_1(T)$$

Relation entre enthalpie et entropie de transition de phase

On considère à nouveau une transition de phase $1 \rightarrow 2$ réversible et isotherme à la température T pour une masse m de corps pur. Le 2^{ème} principe permet d'écrire :

$$s_{1 \rightarrow 2}(T) = s_2(T) - s_1(T) = \int_1^2 \frac{\delta Q/m}{T} = \frac{Q/m}{T} \quad \text{car} \quad T = \text{cste}$$

Comme $Q/m = h_{1 \rightarrow 2}(T)$, l'enthalpie et l'entropie de transition de phase sont liées par la relation :

$$s_{1 \rightarrow 2}(T) = \frac{h_{1 \rightarrow 2}(T)}{T} \tag{7.11}$$

10. On considérera dans ce polycopié que ces deux appellations sont rigoureusement équivalentes.

7.3.3 Equilibre d'un corps pur sous trois phases

On considère une masse m d'un corps pur subissant une transformation isotherme et isobare qui n'échange avec le milieu extérieur que du travail associé à des forces de pression. Lorsque ce corps est en équilibre sous trois phases (1), (2) et (3), on a cette fois :

$$G = m_1 g_1(T, p) + m_2 g_2(T, p) + m_3 g_3(T, p)$$

soit :

$$G = m[x_1 g_1(T, p) + x_2 g_2(T, p) + (1 - x_1 - x_2) g_3(T, p)]$$

en fonction des titres x_1 et x_2 des phases (1) et (2). On en déduit l'enthalpie libre massique :

$$g(T, p, x_1, x_2) = \frac{G}{m} = x_1 [g_1(T, p) - g_3(T, p)] + x_2 [g_2(T, p) - g_3(T, p)] + g_3(T, p)$$

L'état du système dépend donc des quatre variables indépendantes T , p , x_1 et x_2 . Pour que les trois phases puissent coexister à l'équilibre, il faut à la fois que :

$$\left(\frac{dg}{dx_1} \right)_{T, p, x_2} = 0 \quad \text{soit} \quad g_1(T, p) = g_3(T, p)$$

et

$$\left(\frac{dg}{dx_2} \right)_{T, p, x_1} = 0 \quad \text{soit} \quad g_2(T, p) = g_3(T, p)$$

La condition d'équilibre s'écrit donc finalement :

$$g_1(T, p) = g_2(T, p) = g_3(T, p) \quad (7.12)$$

Ces égalités des enthalpies libres massiques entraînent deux équations à deux paramètres p et T qui prennent donc une valeur unique lorsque les trois phases coexistent : les trois courbes d'équilibre se coupent dans le plan (p, T) au point triple (§ 8.5). La variance (§ 7.1.4) est nulle au point triple.

7.4 Classification de Ehrenfest des transitions de phase

D'après ce qui a été vu jusqu'à présent, il existe au moins deux types de transitions de phases : en tout point de la courbe de coexistence liquide - vapeur d'un fluide, on observe une chaleur latente de transition de phase. Ceci n'est plus vrai au point critique car on passe continuellement de la phase liquide à la phase vapeur sans chaleur latente.

Pour ordonner les transitions de phase, **Ehrenfest** a proposé en 1933 la classification suivante :

Une transition de phase est d'ordre n si la fonction enthalpie libre massique et ses dérivées jusqu'à l'ordre $n-1$ sont continues, tandis qu'une des dérivées d'ordre n au moins est discontinue

Dans cette définition, le terme *discontinu* doit être pris au sens physique et non mathématique. Il signifie simplement "une variation brutale de la grandeur considérée".

7.4.1 Les dérivées de la fonction enthalpie libre massique

Les dérivées premières de l'enthalpie libre massique g sont d'après (7.6) de la forme :

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p = -s \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T = v \quad (7.13)$$

tandis que les trois dérivées secondes s'expriment comme¹¹ :

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p \quad \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \quad \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T}\right) = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$$

D'après les définitions de c_p , χ_T et α représentant respectivement la *capacité thermique à pression constante* (5.44), le *coefficient de compressibilité isotherme* (1.3) et le *coefficient de dilatation isobare* (1.1), on en déduit qu'on a finalement :

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{c_p}{T} \quad \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T = -v \chi_T \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T}\right) = \alpha v \quad (7.14)$$

Les quantités c_p , χ_T et α étant accessibles par l'expérience, l'étude de leurs évolutions permet de remonter à la fonction g et ainsi de caractériser les transitions de phase.

7.4.2 Transitions de phase de 1^{ère} espèce

Généralités

D'après la définition, une transition de phase sera dite *de 1^{ère} espèce* ou *d'ordre un* si sa fonction enthalpie libre massique g est continue (en fonction de la température et de la pression) et que ses dérivées premières sont discontinues (figure 7.15 et 7.16).

En raisonnant sur la figure 7.15, on remarque que les deux courbes $g_1(T)$ et $g_2(T)$ ne sont pas discontinues en $T = T_c$, de même que leurs dérivées premières, secondes, etc ... Par contre, en passant de l'état (1) à l'état (2) à la transition, il y a discontinuité des dérivées de g car on passe d'une dérivée de la fonction g_1 à une dérivée de la fonction g_2 . Ces deux grandeurs n'ayant a priori aucune raison d'être reliées, cela signifie donc que s et v sont discontinues. Une chaleur latente $L = T m \Delta s$ est associée à la transition. Les dérivées d'ordre supérieur de g (c'est à dire c_p , χ_T et α) sont également discontinues¹².

En combinant les résultats de la figure 7.15 sur une large gamme de température, on voit que l'enthalpie libre de Gibbs est une fonction décroissante de la température dont la variation est illustrée sur la figure 7.17.

11. On a :

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p}\right) = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_T \right]_p = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial p} \left[\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_p \right]_T = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$$

L'enthalpie massique g étant une fonction d'état, l'ordre des dérivations n'importe pas et on obtient :

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p}\right) = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T}\right) \quad \text{soit} \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$$

On retrouve évidemment la 4^{ème} équation de Maxwell relative à l'enthalpie libre !

12. Le raisonnement fait ici à température T fixe et pression p variable (figure 7.16) ou à pression p fixe et température T variable (figure 7.15) devrait en fait faire intervenir les deux surfaces $g_1(p, T)$ et $g_2(p, T)$ dont on ne considère ici que les intersections avec les surfaces $p = Cste$ et $T = Cste$.

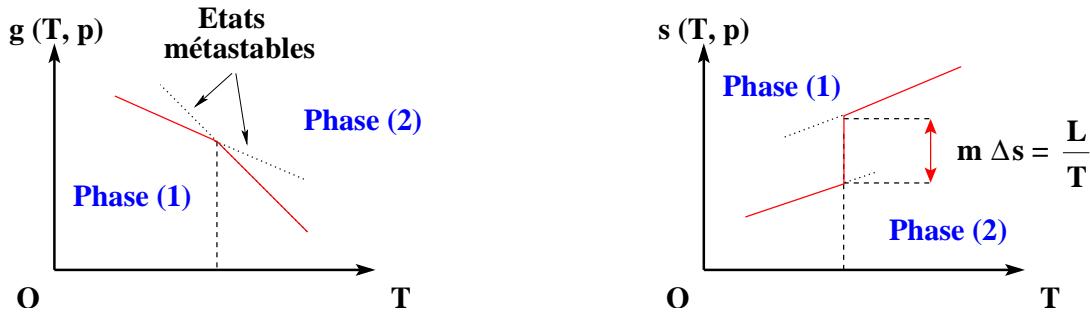


FIGURE 7.15 – Variation de l'enthalpie libre massique g (gauche) et de l'entropie massique s (droite) pour une transition de phase de 1^{ère} espèce (à pression p fixée). Les courbes en pointillés correspondent aux états métastables décrits au § 7.2

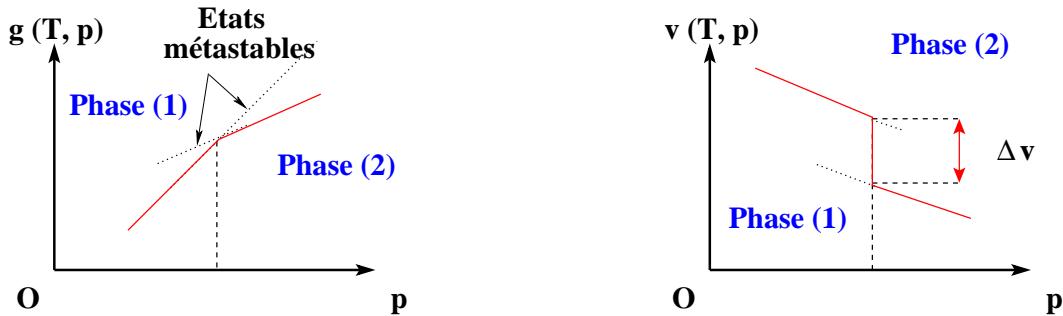


FIGURE 7.16 – Variation de l'enthalpie libre massique g (gauche) et du volume massique s (droite) pour une transition de phase de 1^{ère} espèce (à température T fixée). Les courbes en pointillés correspondent aux états métastables décrits au § 7.2

Formule de Clapeyron

Lors d'une transition de phase de 1^{ère} espèce, la pression et la température restent constantes. Par contre, il y a variation du volume et de l'entropie. On considère donc deux états d'équilibre M et M' voisins sur une courbe d'équilibre diphasique dans le diagramme (p, T) . Comme M est un état d'équilibre, on a :

$$g_1(T, p) = g_2(T, p)$$

où g_1 et g_2 représentent respectivement les enthalpies libres massiques des phases (1) et (2). On a de même pour l'état M' :

$$g_1(T + dT, p + pd) = g_2(T + dT, p + dp)$$

On déduit de ces deux relations que $dg_1 = dg_2$ le long de la courbe d'équilibre, ce qui s'écrit :

$$-s_1 dT + v_1 dp = -s_2 dT + v_2 dp \quad \text{soit encore} \quad s_{1 \rightarrow 2} = v_{1 \rightarrow 2} \frac{dp}{dT} \quad (7.15)$$

En combinant¹³ cette dernière relation avec (7.11), on obtient la *relation de Clapeyron pour les changements de phase* (1834) :

$$h_{1 \rightarrow 2} = T(v_2 - v_1) \frac{dp}{dT} \quad (7.16)$$

13. Comme la pression ne dépend que de la température pour une transition de phase, les dérivées partielles sont écrites avec des "d" droits comme des différentielles totales.

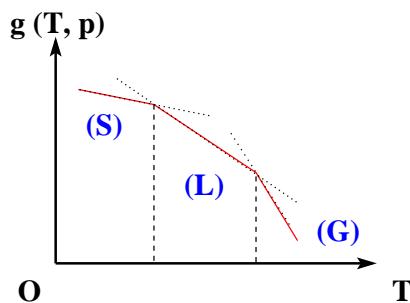


FIGURE 7.17 – Variation typique de l'enthalpie libre d'une substance pure en fonction de sa température

Cette relation est très générale et s'applique à toutes les transformations de phase du 1^{er} ordre. En particulier, on obtient :

$$\begin{cases} h_{L \rightarrow V} = T(v_V - v_L) \frac{dp}{dT} & \text{pour la courbe de vaporisation} \\ h_{S \rightarrow L} = T(v_L - v_S) \frac{dp}{dT} & \text{pour la courbe de fusion} \\ h_{S \rightarrow V} = T(v_V - v_S) \frac{dp}{dT} & \text{pour la courbe de sublimation} \end{cases}$$

A chaque fois les dérivées dp/dT sont à prendre le long des courbes d'équilibre correspondantes. Si on considère par exemple l'équilibre liquide - vapeur, on obtient expérimentalement que $dp/dT > 0$. Comme $v_L < v_V$, on déduit des expressions ci-dessus que $h_{L \rightarrow V} > 0$ et $h_{V \rightarrow L} < 0$.

7.4.3 Transitions de phase de 2^{ème} espèce et au delà

Généralités

D'après la définition ci-dessus, on dira qu'une transition de phase est *de 2^{ème} espèce ou d'ordre deux* si l'enthalpie libre massique et ses dérivées premières sont des fonctions continues, tandis que les dérivées secondes, troisièmes, .. de g sont discontinues (figure 7.18).

Comme pour une telle transformation l'entropie libre massique ne varie pas, les transitions de phase d'ordre supérieur ou égal à deux sont caractérisées par l'absence d'enthalpie de transition de phase.

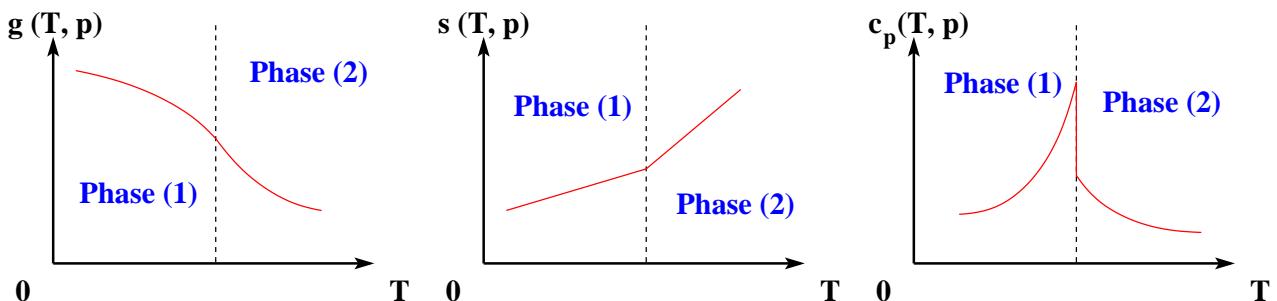


FIGURE 7.18 – Variations schématiques de l'enthalpie libre massique g (gauche), de l'entropie massique s (milieu) et la capacité thermique massique c_p (droite) pour une transition de phase de 2^{ème} espèce

On définit de la même façon une transition de phase *de 3^{ème} espèce ou d'ordre trois* si les dérivées secondes de g sont continues, tandis que les dérivées troisièmes sont discontinues. Les transitions d'ordre supérieur à deux sont souvent dites *d'ordre élevé*.

Formules d'Ehrenfest

Pour une transition de phase de 2^{ème} espèce, on ne peut plus appliquer la formule de Clapeyron (7.16). Pour établir des relations analogues, on écrit cette fois la continuité de l'entropie et du volume massiques pour deux états (1) et (2) infiniment proches sur la courbe de coexistence des deux phases. On déduit tout d'abord de :

$$s_1(T, p) = s_2(T, p) \quad \text{et} \quad s_1(T + dT, p + dp) = s_2(T + dT, p + dp)$$

que $ds_1 = ds_2$. Or :

$$ds = \frac{c_p}{T} dT + \frac{k}{T} dp \quad \text{avec} \quad k = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = -\alpha T v$$

d'après (5.64). On en déduit :

$$c_{p1} \frac{dT}{T} - \alpha_1 v dp = c_{p2} \frac{dT}{T} - \alpha_2 v dp$$

d'où l'on obtient :

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_s = \frac{c_{p2} - c_{p1}}{T v (\alpha_2 - \alpha_1)} \quad (7.17)$$

prise à s constant car $ds_1 = ds_2$. De la même manière, on déduit de :

$$v_1(T, p) = v_2(T, p) \quad \text{et} \quad v_1(T + dT, p + dp) = v_2(T + dT, p + dp)$$

que $dv_1 = dv_2$. Or :

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T dp = \alpha v dT - \chi_T v dp$$

d'après les définitions des coefficients de dilatation isobare α (1.1) et de compressibilité isotherme χ_T (1.3). On en déduit que :

$$\alpha_1 v dT - \chi_{T_1} v dp = \alpha_2 v dT - \chi_{T_2} v dp$$

d'où l'on obtient :

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_v = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\chi_{T_2} - \chi_{T_1}} \quad (7.18)$$

également prise à s constant. Les relations (7.17) et (7.18) sont connues sous le nom de *relations d'Ehrenfest* et forment l'équivalent de la relation de **Clapeyron** pour une transition de phase du 2^{ème} ordre.

Exemples de transitions d'ordre élevé

Une substance ferromagnétique perd son aimantation spontanée dès qu'elle dépasse la température de Curie. A titre d'exemple, la capacité thermique du fer est représentée en fonction de la température sur la figure 7.19. Comme elle est continue et que seule sa dérivée est discontinue, cette transition est une transition de 3^{ème} espèce.

Par contre, la capacité thermique du nickel est discontinue (figure 7.20), ce qui est le signe d'une transition de 2^{ème} espèce.

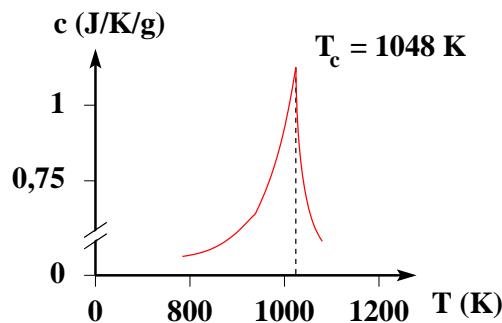


FIGURE 7.19 – Capacité thermique du fer en fonction de la température

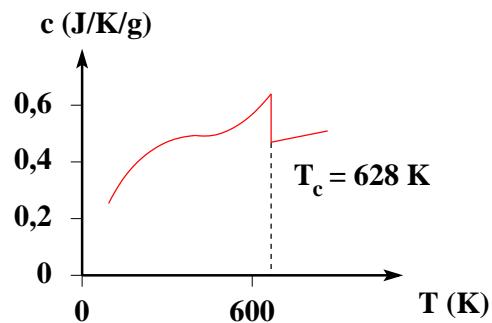


FIGURE 7.20 – Capacité thermique du nickel en fonction de la température

7.4.4 Exemple de la transition liquide-vapeur d'un fluide

On peut retrouver les caractéristiques des transitions de phase sur le diagramme $g = f(v)$ d'un fluide (figure 7.21) à proximité de la courbe d'équilibre liquide-vapeur.

On aura deux minima dans les phases liquide et gazeuse : l'un sera stable et l'autre métastable. Les courbes $g(v)$ se déforment lorsque p ou T varient. Sur la courbe d'équilibre, en D , ces deux minima correspondent à la même valeur du potentiel ($g(v_1) = g(v_2)$). La transition de phase est du 1^{er} ordre car on observe une discontinuité du volume $\Delta v = v_1 - v_2$ lors de la transition.

En parcourant la courbe d'équilibre, les deux minima se rapprochent et sont confondus au point critique en C (pour lequel $v_1 = v_2$). La transition de phase est du 2^{ème} ordre au point critique car elle s'effectue sans discontinuité de volume.

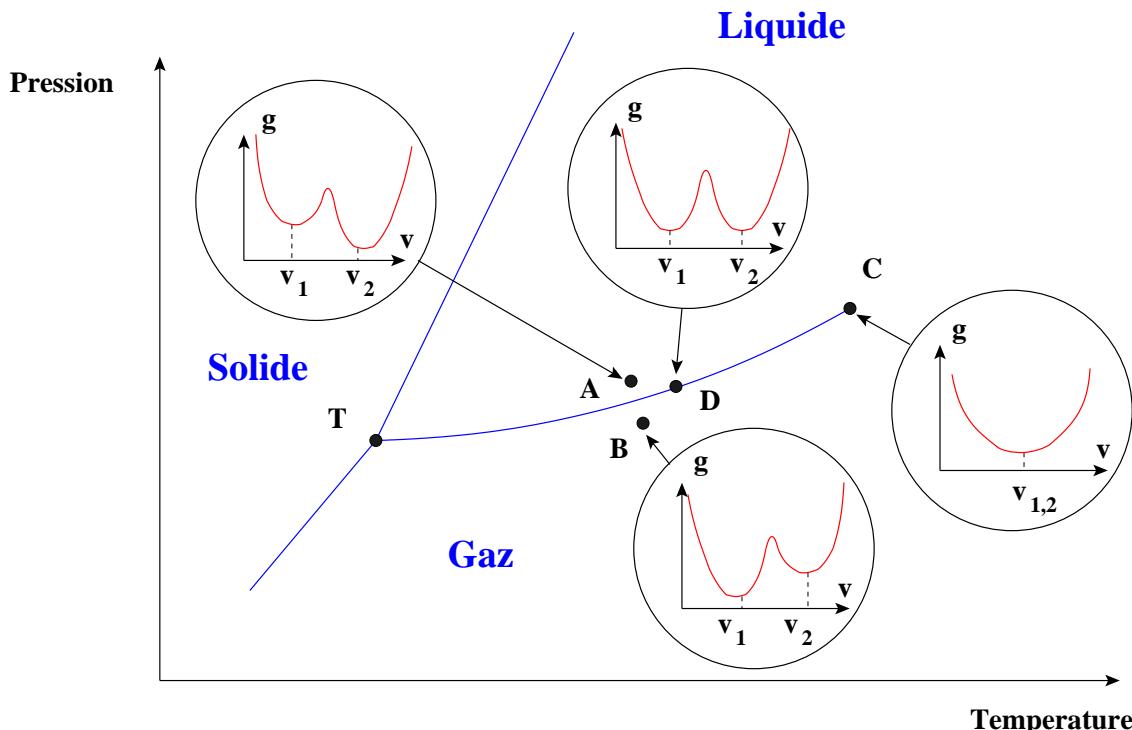


FIGURE 7.21 – Le potentiel thermodynamique g permet de décrire la transition liquide-gaz d'un fluide puisqu'elle s'effectue à p et T constants

Exercice 7.6 : Evolution de la température de fusion avec la pression

L'enthalpie de fusion de la glace à 273.16 K est 6.0 kJ/mole et la variation correspondante de volume est $-1.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$. A quelle température la glace fond-elle à 1000 atm ?

7.5 Aspect dynamique des transitions de phase

Ce paragraphe aborde qualitativement les problèmes de la dynamique et de la cinétique des transitions de phase. Par exemple, pour passer d'une phase I (stable à haute température) à une phase II (stable à basse température), l'expérience montre qu'il existe la plupart du temps des *germes* de la phase II dans la phase I, à des températures T proches de la température de transition T_c mais néanmoins supérieures à T_c (figure 7.22). La formation de germes d'une phase dans une autre, à une température supérieure à la température de transition, est appelée la *nucléation*¹⁴. Ces germes sont des cristaux dans une phase liquide, des gouttes de liquide dans une phase vapeur, des bulles de vapeur dans un liquide, etc ...

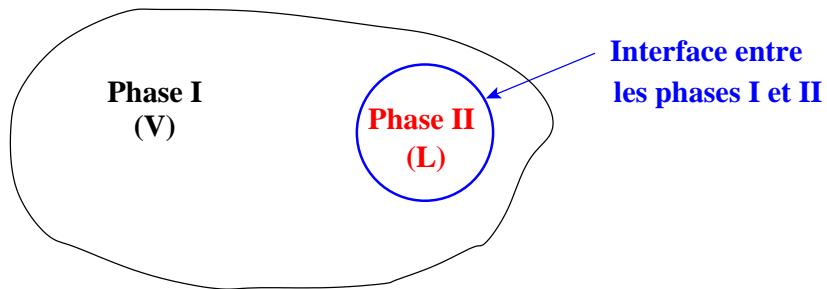


FIGURE 7.22 – Un germe de la phase II peut se former dans la phase I. C'est le phénomène de nucléation présenté ici entre la phase liquide et la phase vapeur

La nucléation met en jeu une force dite de *tension superficielle entre phases* qui s'exerce à la surface de séparation entre les deux phases. En prenant l'exemple de l'apparition d'une goutte de liquide de rayon r dans une phase vapeur, la nucléation s'accompagne d'une variation de l'enthalpie libre exprimée par la *relation de Volmer* :

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 (\mu_\ell - \mu_v) + 4 \pi \sigma r^2 \quad (7.19)$$

où μ_ℓ et μ_v sont les *potentiels chimiques par molécules* dans les phases liquide et vapeur, et σ la *tension superficielle*. Dans cette relation, le 1^{er} terme représente l'énergie de volume et le 2^{ème} l'énergie surfacique liée à l'interface. En dessous d'un certaine température, il est énergétiquement plus favorable de créer une zone de liquide dans la phase vapeur, plutôt que de conserver l'ensemble du système sous la phase vapeur¹⁵.

Remarque : On peut noter que la cinétique de la propagation de la cristallisation est très diverse et varie avec la viscosité du milieu. Par exemple, l'eau, liquide peu visqueux, cristallise avec des vitesses

14. Il existe d'autres mécanismes que la nucléation pour expliquer les transitions de phase, mais ils ne seront pas abordés ici.

15. On trouvera beaucoup plus de détails dans [17, chapitres 11 et 12].

de l'ordre de 10 cm/s^{16} , tandis que certains matériaux très visqueux comme le verre peuvent voir leur état de surfusion "cinétiquement bloqué".

Exercice 7.7 : Surfusion et croissance cristalline

On considère un système de volume V constant composé d'une phase liquide pure, surfondue, et d'un petit cristal du même corps pur, de rayon r . On suppose que la température du système reste constante.

1. Pourquoi peut-on utiliser dans ce problème l'énergie libre F ? On note f_ℓ et f_s les énergies libres volumiques des phases liquide et solide, dont on suppose qu'elles ne dépendent que de la température. Quel est le signe de $f_\ell - f_s$?
 2. En notant A l'énergie libre surfacique totale rendant compte de l'interaction liquide-solide, donner l'expression de l'énergie libre totale du système
 3. Calculer la variation d'énergie libre $\Delta F(r)$, ou *énergie libre de formation cristalline*, correspondant à l'apparition du cristal sphérique de rayon r . Etudier cette fonction. Commenter
-

7.6 Approche théorique des transitions de phase (*)

Ce paragraphe (principalement basé sur [33]) aborde de manière succincte des notions délicates qui sont généralement traitées en 3^{ème} cycle. Ces notions ne sont donc pas au programme de l'oral de l'Agrégation, mais peuvent être posées à l'écrit (voir par exemple la composition de physique de 2006). On évoque en particulier ici des composés constitués de plusieurs corps pur.

7.6.1 Exposants critiques

On peut montrer expérimentalement que le long de la courbe de coexistence d'un fluide, la moyenne des densités du liquide ρ_ℓ et du gaz ρ_g varie linéairement avec la température (figure 7.23). On traduit ceci par la *loi du diamètre rectiligne* :

$$\frac{\rho_\ell + \rho_g}{2\rho_c} = 1 + a \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (7.20)$$

où a est un paramètre caractéristique du fluide et ρ_c et T_c la densité et la température au point critique. On peut également montrer qu'aux alentours du point critique, la différence de densité entre les phases liquide et vapeur suit une loi en puissance de la forme :

$$\frac{\rho_\ell - \rho_g}{2\rho_c} = B \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta \quad (7.21)$$

où B est un paramètre dépendant du fluide et β un *exposant critique*. Le parallélisme des droites représentant $\rho_\ell - \rho_g$ en fonction de $1 - T/T_c$ sur la figure 7.24 montre que la valeur de β est quasiment identique pour tous les fluides dans une gamme très large de températures et de densités, et toujours proche de $1/3$. La figure (7.25) est un diagramme classique¹⁷ représentant la température réduite en fonction de la densité réduite. L'accord de (7.21) avec les données expérimentales est une autre illustration du principe des états correspondants (§ 6.1.3). En raison de la loi du diamètre rectiligne (7.20), les deux différences $\rho_\ell - \rho_c$ et $\rho_c - \rho_g$ suivent également une loi en puissance avec le même exposant critique β .

16. Une anecdote célèbre explique ainsi le sort de chevaux pris dans les glaces du lac Ladoga en Karélie en 1942.

17. E.A. Guggenheim, *The Principle of Corresponding States*, Journal of Chemical Physics, vol. 13, 253-261, juillet 1945.

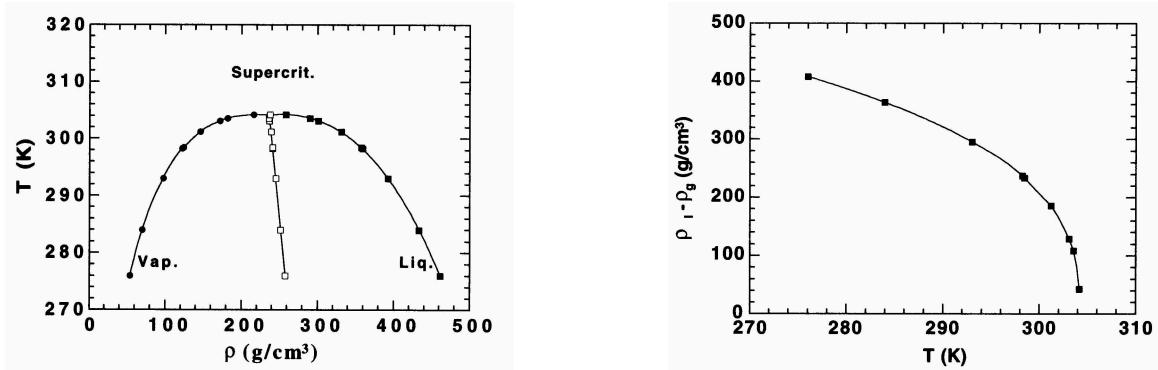


FIGURE 7.23 – Densités du dioxyde de carbone CO_2 liquide et gazeux (gauche) et différence entre ces deux densités au voisinage du point critique (droite) (d'après [33, page 153])

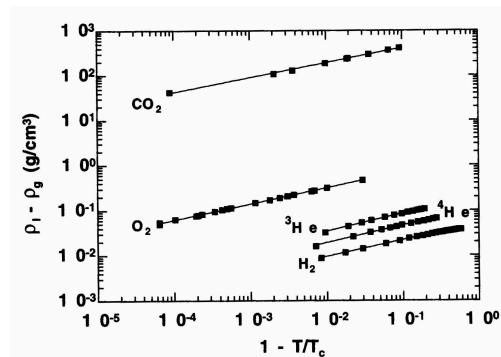


FIGURE 7.24 – La variation de $\rho_l - \rho_g$ en fonction de $1 - T/T_c$ indique une même pente pour tous les fluides au voisinage de T_c , donc un même exposant β (d'après [33, page 154])

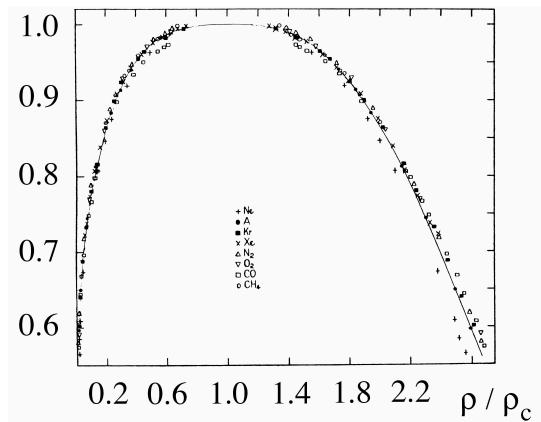


FIGURE 7.25 – Température réduite en fonction de la densité réduite pour divers fluides (Ne , Ar , Kr , Xe , N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4). La courbe est calculée à partir de (7.21) avec $\beta = 1/3$

7.6.2 Notion de paramètre d'ordre

Ce concept a été introduit en 1937 par **Landau** qui a remarqué qu'un changement de phase sans chaleur latente dans un solide s'accompagnait d'un changement de symétrie. Par exemple, à basse température, l'alliage Cu-Zn (laiton β) a une structure cristalline cubique simple, alors que la phase à haute température est cubique à face centrée : elle est plus symétrique que la phase à basse température (figure 7.26). On dit que la phase stable à basse température est *ordonnée* et que la phase stable à haute température est *désordonnée*. La transition de phase associée au changement de symétrie, ou *brisure de symétrie*, est parfois appelée *transition ordre-désordre*.

Lors d'un abaissement de la température, une transition de phase va se traduire par un accroissement de l'ordre du système. On caractérise une transition de phase par une variable thermodynamique η , appelée *paramètre d'ordre*, qui sera nulle (à pression fixée) au dessus de la température de transition et non nulle en dessous. La valeur finie du paramètre d'ordre servira alors d'estimateur pour évaluer les différences de structure entre les deux phases. Il faut noter que la détermination de la variable servant de paramètre d'ordre n'est pas toujours simple. La table 7.2 donne quelques exemples de paramètres d'ordre :

- Pour la transition ferromagnétique - paramagnétique, on prendra l'aimantation \mathcal{M} comme paramètre d'ordre (\mathcal{M} est nulle au dessus de la température de Curie¹⁸ et non nulle en dessous) et le champ magnétique comme variable conjuguée.

Cette transition s'accompagne d'une modification de l'ordre du système. Dans la phase ordonnée (ferromagnétique),

18. La température de transition vaut par exemple 1043 K pour Fe, 293 K pour Gd, 70 K pour EuO et 16,5 K pour EuS.

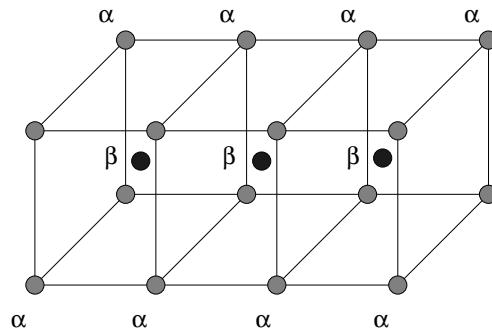


FIGURE 7.26 – L'alliage Cu-Zn tend à former un système ordonné à basse température : tous les atomes de cuivre occupent les sites α , tandis que les atomes de zinc occupent les sites β . A haute température, les deux types d'atomes se répartissent indifféremment sur les sites α et β . En augmentant la température, on passe d'une symétrie cubique centrée à une symétrie cubique simple

on observe une aimantation permanent en l'absence de champ magnétique. Cette aimantation disparaît dans la phase désordonnée (paramagnétique)

- Pour la transition liquide - gaz d'un fluide, on choisit comme paramètre d'ordre la différence $|\rho_\ell - \rho_g|$. Ce paramètre est bien non nul en tout point de la courbe de coexistence autre que le point critique. La variable conjuguée est le potentiel chimique.

On peut remarquer que cette transition ne s'accompagne pas d'une modification de l'ordre du système. Si le système est à l'équilibre, le potentiel thermodynamique Φ pertinent est minimum. Le paramètre d'ordre η est donc solution de :

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \right)_{T, p} = 0 \quad (7.22)$$

puisque d'après le postulat de Duhem (§ 7.1.4), η n'est fonction que de T et p .

Transition	Paramètre d'ordre η	Variable thermodynamique conjuguée
Liquide - gaz	$ \rho_\ell - \rho_g $	μ
Ferro - paramagnétique	Aimantation \mathcal{M}	Champ magnétique H
Ferro - paraélectrique	Polarisation \mathcal{P}	Champ électrique E
Ordre - désordre dans un alliage	Différence des probabilités d'occupation des deux sites	Différence de potentiels chimiques

TABLE 7.2 – Paramètres d'ordre et variables thermodynamiques conjuguées pour quelques transitions de phase (d'après [17])

Remarque : Une transition de phase associée à un paramètre d'ordre η peut être sensible à l'action d'un champ extérieur. Par exemple, la température critique de la transition ferro-paraélectrique est sensible à la pression. De plus, l'ordre d'une transition de phase peut être modifié par une action extérieure comme la pression. Le point où se produit la transition est appelé *point multicritique*.

7.6.3 Théorie des groupes de renormalisation

La notion de groupe de renormalisation a été proposée vers 1970 par K.G. Wilson. Elle permet de traiter un nombre très important de problèmes de physique théorique, allant des transitions de phases à la physique des particules. Cette théorie très complexe part du constat qu'un phénomène critique est régi par des événements recouvrant une immense échelle de longueur. En effet, la taille des fluctuations près d'un point critique n'est limitée d'un côté de la transition que par les distances entre particules, et de l'autre par la taille du système.

Au dessous d'un point critique, des fluctuations de la phase stable à haute température sont présentes dans la phase stable à basse température. Le contraire est également vrai au dessus du point critique. La transition apparaît comme la température à laquelle les longueurs de corrélation des deux types de fluctuation deviennent égales et divergent. Le système est alors invariant par rapport à n'importe quel changement d'échelle.

La théorie des groupes de renormalisation permet d'identifier le point critique d'une transition. On rend alors compte des transitions de phase en incluant dans l'expression des potentiels thermodynamiques des termes qui dépendent des exposants critiques définis au § 7.6.1 qui divergent à la température critique.

7.6.4 Thermodynamique des transitions du 2^{ème} ordre

On peut généraliser les explications du § 7.4.4 à toute transition de phase en remplaçant le volume massique par toute autre variable pertinente, en particulier le paramètre d'ordre η . A pression et température fixées, les courbes représentant la variation de l'enthalpie massique en fonction du paramètre d'ordre auront l'allure de la figure 7.21.

Les transitions du 2^{ème} ordre ont généralement pour point commun que la phase à haute température a une symétrie plus élevée que la phase à basse température. Le cas où le groupe de symétrie de la première est un sous groupe de celui de la seconde est particulièrement important car il a servi à Landau en 1937 pour introduire sa théorie des transitions continues. En s'annulant à la température de transition et en restant nul au delà, le paramètre d'ordre η caractérise la brisure de symétrie qui se produit à la transition.

Par exemple, l'enthalpie libre (ou tout autre potentiel thermodynamique pertinent) est minimum pour $\eta = 0$ pour toute température supérieure à T_c . La stabilité de cet équilibre impose que :

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} \right)_{T > T_c, p} > 0 \quad (7.23)$$

En dessous de T_c la phase de plus haute symétrie est instable. Cette condition d'instabilité s'écrit :

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} \right)_{T < T_c, p} < 0 \quad (7.24)$$

On admettra que l'équilibre stable correspond à au moins deux valeurs non nulles du paramètre d'ordre telles que les deux conditions (7.23) et (7.24) soit simultanément satisfaites. On identifiera donc finalement T_c avec la température pour laquelle :

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2} \right)_{T, p} = 0 \quad (7.25)$$

Pour toute température supérieure à T_c , l'enthalpie libre est minimale.

7.6.5 Théorie de Landau des transitions du 2^{ème} ordre

L'hypothèse fondatrice de la théorie de Landau est de postuler qu'au voisinage de la température critique T_c , c'est à dire pour des petites valeurs de $|\eta|$, l'enthalpie libre g peut se développer en série de Taylor du paramètre d'ordre :

$$g(\eta) = g_0 + g_1 \eta + g_2 \eta^2 + g_3 \eta^3 + g_4 \eta^4 + \dots \quad (7.26)$$

où les g_i peuvent dépendre des paramètres intensifs caractéristiques du système (pression, température et composition chimique). A température, pression et composition chimique données, la valeur d'équilibre du paramètre d'ordre est donnée par la contrainte (7.22) appliquée au développement (7.26). On se limitera à un développement du 4^{ème} ordre en η . On cherche maintenant à exprimer les paramètres g_i du développement (7.26). On obtient successivement :

- Comme $\partial g / \partial \eta = 0$ pour $T > T_c$, on doit avoir $g_1 = 0$.
- La condition de stabilité de l'équilibre pour $T > T_c$ ($\partial^2 g / \partial \eta^2 > 0$) implique que $g_2 > 0$. En dessous de la température de transition, le critère d'instabilité (7.24) en $\eta = 0$ implique que $g_2 < 0$. On voit donc que la température de transition est celle qui change le signe de g_2 . La façon la plus simple de modéliser ceci est de prendre g_2 sous la forme :

$$g_2 = a(T - T_c)$$

où a est une constante positive.

- Pour que le point de transition soit lui-même stable, les mêmes conditions imposent $g_3(T_c) = 0$ et $g_4 > 0$.
- Les coefficients g_2 et g_3 s'annulent donc tous les deux à la température de transition. Pour des raisons de simplicité, on pose souvent $g_3(T) \equiv 0$ pour toute température T , en supposant que g_4 restera positif (au moins au voisinage de T_c) pour que $g(\eta)$ ne s'annule pas à une autre température que T_c . C'est pourquoi la forme la plus simple pour g_4 est $g_4 = b$, avec b constante positive.

Le développement le plus simple de l'enthalpie libre au voisinage de la température critique est donc finalement de la forme :

$$g(\eta) = g_0(T) + a(T - T_c)\eta^2 + b\eta^4 \quad (7.27)$$

Pour obtenir les valeurs de η qui minimisent g et la stabilité de cet équilibre, on doit évaluer :

$$\frac{dg}{d\eta} = 2a(T - T_c)\eta + 4b\eta^3 \quad \text{et} \quad \frac{d^2g}{d\eta^2} = 2a(T - T_c) + 12b\eta^2$$

Pour $T \geq T_c$, la seule racine réelle est $\eta = 0$ et correspond à un équilibre stable. Pour $T < T_c$, les trois racines sont $\eta = 0$ et $\eta = \pm\sqrt{2a/b(T_c - T)}$. La racine $\eta = 0$ correspond à g maximum et doit donc être rejetée (l'équilibre est instable). Il ne reste plus que les deux solutions non-nulles :

$$\eta_{eq} = \pm \sqrt{\frac{2a}{b}(T_c - T)} \quad (7.28)$$

Ce modèle prévoit donc l'existence d'une transition de phase pour $T = T_c$. La figure 7.27 représente l'allure des graphes de $g - g_0$ pour diverses températures. Au dessous de la température critique T_c , la phase de basse symétrie est stable, tandis que la phase de haute symétrie est instable. Au dessus de T_c , seule la phase de haute symétrie est stable.

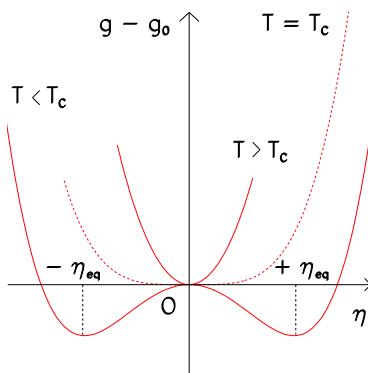


FIGURE 7.27 – Variation, dans le modèle de Landau, de l'enthalpie libre g en fonction du paramètre d'ordre η lors d'une transition de phase du 2^{ème} ordre, pour diverses valeurs de la température

Remarque : L'extension de la théorie de Landau aux transitions du 1^{er} ordre implique deux hypothèses : l'existence d'un paramètre d'ordre η et la possibilité de développer le potentiel thermodynamique au voisinage de la transition. Ceci n'est pas trivial pour une transition du 1^{er} ordre car une telle transition est associée à une discontinuité des variables. Le paramètre d'ordre η sera donc discontinu à la transition. A l'aide de quelques hypothèses ad-hoc, on peut néanmoins construire une théorie qui permet par exemple de bien reproduire la transition ferro-paraélectrique de BaTiO₃ à $T_c = 135$ °C, mais ceci reste une exception. Dans la plupart des cas, la théorie de Landau ne permet pas de rendre compte de manière satisfaisante des transitions de phase du 1^{er} ordre.

7.7 Cas particulier de l'hélium

L'hélium est un corps pur particulier. Sa configuration électronique fait qu'il ne se lie chimiquement à aucun corps, mis à part le fluor, qu'il est très difficilement ionisable, et qu'il n'interagit que très peu par liaison attractive à grande distance avec les autres molécules (du type des forces de van der Waals).

L'hélium est le seul corps pur à exister sous deux phases différentes à l'état liquide. L'hélium ${}^4\text{He}$ possède deux points triples λ_s et λ_g dont les coordonnées respectives sont :

$$\lambda_s \left\{ \begin{array}{l} T_s = 1,74 \text{ K} \\ p_s = 29,1 \text{ bar} \end{array} \right. \quad \text{et} \quad \lambda_g \left\{ \begin{array}{l} T_g = 2,19 \text{ K} \\ p_g = 0,05 \text{ bar} \end{array} \right.$$

Les deux phases liquides He-I (liquide "normal") et He-II ("superfluide") sont en équilibre le long de la *ligne* λ entre λ_s et λ_g (figure 7.28). Les courbes de fusion et de vaporisation ne se rencontrent pas. L'hélium He-II a des propriétés très particulières (telle que l'absence de viscosité) qui résultent d'un phénomène d'origine quantique, la *condensation de Bose-Einstein*, se manifestant au niveau macroscopique.

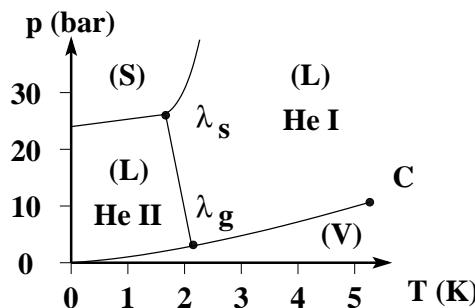


FIGURE 7.28 – Diagramme (p, T) de l'hélium ${}^4\text{He}$.
La ligne λ relie les deux points triples λ_s et λ_g

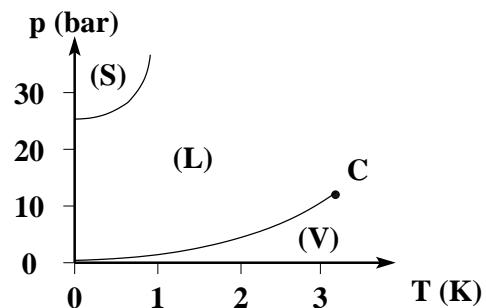


FIGURE 7.29 – Diagramme (p, T) de l'hélium ${}^3\text{He}$

La capacité thermique massique c de He-I augmente considérablement aux alentours de $T \approx 2,17 \text{ K}$. La courbe donnant c en fonction de T (figure 7.30) à l'allure de la lettre λ , d'où le nom donné au point triple correspondant : ce diagramme met en évidence une transition de phase de 2^{ème} espèce entre He-I et He-II. La phase solide n'existe qu'à très haute pression et n'est jamais en équilibre avec sa vapeur car il n'existe pas de point triple commun aux phases solide, liquide et gazeuse.

L'isotope ${}^3\text{He}$ de l'hélium, beaucoup moins abondant, présente également une singularité en n'ayant pas non plus de point triple commun aux phases solide, liquide et gazeuse (figure 7.29). En champ magnétique nul, il existe deux phases superfluides non représentées sur la figure 7.29 car elles se situent en dessous de 3 mK.

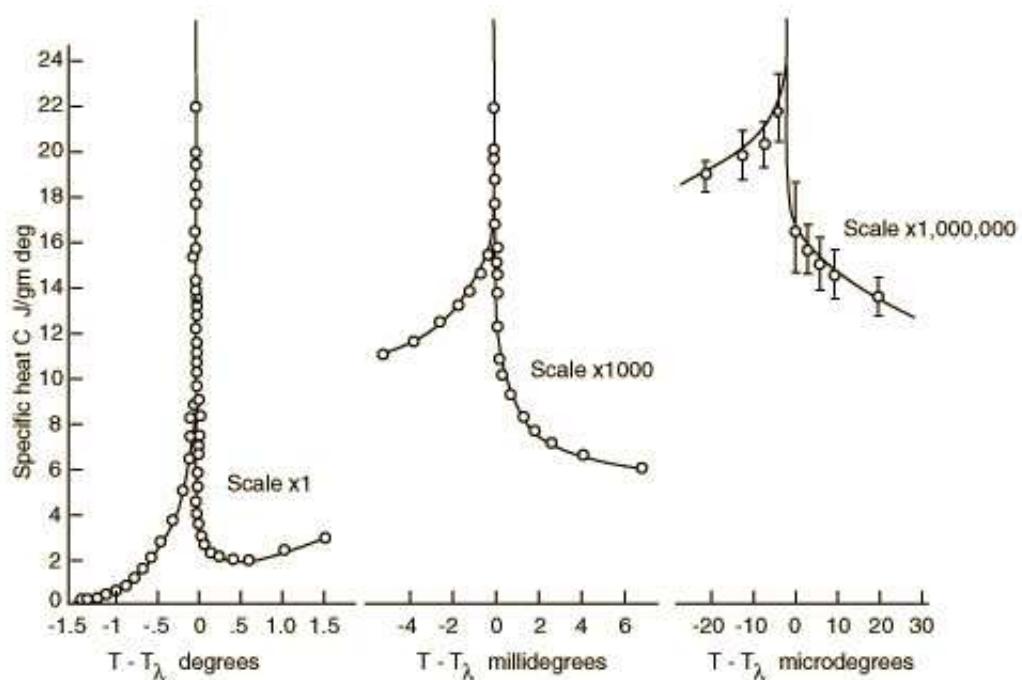


FIGURE 7.30 – Capacité thermique massique de l'hélium ^4He liquide (figure extraite de Buckingham and Fairbank, 1961)

Chapitre 8

Equilibre d'un corps pur sous plusieurs phases

Sommaire

8.1	Equilibre liquide - vapeur	162
8.2	Equilibre solide - liquide	170
8.3	Equilibre solide - vapeur	171
8.4	Equilibre solide - solide	172
8.5	Etude du point triple	175

Ce chapitre traite principalement des équilibres diphasiques sur plusieurs exemples et donne quelques considérations sur l'équilibre triphasique solide-liquide-vapeur.

8.1 Equilibre liquide - vapeur

La courbe d'équilibre entre les états liquide et vapeur est généralement appelée *courbe de vaporisation*.

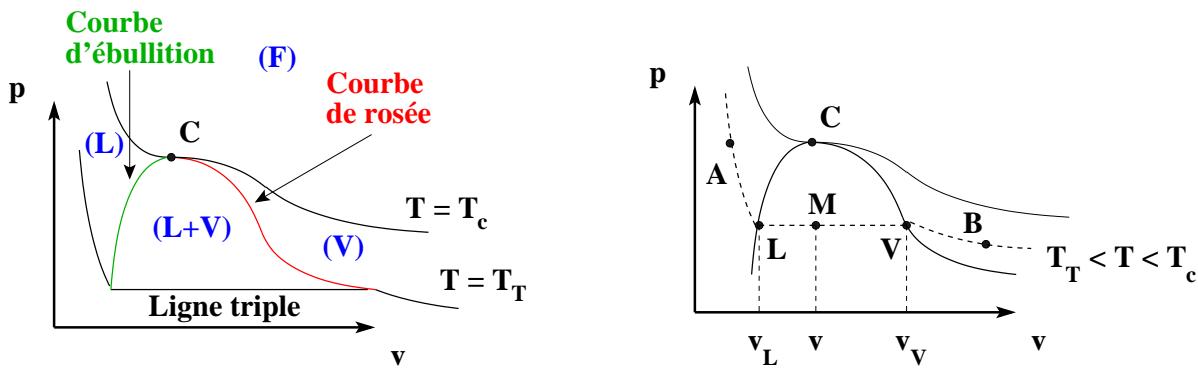
8.1.1 Diagrammes

Diagramme (p, v)

La partie gauche de la figure 8.1 représente le diagramme (p, v) pour l'équilibre liquide - vapeur d'un corps pur. Selon les valeurs de p et v , l'état représenté est monophasique (liquide (L), vapeur (V) ou fluide (F)) ou diphasique (liquide + vapeur). La ligne triple (correspondant à $T = T_T$) ferme le diagramme vers les basses pressions.

Sur la partie droite de la figure 8.1 (déjà vue au § 7.1.5), la courbe $ALVB$ correspond à une isotherme avec $T < T_C$. Elle peut se décomposer en trois parties :

- de A à L , le système est divariant et correspond à une phase liquide pure
- de L à V , le système est monovariant et correspond à un mélange liquide - vapeur
- de V à B le système est divariant et correspond à une phase gazeuse pure


 FIGURE 8.1 – Diagramme (p, v) pour l'équilibre liquide - vapeur

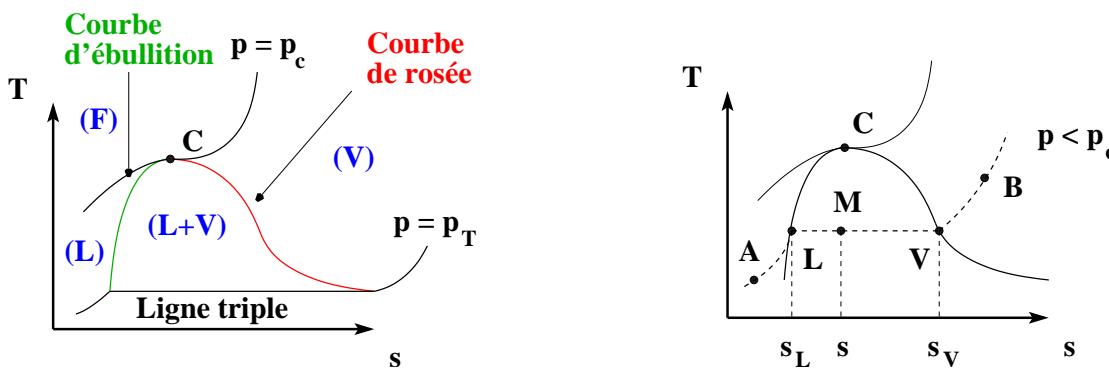
Le point L correspond à l'apparition de la première bulle de vapeur dans le sens $A \rightarrow L \rightarrow V \rightarrow B$ ou à la disparition de la dernière bulle de vapeur dans le sens $B \rightarrow V \rightarrow L \rightarrow A$. Le lieu des points L lorsque la température varie s'appelle la *courbe d'ébullition*. De même, le point V correspond à la disparition de la dernière goutte de liquide dans le sens $A \rightarrow L \rightarrow V \rightarrow B$ ou à l'apparition de la première goutte de liquide dans le sens $B \rightarrow V \rightarrow L \rightarrow A$. Le lieu des points V lorsque la température varie est la *courbe de rosée*.

Un mélange liquide - vapeur (c'est à dire un palier dans le plan (p, v)) est appelé *vapeur saturante* et la pression d'équilibre liquide - vapeur est appelée *pression de vapeur saturante*. Si au contraire le système ne comporte que la phase vapeur, cette dernière est dite *sèche*.

La réunion de la courbe de rosée et de la courbe d'ébullition, qui délimitent le domaine d'existence d'une vapeur saturante, est appelée la *courbe de saturation* ou *binodale* (§ 6.2.4).

Diagramme (T, s)

La partie gauche de la figure 8.2 représente le diagramme (T, s) pour l'équilibre liquide - vapeur d'un corps pur. Selon les valeurs de T et s , l'état représenté est monophasique (liquide (L), vapeur (V) ou fluide (F)) ou diphasique (liquide + vapeur). La ligne triple (correspondant à $p = p_T$) ferme le diagramme vers les basses pressions.


 FIGURE 8.2 – Diagramme (T, s) pour l'équilibre liquide - vapeur

Sur la partie gauche de la figure 8.2 (déjà vue au § 7.1.5), la courbe $ALVB$ correspond à une isobare avec $p < p_c$. Elle peut se décomposer en trois parties :

- de A à L , le système est divariant et correspond à une phase liquide pure
- de L à V , le système est monovariant et correspond à un mélange liquide - vapeur

- de V à B le système est divariant et correspond à une phase gazeuse pure

Le point L correspond à l'apparition de la première bulle de vapeur dans le sens $A \rightarrow L \rightarrow V \rightarrow B$ ou à la disparition de la dernière bulle de vapeur dans le sens $B \rightarrow V \rightarrow L \rightarrow A$. Le lieu des points L lorsque la température varie est la *courbe d'ébullition*. De même, le point V correspond à la disparition de la dernière goutte de liquide dans le sens $A \rightarrow L \rightarrow V \rightarrow B$ ou à l'apparition de la première goutte de liquide dans le sens $B \rightarrow V \rightarrow L \rightarrow A$. Le lieu des points V lorsque la température varie est la *courbe de rosée*.

8.1.2 Energie interne de changement d'état dans une vaporisation

Le travail des forces de pression associées au passage réversible d'une masse m de corps pur de l'état liquide à l'état gazeux est $\delta W_{rev} = -p_s(T) dV$ où $p_s(T)$ est la pression de vapeur saturante à la température T . Le travail W_{rev} et la quantité de chaleur Q_{rev} échangés lors du changement d'état s'écrivent donc :

$$W_{rev} = -p_s(T) m [v_V(T) - v_L(T)] \quad \text{et} \quad Q_{rev} = m h_{L \rightarrow V}(T)$$

La variation d'énergie interne massique lors du changement d'état, appelée *énergie interne de changement d'état*, s'écrit en appliquant le 1^{er} principe :

$$\Delta u = u_V - u_L = -p_s(T) [v_V(T) - v_L(T)] + h_{L \rightarrow V}(T)$$

Pour de l'eau à 373 K, on aura par exemple $W_{rev}/m \approx -170 \text{ J/g}$ et $Q_{rev}/m = h_{L \rightarrow V} \approx 2260 \text{ J/g}$. On obtient donc $\Delta u \approx 2090 \text{ J/g}$. On retiendra que la variation d'énergie interne est essentiellement due au terme enthalpique.

8.1.3 Etude du point critique

La courbe de rosée et la courbe d'ébullition se rejoignent au point critique C pour lequel l'isotherme critique présente un point d'inflexion à tangente horizontale. On a donc :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T=T_c} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T=T_c} = 0$$

On en déduit notamment que le coefficient de compressibilité isotherme χ_T donné par (1.3) est infini au point critique.

Les points L et V sont confondus au point critique, donc les volumes massiques des phases liquide et vapeur sont égales. On en déduit que leurs masses volumiques sont égales et donc qu'elles sont inséparables par l'effet de la pesanteur. Le liquide et la vapeur ont exactement les mêmes propriétés au point critique.

De manière générale, l'écart entre les propriétés des phases liquide et vapeur diminue progressivement en allant du point triple au point critique et ces propriétés deviennent identiques pour des températures supérieures à celle du point critique.

Contournement du point critique

La figure 8.3 représente une expérience classique de *contournement du point critique* (déjà évoquée au § 6.1.4). En allant directement de A à B par une compression isotherme, le système passe par l'état intermédiaire E situé sur la courbe d'équilibre liquide - vapeur. En ce point, deux phases

coexistent. On observe donc une transition liquide - vapeur. Par contre, en suivant le chemin $ACDB$, le système ne comporte jamais qu'une seule phase puisqu'il ne franchit pas la courbe d'équilibre¹. C'est pour cette raison que l'on parle de *continuité* entre les états liquide et gazeux.

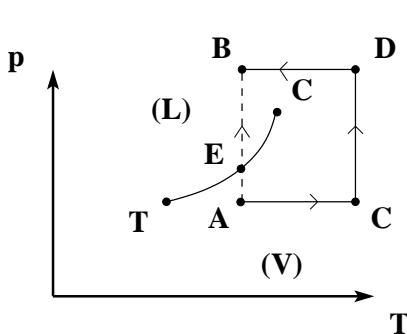


FIGURE 8.3 – Contournement du point critique

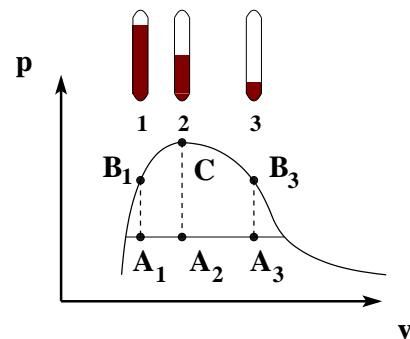


FIGURE 8.4 – Expérience des tubes de Natterer

Opalescence critique

Une façon simple de mettre en évidence l'opalescence critique est l'expérience des *tubes de Natterer*. Ce sont trois tubes en verre épais contenant des masses différentes de CO₂ (pour lequel $T_c = 304$ K et $p_c = 73$ atm) comme décrit sur la figure 8.4. L'expérience consiste à chauffer les trois tubes et à observer leur comportement :

- Le tube #1 contient une fraction de liquide importante. Le volume du tube est inférieur au volume critique de la masse qu'il contient. Au cours de son évolution A_1B_1 , la fraction de liquide augmente constamment jusqu'à remplir tout le tube en arrivant en B_1
- Le tube #3 contient une fraction importante de gaz, le volume du tube étant supérieur au volume critique de la masse qu'il contient. Au cours de son évolution A_3B_3 , la fraction de vapeur augmente constamment jusqu'à remplir tout le tube en arrivant en B_3
- Le tube #2 est tel que la masse contenue dans le tube a pour volume critique le volume du tube. Au cours de l'évolution A_2C , les fractions de liquide et de vapeur ne varient quasiment pas. Le ménisque qui les sépare disparaît sur place en arrivant en C : les densités sont alors très voisines et la moindre agitation mécanique change le liquide en un brouillard de très fines gouttelettes qui disperse fortement la lumière dans toutes les directions, diminuant donc l'intensité lumineuse d'un faisceau direct. C'est l'*opalescence critique*

8.1.4 Capacités thermiques le long de la courbe de saturation

Expressions générales

On appelle *capacité thermique massique de saturation* c_s d'une phase en équilibre avec une autre, la chaleur qu'il faut fournir réversiblement à l'unité de masse de la phase considérée pour éléver sa température de 1 K tout en restant sur la courbe de saturation. En parcourant une petite portion LL' de la courbe de liquéfaction ou une petite portion VV' de la courbe de vaporisation (figure 8.5),

1. C'est sur le CO₂ qu'Andrews découvrit en 1867 le point critique. Le qualificatif *critique* fait référence à la difficulté de liquéfier le CO₂ avec coexistence de deux phases pendant une partie de la transformation. D'après la figure 8.3, il faut être à une température inférieure à la température critique, soit 31 °C pour le CO₂.

on a, pour une masse m de fluide :

$$\frac{\delta Q_L}{m} = c_s^L dT \quad \text{et} \quad \frac{\delta Q_V}{m} = c_s^V dT$$

où c_s^L et c_s^V sont respectivement les chaleurs spécifiques massiques pour le liquide sans vapeur et pour la vapeur saturante.

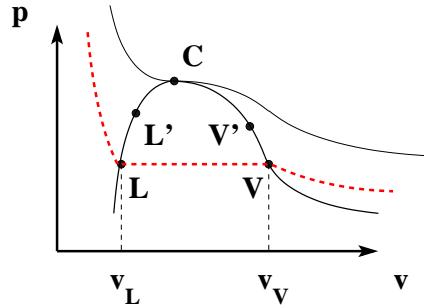


FIGURE 8.5 – Diagramme (p, v) pour l'équilibre liquide - vapeur

On peut exprimer δQ_L et δQ_V avec le formalisme général des coefficients calorimétriques (5.41) et écrire pour les deux phases liquide (L) et vapeur (V) :

$$\frac{\delta Q_i}{m} = c_{p_i}^{(m)} dT + k_i dp_i \quad \text{avec} \quad i \equiv L \text{ ou } V \quad (8.1)$$

Le coefficient k_i est donné par la relation de Clapeyron (5.51) adaptée au volume massique :

$$k_i = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p_i} \quad (8.2)$$

En combinant les deux équations (8.1) et (8.2), on peut écrire :

$$c_s^i = c_{p_i}^{(m)} - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p_i} \frac{dp_i}{dT} \quad (8.3)$$

ou i vaut toujours L ou V . Dans cette expression, on remarque que :

- le terme $(\partial v / \partial T)_{p_i}$ est relatif à la vapeur sèche (si $i \equiv V$) ou au liquide sans vapeur (si $i \equiv L$)
- le terme dp_i / dT est la variation le long de la courbe de liquéfaction (si $i \equiv L$) ou de vaporisation (si $i \equiv V$)

En introduisant la formule de Clapeyron (7.16) et le coefficient de dilatation isobare α (1.1), on peut écrire :

$$c_s^i = c_{p_i}^{(m)} - \alpha \frac{v}{v_V - v_L} h_{L \rightarrow V} \quad (8.4)$$

Comportement limite des capacités thermiques

Lorsqu'on est loin du point critique, le volume et la pression du liquide varient peu avec la température : $(\partial V / \partial T)_{p_L} \ll 1$ et $(\partial p / \partial T)_{V_L} \ll 1$. On a donc d'après (8.3) :

$$c_L \approx c_{V_L} \approx c_{p_L}$$

Par contre, ce n'est plus vrai dans le cas de la vapeur car $(\partial V / \partial T)_{p_V}$ varie considérablement et c_V peut même être négatif. On peut écrire de manière générale :

$$\frac{dv_L}{dT} = \frac{dv_L}{dp} \frac{dp}{dT} \quad \text{avec} \quad \lim_{T \rightarrow T_c} \left(\frac{dv_L}{dp} \right) = +\infty = \lim_{T \rightarrow T_c} \left(\frac{dv_L}{dT} \right)$$

car au voisinage du point critique, dp/dT reste fini. On en déduit que :

$$\lim_{T \rightarrow T_c} (c_L) = +\infty \quad (8.5)$$

On montre de même que :

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \left(\frac{dv_V}{dp} \right) = -\infty \quad \text{d'où} \quad \lim_{T \rightarrow T_c} (c_V) = -\infty \quad (8.6)$$

La chaleur spécifique c_L du liquide à saturation tend vers $+\infty$ pour $T \rightarrow T_c$, tandis que la chaleur spécifique c_V de la vapeur saturante tend vers $-\infty$ pour $T \rightarrow T_c$. On peut avoir deux comportements différents de c_s^V en fonction de la température (figure 8.6) :

- pour l'eau et les corps mono ou diatomiques, le maximum de c_s^V est négatif (le second terme dans (8.4) l'emporte toujours). Il faut donc enlever de la chaleur à la vapeur saturante pour éléver sa température !
- pour les molécules à grand nombre d'atomes, en particulier les molécules organiques, c_s^V peut être positive dans une certaine gamme de température. Il y a deux *températures d'inversion* entre lesquelles c_s^V est positive

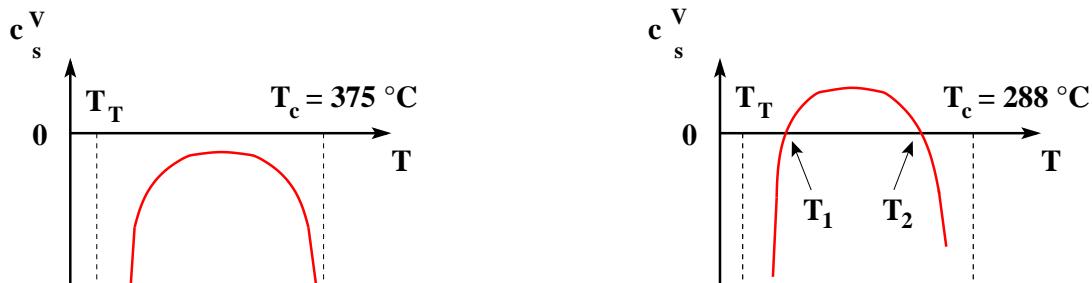


FIGURE 8.6 – Chaleur spécifique de la vapeur saturante pour l'eau (gauche). A droite, chaleur spécifique de la vapeur saturante pour le benzène. Les deux températures d'inversion valent alors $T_1 = 122^\circ\text{C}$ et $T_2 = 258^\circ\text{C}$

8.1.5 Enthalpie massique de vaporisation

On déduit de la relation de Clapeyron (7.16) que :

$$\lim_{T \rightarrow T_c} [h_{L \rightarrow V}(T)] = 0$$

car v_V tend vers v_L . On a de plus :

$$\frac{d}{dT} [h_{L \rightarrow V}] = (v_V - v_L) \frac{dp}{dT} + T \left(\frac{dv_V}{dT} - \frac{dv_L}{dT} \right) \frac{dp}{dT} + T (v_V - v_L) \frac{dp^2}{dT^2}$$

Ni dp/dT ni d^2p/dT^2 ne présentent de singularité lorsque T tend vers T_c , donc les 1^{er} et 3^{ème} termes s'annulent à la limite lorsque T tend vers T_c . On a encore :

$$\frac{dv_V}{dT} = \frac{dv_V}{dp} \frac{dp}{dT} \quad \text{et} \quad \frac{dv_L}{dT} = \frac{dv_L}{dp} \frac{dp}{dT}$$

Les formes des courbes de rosée et d'ébullition permettent respectivement d'écrire que :

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \left(\frac{dv_V}{dp} \right) = +\infty \quad \text{et} \quad \lim_{T \rightarrow T_c} \left(\frac{dv_L}{dp} \right) = -\infty$$

En combinant tout ceci, on obtient finalement :

$$\lim_{T \rightarrow T_c} \left(\frac{d}{dT} [h_{L \rightarrow V}] \right) = -\infty \quad (8.7)$$

La figure 8.7 donne les variations de l'enthalpie de vaporisation d'un corps pur en fonction de sa température. Elle s'annule au point critique car les différences entre les phases liquide et vapeur s'ammenuisent au fur et à mesure qu'on se rapproche du point critique.

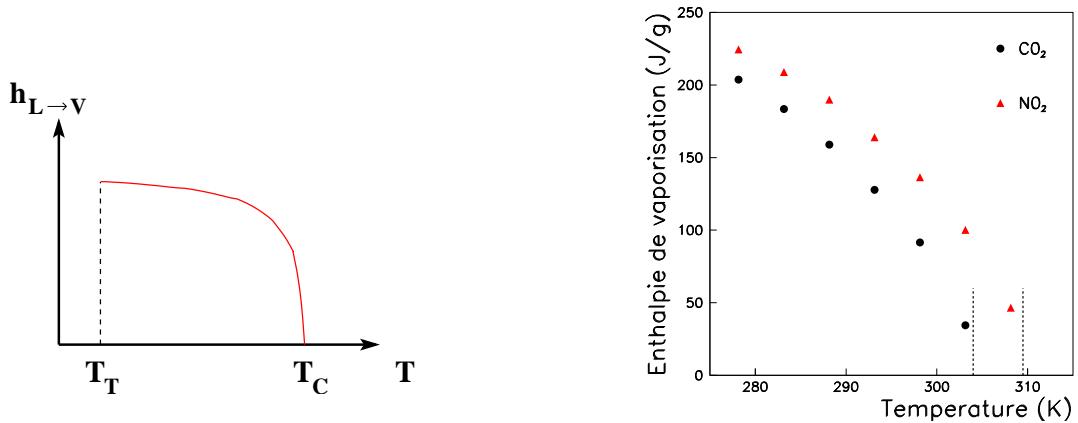


FIGURE 8.7 – Variation schématique de l'enthalpie de vaporisation d'un corps pur en fonction de sa température (à gauche). A droite, exemple du CO_2 et de NO_2 au voisinage de leurs températures critiques (respectivement 304 et 309,5 K)

8.1.6 Pression de vapeur saturante

La formule de Clapeyron, associée à des représentations empiriques de la chaleur latente, permet d'obtenir des formes approchées de la fonction $p_s(T)$. En considérant que la chaleur latente massique $l_V(T)$ est une constante A , on peut montrer (voir par exemple [23, page 224]) que la pression de vapeur saturante se met sous la forme :

$$p_s(T) = p_0 e^{-A/(RT)} \quad (8.8)$$

Si au contraire on utilise une dépendance linéaire avec la température ($l_V(T) = A - BT$, formule dite *de Regnault*), on obtiendra :

$$p_s(T) = p_0 T^{-B/R} e^{-A/(RT)} \quad (8.9)$$

8.1.7 Evaporation

Si on introduit un liquide dans une enceinte où l'on a préalablement fait le vide, une partie du liquide se vaporise quasi instantanément. S'il n'y a pas assez de liquide pour que la pression de vapeur devienne égale à la pression de vapeur saturante, tout le liquide se vaporise et il n'y a plus que de la vapeur sèche.

Si l'enceinte contient du gaz au lieu d'être sous vide, le liquide s'évapore lentement. L'équilibre final est sensiblement voisin de celui décrit ci-dessus, c'est à dire que la pression finale à l'équilibre est

à peu près égale à la somme de la pression initiale de gaz et de la pression de vapeur saturante du système pur liquide - vapeur.

Si finalement le liquide est mis en contact avec de l'air, la vapeur formée s'échappe et la pression de vapeur saturante n'est jamais atteinte. Le liquide s'évaporera complètement.

Le mécanisme microscopique de l'évaporation repose sur les molécules les plus rapides : elles peuvent plus facilement que les autres échapper à l'attraction de toutes les autres molécules du liquide. Un corps pur dont une partie quitte la phase liquide par évaporation a donc tendance à se refroidir.

Dans le cas de l'eau pure, la courbe de coexistence des phases liquide et vapeur est assez bien décrite, entre 50 °C et 150 °C, par la *formule de Duperray* :

$$p_\ell(T) = \left(\frac{T_{Cel}}{100} \right)^4 \quad (8.10)$$

où p_ℓ est la pression absolue exprimée en bar et T_{Cel} la température exprimée en °C.

8.1.8 Ebullition

La vitesse d'évaporation augmente avec la température : plus l'agitation thermique des molécules est importante, plus elles s'échappent facilement du liquide. A une certaine température, la vapeur, au lieu de se former à la surface du liquide, se forme dans toute la masse. Le liquide se met alors à *bouillir*.

La courbe $p = \Pi(T)$ représente ainsi la relation entre la pression et la température d'ébullition. A une température inférieure à la température d'ébullition, la masse du liquide est stable. A une température supérieure, tout le liquide a été vaporisé.

En vase clos, l'ébullition d'un liquide surmonté d'air est impossible car la pression totale (qui est égale à la somme de la pression de vapeur saturante et de la pression de l'air) ne peut jamais être égale à la pression de vapeur saturante. C'est pour cette raison qu'on peut chauffer de l'eau dans un autoclave à plus de 100 °C sans la faire bouillir. En réglant la pression à l'aide d'une soupape à une valeur supérieure à la pression atmosphérique, on provoque l'ébullition à une température supérieure² à 100 °C.

La transformation en vapeur, à température constante, d'une certaine quantité de liquide, nécessite que le milieu externe fournisse une certaine quantité de chaleur. C'est la chaleur latente de vaporisation. Inversement, la condensation dégage la même quantité de chaleur qui doit être évacuée vers l'extérieur pour que la transformation ait lieu à température constante.

2. La variance de l'eau dans l'autocuiseur est égale à un (un seul corps pur et deux phases). Un seul paramètre intensif est donc nécessaire pour décrire le système. Parmi les paramètres fixés par la nature, la pression est incontournable dans le cas d'une cuisson à l'air libre. La température dépend donc de la pression et est fixée aux environs de 100 °C. Dans un autocuiseur, la pression n'est plus celle imposée par l'atmosphère. Il est donc possible d'obtenir avec de l'eau des températures supérieures à 100 °C, d'où une cuisson plus rapide.

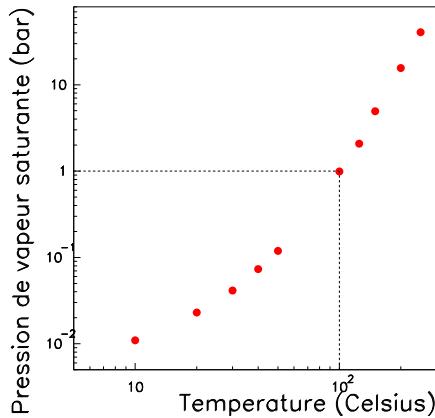


FIGURE 8.8 – Variation de la pression de vapeur saturante de l'eau en fonction de sa température

Exercice 8.1 : Température d'ébullition de l'eau au sommet du Mont Blanc

L'enthalpie massique de vaporisation de l'eau à la pression atmosphérique vaut $h_{L \rightarrow V} = 2253 \text{ J/g}$. Quelle est la température d'ébullition de l'eau au sommet du Mont Blanc à la pression $p = 0,53 \text{ bar}$? On considérera la vapeur d'eau comme un gaz parfait

Exercice 8.2 : Evaporation d'une goutte d'eau

1. On introduit une goutte d'eau liquide dans un récipient dans lequel on a préalablement fait le vide. Décrire ce qui se passe. On cherche ensuite à comprimer le volume à température constante. Que se passe-t-il ? Quelle est la répartition des pressions dans l'enceinte ?
2. Mêmes questions si le récipient contient initialement un mélange de gaz

8.2 Equilibre solide - liquide

La courbe d'équilibre entre les états solide et liquide (parfois appelée *courbe de fusion*) s'arrête au point triple dans le domaine des basses températures. Rien ne la limite généralement dans le domaine des hautes pressions, sauf s'il existe d'autres variétés solides stables (§ 8.4), auquel cas la courbe s'arrête à un autre point triple.

Les branches d'isothermes en dehors du *palier de liquéfaction* sont très raides dans le diagramme (p, v) car aussi bien le liquide que le solide sont très peu compressibles (figure 7.9).

La relation de Clapeyron relative à l'équilibre solide-vapeur :

$$h_{S \rightarrow L} = T(v_L - v_S) \frac{dp}{dT} \quad \text{avec} \quad h_{S \rightarrow L} > 0$$

montre que $v_L > v_S$ si $dp/dT > 0$. C'est le cas le plus fréquent. Le solide est alors plus dense que le liquide, et une augmentation de pression provoque la solidification.

Dans le cas particulier de l'eau pure, la pente est en sens inverse. La fusion s'accompagne d'une contraction et donc d'une augmentation de la masse volumique. C'est pourquoi les glaçons flottent sur l'eau liquide. Une compression isotherme d'un morceau de glace le fera fondre³. Cette propriété permet d'interpréter l'expérience classique dite *du regel de l'eau* (figure 8.9). Un fil tendu par des masses suspendues à ses extrémités est disposé sur un pain de glace. Sous l'action de la pression exercée par le fil, la glace fond au contact du fil. Comme la pression cesse aussitôt sur le liquide car le fil se déplace vers le bas, sa température diminue et la glace réapparaît. Finalement, le fil traverse complètement le pain de glace.

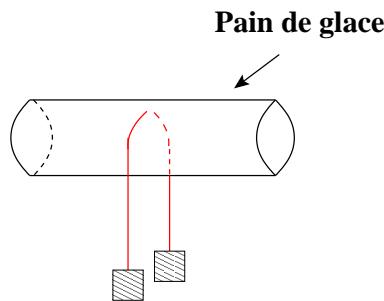


FIGURE 8.9 – Expérience du regel de l'eau. Sous l'action de la pesanteur, le fil fini par traverser la glace

Le mécanisme microscopique de la fusion peut s'expliquer par le fait qu'au fur et à mesure que la température du solide augmente, les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre avec des amplitudes de plus en plus grandes. À la température de fusion, ces amplitudes sont suffisantes pour briser le réseau cristallin. L'amplitude limite représente environ 10% de la distance entre atomes voisins.

Sur le plan énergétique, la fusion nécessite l'apport de la chaleur latente de fusion, fonction de la température à laquelle s'effectue la transformation (à pression fixée). Dans le cas de la transformation inverse, le système fournit au milieu extérieur la même quantité de chaleur.

Exercice 8.3 : Equilibre eau liquide - glace

1. Que se passe-t-il si on laisse une bouteille pleine d'eau au congélateur ?
2. Lorsqu'on sort une bouteille d'eau gazeuse d'un réfrigérateur à très basse température, on peut observer la solidification de l'eau. Proposer une explication

8.3 Equilibre solide - vapeur

A température T et pression p suffisamment basses ($T < T_f$ et $p < p_f$), un solide peut se sublimer. La courbe d'équilibre entre les états solide et vapeur est parfois appelée *courbe de sublimation*.

3. L'application de la formule de Clapeyron à la glace à 0 °C montre que l'on a $dp/dT \approx -134$ bar/K, c'est à dire que la température de fusion de la glace s'abaisse d'environ 0,0075 K/bar : la lubrification de la glace sous un patin à glace n'est donc pas due à l'abaissement de la température de fusion due au poids du patineur mais plutôt à la chaleur dégagée par les frottements lors du glissement.

En toute rigueur, un solide quelconque aura toujours tendance à se sublimer si on ne maintient pas à sa surface une pression de sa vapeur égale à sa pression de sublimation. Néanmoins, cette sublimation se fait généralement à une vitesse si faible qu'elle est inobservables.

Ce phénomène est néanmoins facilement observable à pression atmosphérique avec du dioxyde de carbone (pour lequel $p_T = 5,2$ bar). En ouvrant au maximum une bouteille de CO₂, celui-ci se transforme au cours de la détente en neige carbonique. Les cristaux ainsi formés disparaissent assez rapidement sans laisser de liquide. Ils se subliment à la pression atmosphérique.

On peut citer l'exemple classique de l'effet d'un gaz inerte présent au dessus du solide. La présence de ce gaz a deux effets :

- La pression totale sur le solide se trouve modifiée donc, à température constante, la pression de vapeur saturante l'est également.
- Si le gaz inerte est immobile, il tend à réduire la diffusion des molécules de vapeur et contribue donc au maintien, près de la surface du solide, d'une pression partielle proche de la pression de vapeur saturante. La perte de masse du solide en fonction du temps s'en trouve alors réduite au minimum.

Cet effet est utilisé dans les lampes à incandescence. Lorsque le filament est placé dans le vide, il se sublime rapidement et les vapeurs métalliques vont se condenser sur les parois de l'ampoule (beaucoup plus froides que le reste de l'ampoule), ce qui tend à opacifier celle-ci. La présence d'un gaz inerte autour du filament tendra à limiter la diffusion des vapeurs métalliques. On pourra alors utiliser des filaments à plus haute température, qui produiront des lumières plus blanches.

Sur le plan énergétique, la sublimation nécessite l'apport de la chaleur latente correspondante. Dans le cas de la transformation inverse, le système rétrocède au milieu extérieur la même quantité de chaleur.

8.4 Equilibre solide - solide

Au contraire des gaz et des liquides (à la seule exception de l'hélium), les solides peuvent se présenter sous plusieurs phases ou *variétés allotropiques*. Cette propriété des solides est appelée *polymorphisme*. A pression ambiante, on peut trouver ce phénomène dans le cas du carbone (graphite-diamant), du soufre (S_α-S_β), de l'étain (gris-blanc), ... Une enthalpie de transition de phase et une courbe d'équilibre sont associées à la transition de chaque variété allotropique vers une autre. Cette transition de phase particulière sera simplement étudiée sur quelques exemples.

L'eau par exemple possède sept variétés allotropiques stables (figure 8.10).

8.4.1 Exemple du soufre

La figure 8.11 représente le diagramme d'équilibre du soufre. Ce matériau possède deux variétés allotropiques. La variété S_α (soufre octaédrique) est stable à basse température, tandis que la variété S_β (soufre prismatique) est stable à haute température. Les diverses courbes d'équilibre se coupent en trois points triples :

- T₁ correspond à l'équilibre entre S_β, la vapeur et le liquide
- T₂ correspond à l'équilibre entre S_α, S_β et le liquide
- T₃ correspond à l'équilibre entre S_α, S_β et la vapeur

Sous une atmosphère (log₁₀(p) = 0), la température d'équilibre entre S_α et S_β est 95 °C. C'est donc la variété S_α qui est stable dans ces conditions à température ambiante. Il est toutefois possible de conserver la variété S_β plusieurs années (alors que c'est un état métastable) car la transformation S_β → S_α est très lente.

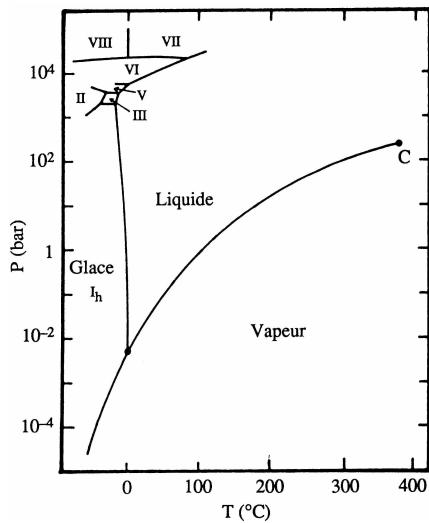


FIGURE 8.10 – Diagramme d'équilibre (p, T) de l'eau. Le domaine d'existence métastable de la glace IV n'a pas été représenté

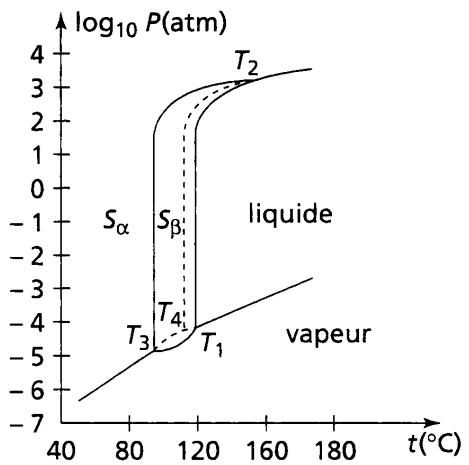


FIGURE 8.11 – Diagramme d'équilibre (p, T) du soufre (attention aux unités)

Inversement, si la variété S_α est chauffée suffisamment rapidement, elle peut fondre avant d'avoir le temps de se transformer en S_β . La courbe de fusion de S_α (courbe d'équilibre entre S_α et le liquide) est indiquée en pointillés. Cette courbe coupe les prolongements de la courbe de sublimation de S_α et de la courbe de vaporisation en un point T_4 . Ce point est un point triple virtuel innaccessible expérimentalement, car il correspondrait à l'équilibre de trois états métastables.

8.4.2 Exemple du fer

Transition $\text{Fe}_\alpha \leftrightarrow \text{Fe}_\gamma$

A la pression atmosphérique, le fer se présente sous forme cubique centrée jusqu'à 906 °C (*fer α*), et sous forme cubique à face centrée entre 906 et 1401 °C (*fer γ*). Dans la structure Fe_α , chaque atome de fer a huit voisins, tandis qu'il en a douze dans la structure Fe_γ . L'arrangement des atomes devient donc plus compact au passage de la structure Fe_α à la structure Fe_γ . Une telle transition de phase est caractérisée par une variation du volume massique (ou de manière équivalente par une variation de la masse volumique ρ du fer). C'est donc une transition de 1^{ère} espèce. On a $\rho(\text{Fe}_\alpha) < \rho(\text{Fe}_\gamma)$ car le réseau cubique à face centrée est plus compact que le réseau cubique centré.

Cette transition, également appelée *recalescence du fer*, se met facilement en évidence en utilisant le dispositif décrit sur la figure 8.12. Au fur et à mesure que la température du fil s'élève par effet Joule, le fil se dilate et la masselotte descend (la section du fil reste constante). On coupe ensuite le courant lorsque le fil est devenu rouge. Lors du refroidissement, on observe une discontinuité dans la contraction du fil à 906 °C, où le fer change de variété allotropique pour passer de la structure γ à la structure α moins dense : le fil se dilate brusquement puis recommence à se contracter régulièrement.

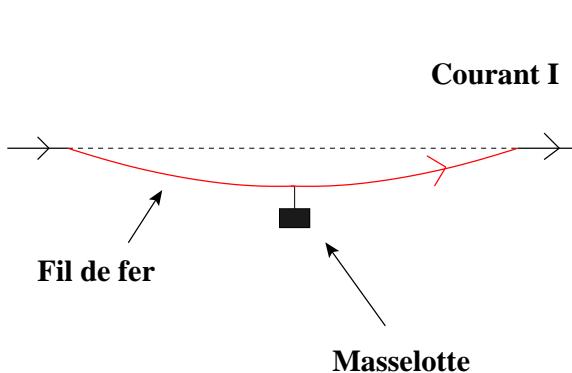


FIGURE 8.12 – Expérience permettant la mise en évidence du passage du fer γ au fer α . Le fil de fer est tout d'abord chauffé à très haute température par effet Joule. Lors du réchauffement, on observe que la contraction du fil est discontinue à $T = 906^\circ\text{C}$

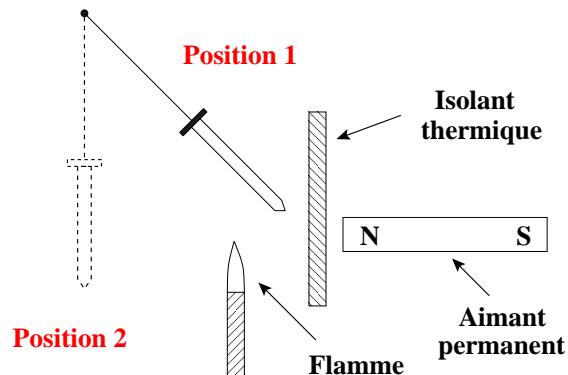


FIGURE 8.13 – Expérience permettant la mise en évidence du passage du fer α ferromagnétique au fer α paramagnétique. La transition a lieu à $T = 775^\circ\text{C}$. L'isolant thermique sert à éviter que l'aimant permanent ne perde lui aussi son aimantation

Transition ferromagnétique \leftrightarrow paramagnétique

Toute substance ferromagnétique (Fe, Ni, Gd, ...) subit, sous l'influence de la température, une transition qui lui fait perdre son aimantation spontanée, à une température dite *température de Curie*. Dans le cas du fer, on passe du Fe_α ferromagnétique au Fe_α paramagnétique à $T = 775^\circ\text{C}$. On peut mettre cette transition en évidence par l'expérience classique décrite sur la figure 8.13. Le clou en fer est initialement attiré par un aimant (position 1). En le chauffant, on observe que l'attraction cesse et que le clou s'écarte de l'aimant (position 2). En refroidissant, le clou recouvre son aimantation et se rapproche à nouveau de l'aimant. Le cycle peut alors recommencer.

La figure 7.19 représente la capacité thermique du fer en fonction de sa température. Comme elle est continue et que seule sa pente est discontinue, cette transition est une transition du 3^{ème} ordre.

8.4.3 Exemple de l'étain

L'étain existe à l'état solide sous deux variétés allotropiques :

- l'étain blanc Sn_β est stable à haute température. Il est de structure quadratique centrée et a une masse volumique $\rho = 7,28 \text{ g/cm}^3$. Chaque atome est entouré de six voisins dont quatre distants de $3,0 \text{ \AA}$ et deux distants de $3,2 \text{ \AA}$. Il est peu dur et très malléable. Il a été très longtemps utilisé pour fabriquer de la vaisselle, car il s'oxyde peu au contact de solutions faiblement acides
- l'étain gris Sn_α est stable à basse température. Il est de structure cubique à faces centrées et a une masse volumique $\rho = 5,75 \text{ g/cm}^3$. Chaque atome est entouré de quatre voisins distants de $2,8 \text{ \AA}$

La température de transition est de 19°C à la pression atmosphérique. C'est donc l'étain blanc Sn_β qui est stable à température ambiante. En baissant la température, on pourrait s'attendre à ce que tous les objets en étain Sn_β se transforment en Sn_α . Ce n'est pas vrai car il existe une difficulté naturelle pour un cristal de changer de structure du fait que chaque variété existe à l'état métastable dans le domaine de stabilité de l'autre variété.

Pour faire cesser la métastabilité, il faut introduire un germe d'étain gris, l'étain blanc se transformant alors instantanément en étain gris, avec une diminution importante de la densité et donc une augmentation du volume : l'objet se désagrège alors facilement et devient pulvérulent. C'est

l'explication du phénomène de la *peste de l'étain* connu depuis l'Antiquité⁴.

Exercice 8.4 : Transition de phase S_α - S_β du soufre

La température d'équilibre entre les deux variétés S_α et S_β du soufre est $T_0 = 368,7$ K. Elle augmente de $3,94 \cdot 10^{-7}$ K/Pa autour de T_0 . Calculer la variation du volume massique lors de la transformation.

On donne la chaleur latente de la transformation $h_{S_\alpha \rightarrow S_\beta} = 13,04$ J/g.

Exercice 8.5 : Synthèse du diamant

Le carbone existe à l'état naturel sous forme de graphite et de diamant. On supposera que les volumes massiques sont indépendants de la pression, et que les enthalpies et entropies massiques sont indépendantes de la température.

On prendra pour la pression atmosphérique $p_0 = 1,013 \cdot 10^5$ Pa et $T_0 = 298$ K pour la température ambiante. On donne ci-dessous les principales caractéristiques des deux phases du carbone.

- Graphite : $h(T, p_0) = 0,0$ J/kg $s(T, p_0) = 4,75 \cdot 10^2$ J/K/kg $v(T_0, p) = 4,93 \cdot 10^{-4}$ m³/kg
- Diamant : $h(T, p_0) = 1,6 \cdot 10^5$ J/kg $s(T, p_0) = 2,02 \cdot 10^2$ J/K/kg $v(T_0, p) = 2,85 \cdot 10^{-4}$ m³/kg

1. Quelle est la forme stable du carbone dans les conditions usuelles (p_0, T_0) ? Pourquoi n'observe-t-on pas de transition de phase "dans la vie de tous les jours" ?
 2. A partir de quelle température faut-il être pour synthétiser du graphite en diamant à la pression atmosphérique ? Commenter
 3. A partir de quelle pression peut-on synthétiser du graphite en diamant à la température ambiante ? Commenter
-

8.5 Etude du point triple

8.5.1 Chaleurs latentes

On peut réaliser par la pensée, à la température du point triple⁵, les deux transformations réversibles suivantes d'une masse m de corps pur ayant les mêmes états initiaux et finaux :

- une sublimation
- une fusion suivie d'une vaporisation

Les variations d'entropies au cours des deux transformations doivent être égales. D'après (7.11), on en déduit que :

$$h_{S \rightarrow V} = h_{S \rightarrow L} + h_{L \rightarrow V} \quad (8.11)$$

Cette relation montre qu'au point triple, la chaleur latente de sublimation ($h_{S \rightarrow V}$) est égale à la somme des chaleurs latentes de fusion ($h_{S \rightarrow L}$) et de vaporisation ($h_{L \rightarrow V}$).

4. Ce phénomène a été observé à grande échelle pendant la retraite de Russie des troupes napoléoniennes. Les boutons en étain des uniformes des soldats, ainsi que leur vaisselle, se sont mis à tomber en poussière...

5. On ne considérera dans ce paragraphe que les points triples entre les phases solide, liquide et vapeur. Le cas d'un point triple concernant plusieurs phases solides a été brièvement abordé au § 8.4.

8.5.2 Pentes des courbes d'équilibre

Comme $h_{S \rightarrow L} > 0$, on en déduit qu'au point triple :

$$h_{S \rightarrow V} > h_{L \rightarrow V} \quad \text{soit} \quad T(v_V - v_S) \left(\frac{dp}{dT} \right)_{S \rightarrow V} > T(v_V - v_L) \left(\frac{dp}{dT} \right)_{L \rightarrow V} \quad (8.12)$$

Etant loin du point critique, on aura $v_S \ll v_V$ et $v_L \ll v_V$. Finalement, (8.12) permet d'écrire :

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{S \rightarrow V} > \left(\frac{dp}{dT} \right)_{L \rightarrow V} \quad (8.13)$$

La pente de la courbe de sublimation au point triple est plus grande que la pente de la courbe de vaporisation. C'est ce qui est indiqué sur la figure 7.7. La relation de Clapeyron (7.16) appliquée à la courbe de fusion donne :

$$h_{S \rightarrow L} = T(v_L - v_S) \frac{dp}{dT} \quad \text{soit} \quad (v_L - v_S) \frac{dp}{dT} > 0$$

On retrouve bien que dans le cas général où $v_L > v_S$, la pente de la courbe de fusion est positive, mais également que dans le cas particulier où $v_L < v_S$ (eau, germanium, ..), la pente de la courbe de fusion est négative. En raisonnant comme précédemment, et en utilisant $h_{L \rightarrow V} > 0$, on obtient :

$$h_{S \rightarrow V} > h_{S \rightarrow L} \quad \text{soit} \quad T(v_V - v_S) \left(\frac{dp}{dT} \right)_{S \rightarrow V} > T(v_L - v_S) \left(\frac{dp}{dT} \right)_{S \rightarrow L}$$

On a toujours $v_V \gg v_S$. On en déduit que dans tous les cas ($v_S > v_L$ ou $v_L > v_S$), on a :

$$\left| \frac{dp}{dT} \right|_{S \rightarrow L} > \left(\frac{dp}{dT} \right)_{S \rightarrow V} \quad (8.14)$$

En combinant (8.13) et (8.14), on a donc montré qu'au point critique, les pentes des courbes d'équilibre vérifient :

$$\left| \frac{dp}{dT} \right|_{S \rightarrow L} > \left(\frac{dp}{dT} \right)_{S \rightarrow V} > \left(\frac{dp}{dT} \right)_{L \rightarrow V} \quad (8.15)$$

Chapitre 9

Machines thermiques

Sommaire

9.1 Généralités	177
9.2 Cycles réversibles entre deux réservoirs d'énergie thermique	187
9.3 Cycles monophasiques	192
9.4 Cycles diphasiques	200

On ne considèrera dans ce chapitre que des cycles fermés. Pour les cycles ouverts, il suffit de considérer une masse déterminée du fluide pour tourner la difficulté.

Dans tout ce chapitre, on notera T_C et T_F des températures de sources chaudes et froides respectivement.

Le 1^{er} paragraphe donne quelques généralités sur les machines thermiques. Le 2^{ème} détaille les trois cycles réversibles possibles. Enfin, les deux derniers paragraphes donnent des exemples de machines réelles en les classant en deux catégories : les machines dans lesquelles un mélange gazeux monophasé subit un cycle et les machines dans lesquelles le fluide qui subit le cycle est diphasé.

9.1 Généralités

9.1.1 Définitions

On appelle *source thermique* un corps susceptible de donner ou de recevoir à une température donnée de l'énergie sous forme de chaleur.

On appelle *machine thermique* toute machine qui échange avec le milieu extérieur de l'énergie sous forme de travail ou sous forme de chaleur. Parmi ces machines, on peut distinguer :

- les *moteurs thermiques*, qui délivrent du travail au milieu extérieur
- les *pompes thermiques* ou *pompes à chaleur* qui fournissent à un réservoir d'énergie thermique de l'énergie sous forme de chaleur pour lesquels $Q_{M \rightarrow R} < 0$ (figure 9.1)
- les *réfrigérateurs* qui prélèvent de la chaleur à un réservoir d'énergie thermique pour lesquels $Q_{R \rightarrow M} > 0$ (figure 9.2)

Dans tous les cas, le fluide qui circule dans une machine thermique est appelé *l'agent thermodynamique*. Ce peut être un liquide (eau, fréon, ammoniac, ...) qui peut éventuellement se vaporiser,

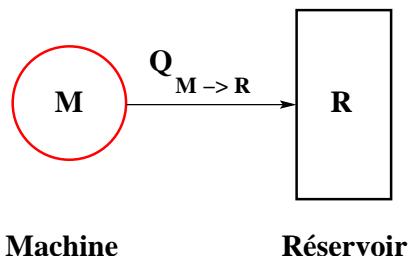


FIGURE 9.1 – Pompe thermique

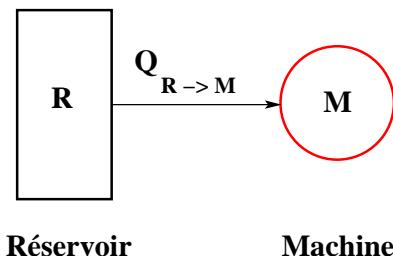


FIGURE 9.2 – Réfrigérateur

ou un gaz (air, hélium, ...). Dans les trois cas décrits ci-dessus, l’agent thermodynamique décrit un cycle.

On a vu aux § 1.5.1 et § 4.2.6 qu’un cycle parcouru dans le sens des aiguilles d’une montre, aussi bien dans le diagramme (T, S) que dans le diagramme (p, V), produisait du travail. Un tel cycle est appelé *cycl e moteur*. Un cycle décrit dans le sens trigonométrique est appelé *cycl e inversé*.

On a vu au § 1.4.1 qu’une *transformation monotherme* est une transformation au cours de laquelle un système est en contact thermique avec une seule source thermique. S’il y a deux sources, on parle de *transformation ditherme*. Dans le cas général, on parle de *transformation polytherme*.

Si une transformation monotherme est réversible, le système est à chaque instant en équilibre avec la source thermique, alors sa température est constante (et égale à celle de la source thermique) : la transformation est donc isotherme. On retiendra qu’une transformation isotherme est une transformation monotherme réversible.

9.1.2 Variation d’entropie et transferts thermiques

On considère un système (S) en contact avec n sources thermiques S_i de températures respectives T_i . En notant ΔS la variation d’entropie de (S) et ΔS_i la variation d’entropie de S_i , on a d’après le 2^{ème} principe :

$$\Delta S + \sum_{i=1}^n \Delta S_i \geq 0 \quad (9.1)$$

où l’égalité n’est observée que dans le cas des transformations réversibles.

Si on note Q'_i la chaleur reçue par la source (S_i), la variation d’entropie de la source (S_i) s’écrit :

$$\Delta S_i = \frac{Q'_i}{T_i} \quad (9.2)$$

En se plaçant du point de vue du système (S), l’apport thermique Q_i venant de (S_i) s’écrit $Q_i = -Q'_i$. En combinant (9.1) et (9.2), on obtient finalement :

$$\Delta S \geq \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \quad (9.3)$$

Cette relation prend une signification particulière dans le cas d’une transformation réversible. On modélise alors un palier à la température T_i comme résultant d’un contact isotherme avec une source à la température T_i apportant le transfert thermique δQ_i . Une transformation réversible quelconque peut donc être considérée comme la limite d’une succession infinie de transformations

isothermes (figure 9.3) . La relation (9.3) s'écrit alors :

$$\Delta S = \int_I^F \frac{\delta Q}{T} \quad (9.4)$$

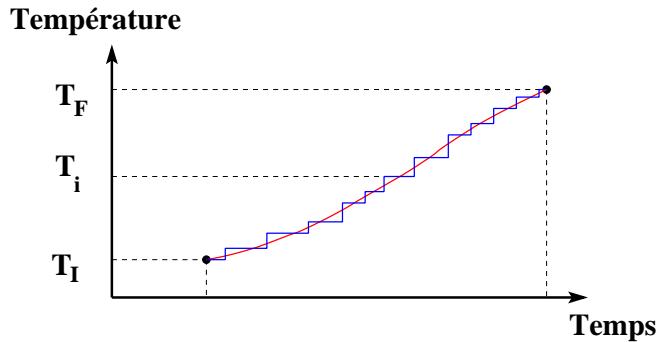


FIGURE 9.3 – Une variation réversible de température peut être vue comme la limite d'une succession de transformations isothermes

9.1.3 Cas d'un seul réservoir d'énergie thermique

L'application du 1^{er} principe à une machine thermique décrivant un cycle permet d'écrire que :

$$\Delta U = W + Q = 0 \quad (9.5)$$

La variation d'entropie au cours du cycle est nulle donc $\Delta S = S^r + S^c = 0$. Puisqu'il n'y a qu'un seul réservoir d'énergie thermique, $S^r = Q/T$ (d'après (4.23)) d'où :

$$S^c + \frac{Q}{T} = 0 \quad (9.6)$$

Or d'après le 2^{ème} principe, $S^c \geq 0$, d'où $Q \leq 0$ d'après (9.6) et $W \geq 0$ d'après (9.5). Ainsi, si on ne dispose que d'un seul réservoir d'énergie thermique, il est impossible de concevoir un moteur (puisque $W \geq 0$) ou un réfrigérateur (puisque $Q \leq 0$). Seule est concevable une pompe thermique dont le *coefficient de performance* défini par :

$$\mu_P = \frac{|Q|}{W} = 1$$

montre qu'elle est sans intérêt comme on le verra au § 9.1.4.

On peut remarquer que cette conclusion n'est valable que parce que l'agent thermodynamique décrit un cycle. S'il ne décrivait pas un cycle, on aurait :

$$\Delta U = W + Q \quad \text{et} \quad \Delta S = S^c + \frac{Q}{T}$$

Dans ce cas, on peut avoir :

- $W < 0$ et $Q > 0$, mais la transformation est forcément limitée dans le temps (cas d'un canon par exemple)
- $W > 0$ et $Q > 0$, mais la transformation est forcément limitée dans le temps pour éviter une croissance infinie de U

9.1.4 Cas de deux réservoirs d'énergie thermique

L'agent thermodynamique décrivant un cycle, on a :

$$\Delta U = W + Q_C + Q_F = 0 \quad (9.7)$$

où Q_C et Q_F sont les chaleurs échangées avec les deux réservoirs. Toujours d'après (4.23), on a :

$$\Delta S = S^r + S^c = \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} + S^c = 0 \quad (9.8)$$

Puisque $S^c \geq 0$, on en déduit :

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0 \quad (9.9)$$

Cette dernière équation est connue sous le nom d'*inégalité de Clausius*.

Suivant [34], on appellera *efficacité* d'une machine thermique le rapport entre le transfert d'énergie utile, compte tenu de la vocation de la machine, et celui qui est dépensé pour faire fonctionner la machine. Le *rendement* est le rapport entre l'efficacité et l'efficacité maximale.

Cas d'un moteur ($W < 0$)

Si $W < 0$, alors (9.7) implique que :

$$Q_C + Q_F > 0 \quad (9.10)$$

soit encore :

$$-\frac{Q_C}{T_C} - \frac{Q_F}{T_C} < 0$$

En ajoutant cette dernière équation à (9.9), on obtient :

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

Comme $T_C > T_F$, il faut pour que cette équation soit satisfaite que $Q_F < 0$ et donc $Q_C > 0$ pour satisfaire (9.10). La machine prélève donc de l'énergie sous forme de chaleur au réservoir chaud pour la fournir au réservoir froid (figure 9.4).

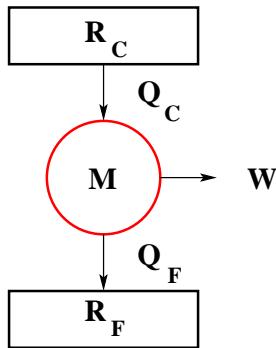


FIGURE 9.4 – $W < 0$

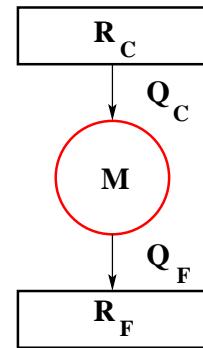


FIGURE 9.5 – $W = 0$

On définit l'*efficacité* du moteur par le rapport de la grandeur recherchée (le travail $-W$) par la grandeur coûteuse Q_C :

$$\eta = \frac{-W}{Q_C} = \frac{Q_C + Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{|Q_F|}{Q_C} \quad (9.11)$$

D'après (9.9), on a :

$$\frac{Q_C}{T_C} \leq \frac{|Q_F|}{T_F} \quad \text{soit} \quad \frac{|Q_F|}{Q_C} \geq \frac{T_F}{T_C}$$

et finalement :

$$\eta \leq 1 - \frac{T_F}{T_C} \quad (9.12)$$

En fait, d'après (9.8), on peut écrire (9.11) selon :

$$\eta = 1 - \frac{T_F}{T_C} - \frac{T_F S^c}{Q_C} \quad (9.13)$$

L'égalité dans (9.12) correspond à $S^c = 0$, c'est à dire à une transformation réversible. De manière générale :

$$\eta \leq \eta_R = 1 - \frac{T_F}{T_C} \quad (9.14)$$

où η_R correspond à l'efficacité du cycle décrit de manière réversible.

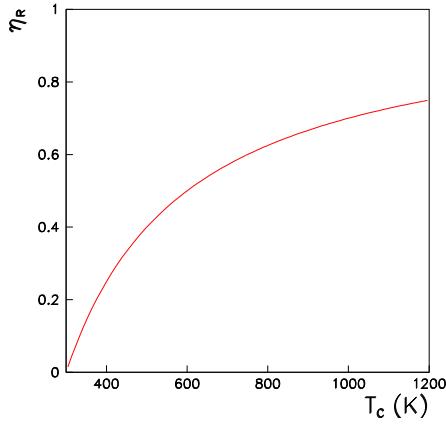


FIGURE 9.6 – Efficacité théorique η_R d'un moteur thermique ditherme réversible en supposant que la température de source froide est $T_F = 300$ K

L'efficacité d'un moteur ditherme est maximale si le cycle est décrit de manière réversible. L'efficacité théorique d'un moteur ditherme réversible est représenté sur la figure 9.6.

La relation (9.14) est connue sous le nom de *théorème de Carnot* et a longtemps servi comme formulation du 2^{ème} principe de la thermodynamique (§ 4.2.3).

Le *rendement r* s'écrit simplement :

$$r = \frac{\eta}{\eta_R} = 1 - \frac{T_F S^c}{Q_C \left(1 - \frac{T_F}{T_C}\right)} \quad (9.15)$$

Le rendement est toujours inférieur ou égal à un, l'égalité ne se produisant que pour des processus réversibles.

Cas d'une machine ne mettant en jeu aucun travail ($W = 0$)

On déduit de (9.7) que :

$$Q_C + Q_F = 0 \quad \text{soit encore} \quad -\frac{Q_C}{T_C} - \frac{Q_F}{T_C} = 0$$

En ajoutant cette dernière équation à (9.9), on obtient à nouveau :

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

Comme $T_C > T_F$, il faut pour que cette équation soit satisfaite que $Q_F < 0$ et donc $Q_C > 0$ pour satisfaire $Q_C + Q_F = 0$. Il y a transport d'énergie sous forme de chaleur de la source chaude à la source froide. Ceci est possible mais ne caractérise pas une machine thermique 'classique' puisqu'il n'y a pas de travail échangé (figure 9.5).

Cas d'une machine recevant de l'énergie sous forme de travail ($W > 0$) avec $Q_C < 0$

On a dans ce cas :

$$Q_C + Q_F < 0 \quad \text{soit encore} \quad Q_F < |Q_C|$$

La relation (9.9) devient donc :

$$Q_F \leq \frac{T_F}{T_C} |Q_C| \quad (9.16)$$

où Q_F peut être positif ou négatif :

1. si $Q_F < 0$, la machine fournit de l'énergie sous forme de chaleur à deux réservoirs (figure 9.7). C'est donc une pompe thermique dont le *coefficient de performance* est :

$$\mu_P = \frac{|Q_F| + |Q_C|}{W} = \frac{|Q_F| + |Q_C|}{-Q_F - Q_C} = \frac{|Q_F| + |Q_C|}{|Q_F| + |Q_C|} = 1$$

ce qui est sans intérêt.

2. si $Q_F > 0$, la machine fournit de l'énergie sous forme de chaleur à un réservoir chaud et en prélève également sous forme de chaleur à un réservoir froid (figure 9.8). Cela peut donc être une pompe thermique ou un réfrigérateur.

(a) Pompe thermique :

On définit un *coefficient de performance* ou *efficacité* pour une pompe thermique par le rapport de la grandeur recherchée (le transfert thermique $-Q_C$) par la grandeur coûteuse (le travail W) :

$$\mu_P = \frac{-Q_C}{W} = \frac{|Q_C|}{W} = \frac{|Q_C|}{-Q_C - Q_F} = \frac{|Q_C|}{|Q_C| - Q_F} = \frac{1}{1 - \frac{Q_F}{|Q_C|}} \quad (9.17)$$

Or la relation (9.16) implique que $1 - \frac{Q_F}{|Q_C|} \geq 1 - \frac{T_F}{T_C}$ soit encore :

$$\mu_P \leq \mu_{P_R} = \frac{1}{1 - \frac{T_F}{T_C}} \quad (9.18)$$

où l'on a défini le coefficient μ_{P_R} correspondant au cycle réversible. On remarque que $\mu_{P_R} > 1$, ce qui justifie a posteriori la remarque faite au § 9.1.3.

En tenant compte du bilan entropique (9.8), on peut réécrire le coefficient de performance selon :

$$\mu_P = \frac{1}{1 - \frac{T_F}{T_C} - \frac{T_F S^c}{Q_C}} \leq \mu_{P_R} = \frac{1}{1 - \frac{T_F}{T_C}} \quad (9.19)$$

L'efficacité sera d'autant meilleure que T_F/T_C sera voisin de 1. Le coefficient de performance théorique d'une pompe thermique réversible est représenté sur la figure 9.10.

Le *rendement* r s'écrit simplement :

$$r = \frac{\mu_P}{\mu_{P_R}} = \frac{1 - \frac{T_F}{T_C}}{1 - \frac{T_F}{T_C} - \frac{T_F S^c}{Q_C}} \quad (9.20)$$

Le rendement est toujours inférieur ou égal à un, l'égalité ne se produisant que pour des processus réversibles.

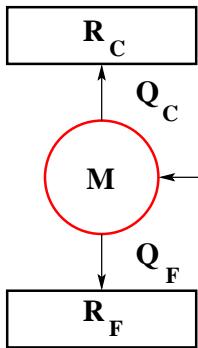


FIGURE 9.7 – $W > 0$, $Q_C < 0$ et
 $Q_F < 0$

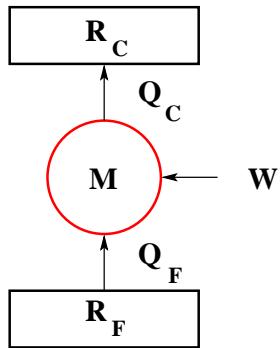


FIGURE 9.8 – $W > 0$, $Q_C < 0$ et
 $Q_F > 0$

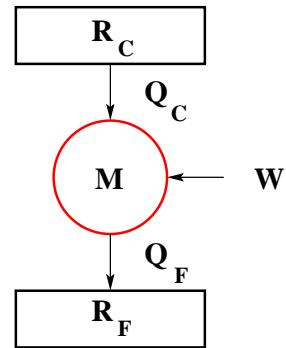


FIGURE 9.9 – $W > 0$ et $Q_C > 0$

(b) Réfrigérateur :

On définit de même un *coefficient de performance* ou *efficacité* pour un réfrigérateur par le rapport de la grandeur recherchée (le transfert thermique Q_F) par la grandeur coûteuse (le travail W) :

$$\mu_r = \frac{Q_F}{W} = \frac{Q_F}{-Q_C - Q_F} = \frac{Q_F}{|Q_C| - Q_F} = \frac{1}{\frac{|Q_C|}{Q_F} - 1} \quad (9.21)$$

Or la relation (9.16) implique que $\frac{|Q_C|}{Q_F} - 1 \geq \frac{T_C}{T_F} - 1$ soit encore :

$$\mu_r \leq \mu_{r_R} = \frac{1}{\frac{T_C}{T_F} - 1} \quad (9.22)$$

où l'on a défini le coefficient μ_{r_R} correspondant au cycle réversible.

En tenant compte du bilan entropique (9.8), on peut réécrire le coefficient de performance selon :

$$\mu_r = \frac{1}{\frac{T_C}{T_F} - 1 + \frac{T_C S^c}{Q_F}} \leq \mu_{P_R} = \frac{1}{\frac{T_C}{T_F} - 1} \quad (9.23)$$

Là encore on a intérêt à ce que le cycle soit réversible et à ce que T_C/T_F soit le plus possible proche de 1. Le coefficient de performance théorique d'un réfrigérateur réversible est représenté sur la figure 9.11.

Le rendement r s'écrit simplement :

$$r = \frac{\mu_r}{\mu_{r_R}} = \frac{\frac{T_C}{T_F} - 1}{\frac{T_C}{T_F} - 1 + \frac{T_C S^c}{Q_F}} \quad (9.24)$$

Le rendement est toujours inférieur ou égal à un, l'égalité ne se produisant que pour des processus réversibles.

Cas d'une machine recevant de l'énergie sous forme de travail ($W > 0$) avec $Q_C > 0$

La machine reçoit de l'énergie sous forme de travail du réservoir chaud. On a toujours :

$$Q_C + Q_F < 0 \quad \text{avec cette fois - ci} \quad 0 < Q_C < -Q_F$$

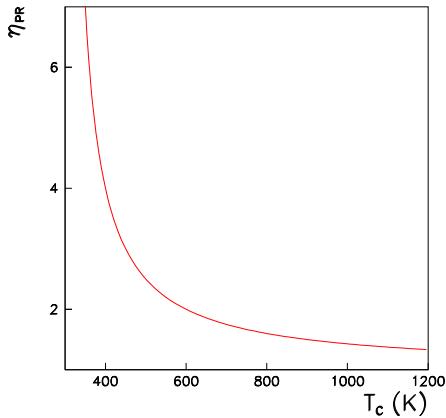


FIGURE 9.10 – Efficacité théorique μ_{P_R} d'une pompe ditherme réversible en supposant que la température de source froide est $T_F = 300$ K

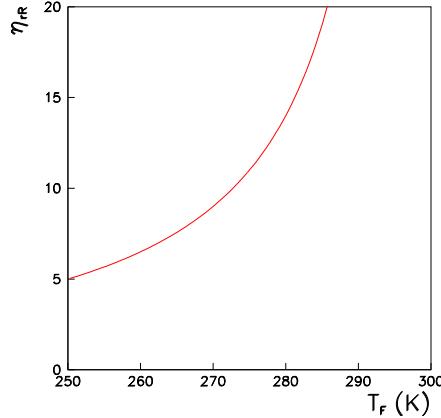


FIGURE 9.11 – Efficacité théorique μ_{r_R} d'un réfrigérateur ditherme réversible en supposant que la température de source chaude est $T_C = 300$ K

Cette machine thermique fournit de la chaleur à un réservoir froid en prenant du travail et de la chaleur à un réservoir chaud. C'est donc une pompe thermique de coefficient de performance :

$$\mu_P = \frac{-Q_C}{W + Q_F} = 1$$

ce qui est sans intérêt. De plus, on peut noter que la relation (9.9) devient :

$$\frac{Q_C}{T_C} \leq \frac{|Q_F|}{T_F} \quad (9.25)$$

La transformation réversible associée correspond à $|Q_F| = Q_C T_F / T_C$. Elle est impossible puisque $|Q_F|$ doit être supérieur à Q_C .

9.1.5 Conclusions

On voit donc que si on dispose de deux réservoirs d'énergie thermique, on peut réaliser :

- un moteur dont l'efficacité η est inférieure à l'efficacité maximale η_R obtenue lorsque l'agent thermodynamique décrit un cycle réversible avec :

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

- une pompe thermique dont le coefficient de performance μ_P est inférieur au coefficient de performance maximum μ_{P_R} obtenu lorsque l'agent thermodynamique décrit un cycle réversible avec :

$$\mu_{P_R} = \frac{T_C}{T_C - T_F}$$

- un réfrigérateur dont le coefficient de performance μ_r est inférieur au coefficient de performance maximum μ_{r_R} obtenu lorsque l'agent thermodynamique décrit un cycle réversible avec :

$$\mu_{r_R} = \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

Dans la pratique, un des deux réservoirs d'énergie thermique est très souvent l'atmosphère. La table 9.1 résume les résultats obtenus pour les trois types de machines décrites ci-dessus. Les diverses efficacités sont représentées sur les figures (9.6), (9.10) et (9.11) pour diverses températures.

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

TABLE 9.1 – Les divers résultats obtenus pour les trois types de machines thermiques étudiés

9.1.6 Diagramme de Raveau

On peut résumer la discussion du § 9.1.4 en utilisant le *diagramme de Raveau* représenté sur la figure 9.12 où chaque point du plan (Q_F, Q_C) représente une possibilité de machine thermique. On y trace la droite D_1 d'équation $Q_F + Q_C = 0$ et la droite D_2 d'équation $Q_F/T_F + Q_C/T_C = 0$. Les deux axes et les droites D_1 et D_2 séparent le plan en huit secteurs.

Les points situés au dessus de la droite D_2 sont incompatibles avec l'inégalité de Clausius (9.9). Seuls les secteurs 3, 4, 5 et 6 sont donc autorisés par le 2^{ème} principe.

Le 1^{er} principe s'écrit ici $W + Q_F + Q_C = 0$. Le demi-plan supérieur à D_1 correspond à un moteur ($Q_F + Q_C > 0$ donc $W < 0$) et le demi-plan inférieur à D_1 correspond à un réfrigérateur ou une pompe thermique ($Q_F + Q_C < 0$ donc $W > 0$).

Le secteur 4 correspond au cas sans intérêt $W > 0$ et $Q_C > 0$ (§ 9.1.4). De même, le secteur 5 correspond à $W > 0$, $Q_C < 0$ et $Q_F < 0$ qui d'après § 9.1.4 correspond à une pompe thermique de coefficient de performance unité, donc sans intérêt.

Les seuls secteurs à considérer sont donc :

- le secteur 3 qui représente le secteur des machines qui prélèvent de la chaleur à une source chaude en fournissant à une source froide tout en fournissant un travail au milieu extérieur : c'est le secteur des moteurs thermiques.
- le secteur 6 qui représente le secteur des machines qui enlèvent de la chaleur à la source froide et en fournissent à la source chaude moyennant un travail reçu par le système. C'est le secteur des réfrigérateurs et des pompes thermiques.

On peut remarquer que si $W > 0$, on a $-Q_C > Q_F$. C'est à dire qu'une machine thermique recevant du travail restitue plus de chaleur à la source chaude qu'elle n'en a prélevée à la source froide. Ce qui explique pourquoi on réchauffe globalement une pièce en faisant fonctionner un réfrigérateur dont la porte reste ouverte ou une climatisation dont l'entrée et la sortie sont sur la même pièce ..

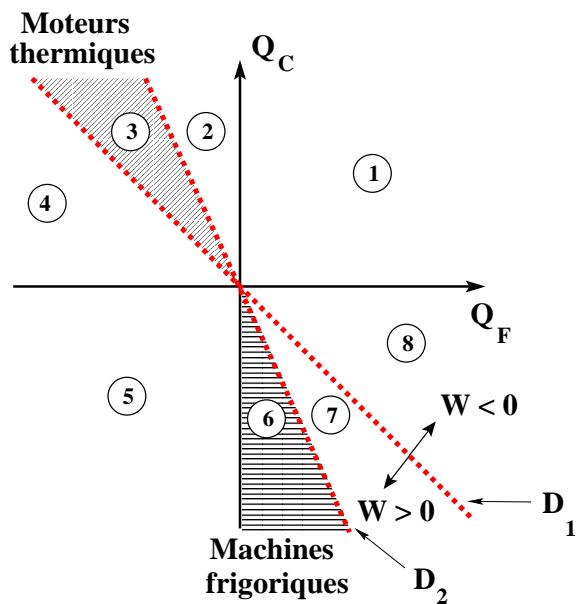


FIGURE 9.12 – Diagramme de Raveau. Chaque point dans le plan (Q_F, Q_C) représente un état théoriquement accessible par une machine thermique ditherme

La présentation ci-dessus (traditionnelle) est basée sur l'utilisation de l'inégalité de Clausius (9.9). On peut représenter les mêmes graphes à l'aide de l'entropie créée (9.8). On obtient alors la figure 9.13. Le point de fonctionnement F de la machine est à l'intersection des deux droites d'équation :

$$Q_C = -Q_F - W \quad \text{et} \quad Q_C = -\frac{T_C}{T_F} Q_F - T_C S^c$$

exprimant respectivement le 1^{er} et le 2^{ème} principe.

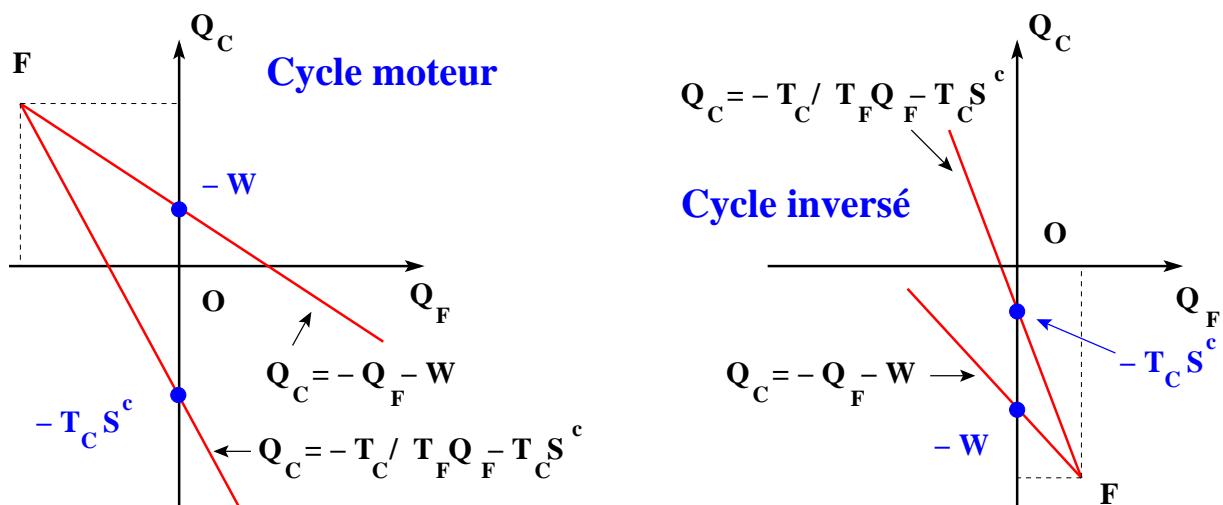


FIGURE 9.13 – Diagrammes de Raveau pour un cycle moteur (gauche) et un cycle inversé (droite). Le point de fonctionnement de la machine est l'intersection des deux droites exprimant le 1^{er} principe et le 2^{ème} principe

Exercice 9.1 : Travail fourni par une machine ditherme

Deux solides identiques, de même capacité thermique C , sont initialement aux températures T_0^1 et T_0^2 (avec $T_0^1 > T_0^2$) et servent de source chaude et de source froide pour une machine thermique quasi statique.

1. Calculer la température limite atteinte par les deux sources
2. Calculer le travail fourni par la machine

Exercice 9.2 : Etude d'un compresseur

Un compresseur aspire de l'air à la pression et la température atmosphériques ($p_0 = 1$ bar et $T_0 = 295$ K) et le refoule à $p_1 = 3$ bar et $T_0 = 350$ K. Son débit est de 1 kg/s. On supposera qu'au cours de la transformation, l'air suit une loi polytropique.

1. Déterminer l'indice de polytropie
2. Calculer la puissance mécanique fournie par le moteur et la puissance thermique échangée

On assimilera l'air à un gaz parfait de masse molaire $M = 29$ g/mol et de capacité calorifique à pression constante $c_p = 1$ kJ/kg/K.

9.2 Cycles réversibles entre deux réservoirs d'énergie thermique

Il existe plusieurs cycles réversibles fonctionnant avec deux réservoirs d'énergie thermique, c'est à dire ayant deux branches d'isothermes. Le cycle de Carnot relie ces deux isothermes par des isentropiques, le cycle de Stirling les relie par des isochores et le cycle d'Ericsson par des isobares.

9.2.1 Cycle de Carnot

Un *cycle de Carnot* est un cycle réversible fermé constitué de deux isentropiques et de deux isothermes sans transfert thermique interne.

La réversibilité impose qu'il n'y ait pas de transfert thermique avec baisse de température. Donc les transformations avec transfert thermique ne peuvent être que des isothermes, les autres transformations du cycle étant des adiabatiques.

On peut en déduire qu'un cycle moteur ditherme réversible, sans transfert thermique interne, ne peut être constitué que d'isothermes et d'isentropiques : c'est nécessairement un cycle de Carnot.

Les transformations constituant le cycle de Carnot sont accomplies dans l'ordre suivant :

1. une compression isentropique $1 \rightarrow 2$ qui porte la température de l'agent thermodynamique à celle de la source chaude T_C
2. une transformation isotherme réversible $2 \rightarrow 3$ à la température T_C où le système prélève ou cède Q_C à la source chaude
3. une détente isentropique $3 \rightarrow 4$ qui amène la température de l'agent thermodynamique à celle de la source froide T_F

4. une transformation isotherme réversible $4 \rightarrow 1$ qui ramène le système dans son état initial et par laquelle Q_F est rejetée ou prise à la source froide

Deux diagrammes différents sont possibles (figures 9.14 et 9.15) et se différencient par le sens de rotation du cycle selon qu'on utilise un cycle moteur ou un cycle de machine frigorifique.

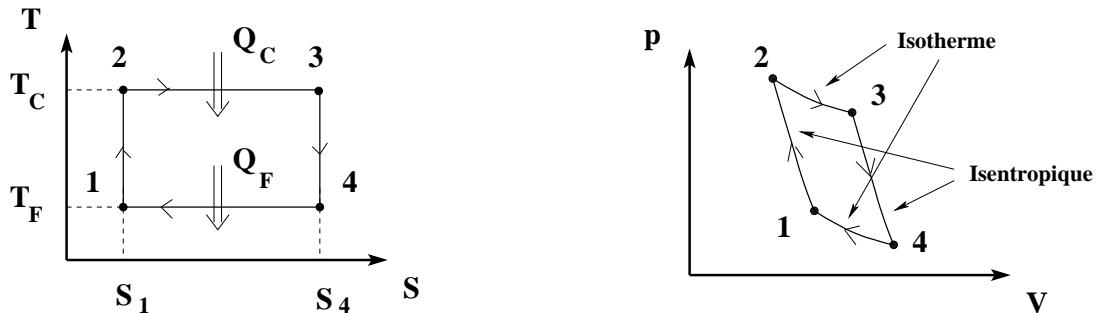


FIGURE 9.14 – Cycle de Carnot d'un moteur dans les diagrammes (T, S) et (p, V)

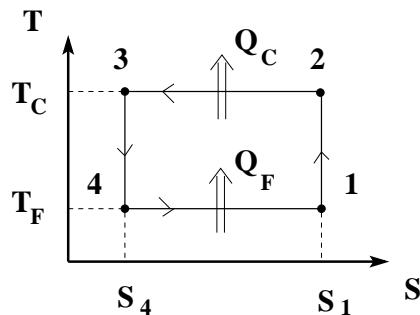


FIGURE 9.15 – Cycle de Carnot d'une pompe thermique ou d'un réfrigérateur dans le diagramme (T, S)

L'énergie échangée sous forme de transfert thermique avec la source chaude est :

$$Q_C = \int_{S_2}^{S_3} T_C dS = \int_{S_1}^{S_4} T_C dS = T_C (S_4 - S_1) \quad (9.26)$$

et celle échangée avec la source froide est :

$$Q_F = \int_{S_4}^{S_1} T_F dS = T_F (S_1 - S_4) \quad (9.27)$$

Dans le cas d'un moteur (figure 9.14), on a $Q_C > 0$ et $Q_F < 0$. Dans le cas d'un réfrigérateur ou d'une pompe thermique (figure 9.15), on a $Q_C < 0$ et $Q_F > 0$. En divisant (9.26) par (9.27), on obtient :

$$\frac{Q_C}{Q_F} = -\frac{T_C}{T_F} \quad (9.28)$$

Comme évidemment $T_C > T_F$, on en déduit que $|Q_C| > |Q_F|$.

Dans le cas de la figure 9.14, le 1^{er} principe s'écrit $W + Q_C - |Q_F| = 0$ et implique donc que $W < 0$, alors que dans le cas de la figure 9.15, il s'écrit $W - |Q_C| + Q_F = 0$ et implique que $W > 0$. On a donc bien retrouvé les cycles d'un moteur et d'une machine frigorifique.

Efficacité du cycle moteur

On a vu (§ 9.1.4) que par définition $\eta = -W/Q_C$. D'où l'on obtient :

$$\eta = \frac{Q_C + Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{T_F}{T_C} \quad (9.29)$$

L'efficacité du cycle de Carnot est évidemment égale à l'efficacité η_R du cycle réversible d'un moteur fonctionnant entre deux réservoirs d'énergie thermique (9.14).

Coefficient de performance de la pompe thermique

Par définition, on a vu (9.17) que $\mu_P = -Q_C/W$ d'où :

$$\mu_P = \frac{Q_C}{Q_F + Q_C} = \frac{1}{1 + \frac{Q_F}{Q_C}} = \frac{1}{1 - \frac{T_F}{T_C}} \quad (9.30)$$

Le coefficient de performance d'une pompe thermique suivant un cycle de Carnot réversible est bien égal au coefficient de performance maximum μ_{P_R} défini par (9.18).

Coefficient de performance du réfrigérateur

On a vu par définition (9.21) que $\mu_r = Q_F/W$ d'où :

$$\mu_r = \frac{Q_F}{-Q_C - Q_F} = \frac{1}{-\frac{Q_C}{Q_F} - 1} = \frac{1}{\frac{T_C}{T_F} - 1} \quad (9.31)$$

qui est identique au coefficient de performance maximum μ_{r_R} donné par (9.22).

9.2.2 Cycle de Stirling

Un *cycl de Stirling* est un cycle réversible fermé constitué de deux isochores¹ et de deux isothermes avec transfert thermique interne. Son principal avantage par rapport au cycle de Carnot est de ne pas avoir de chaudière soumise à de trop fortes pressions.

Les transformations sont accomplies dans l'ordre suivant pour un moteur (figure 9.16) :

1. une compression isochore $1 \rightarrow 2$ qui porte la température de l'agent thermodynamique de T_F à celle de la source chaude T_C
2. une détente isotherme réversible $2 \rightarrow 3$ à la température T_C où le système prélève Q_C à la source chaude
3. une détente isochore $3 \rightarrow 4$ qui amène la température de l'agent thermodynamique à celle de la source froide T_F
4. une compression isotherme réversible $4 \rightarrow 1$ qui ramène le système dans son état initial et par laquelle Q_F est rejetée à la source froide

1. Pour réaliser une transformation réversible sur les isochores $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$, il faut disposer d'une série de réservoirs d'énergie thermiques dont les températures sont comprises entre T_C et T_F . Ces réservoirs sont appelés *régénérateurs* ou *récupérateurs* car ils reçoivent de l'énergie sous forme de chaleur sur $1 \rightarrow 2$ pour la restituer sur $3 \rightarrow 4$. Un tel cycle s'appelle un cycle *avec régénération*.

9.2. CYCLES RÉVERSIBLES ENTRE DEUX RÉSERVOIRS D'ÉNERGIE THERMIQUE

Le 1^{er} principe appliqué au cycle complet donne :

$$W + Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{3 \rightarrow 4} + Q_{4 \rightarrow 1} = 0$$

Pour les isochores $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$, le 1^{er} principe donne :

$$Q_{1 \rightarrow 2} = U_2 - U_1 > 0 \quad \text{et} \quad Q_{3 \rightarrow 4} = U_4 - U_3 < 0$$

car $Q_{1 \rightarrow 2}$ est reçue et $Q_{3 \rightarrow 4}$ est cédée par le système. Pour un gaz parfait, la 1^{ère} loi de Joule indique que $U_2 = U_3$ et $U_1 = U_4$. On en déduit :

$$Q_{1 \rightarrow 2} = -Q_{3 \rightarrow 4} \quad (9.32)$$

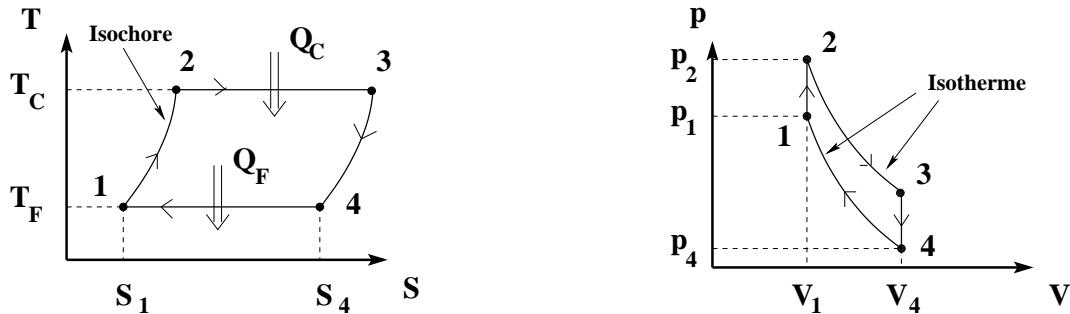


FIGURE 9.16 – Cycle de Stirling d'un moteur dans les diagrammes (T, S) et (p, V)

De plus, on a pour les deux isothermes :

$$Q_C = Q_{2 \rightarrow 3} = \int_2^3 T_C dS = T_C (S_3 - S_2) > 0 \quad (9.33)$$

et

$$Q_F = Q_{4 \rightarrow 1} = \int_4^1 T_F dS = T_F (S_1 - S_4) < 0 \quad (9.34)$$

On déduit de ces deux équations et de (9.32) que :

$$W + Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{4 \rightarrow 1} = 0 \quad \text{soit encore} \quad W = -Q_C - Q_F$$

D'après (4.24), on a pour un gaz parfait :

$$S_1 - S_4 = nR \ln\left(\frac{V_1}{V_4}\right) \quad \text{et} \quad S_3 - S_2 = nR \ln\left(\frac{V_3}{V_2}\right) = S_4 - S_1$$

car $V_1 = V_2$ et $V_3 = V_4$. On déduit de cette dernière équation et de (9.33) et (9.34) que :

$$\frac{Q_C}{Q_F} = -\frac{T_C}{T_F} \quad (9.35)$$

L'efficacité du cycle est donc :

$$\eta = -\frac{W}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C}$$

soit d'après (9.35) :

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

Comme le cycle est réversible, il est logique de retrouver que l'efficacité est celle d'un moteur réversible fonctionnant entre deux réservoirs d'énergie thermique.

9.2.3 Cycle d'Ericsson

Un *cyclé d'Ericsson* est un cycle réversible fermé constitué de deux isobares² et de deux isothermes. Les transformations sont accomplies dans l'ordre suivant pour un cycle moteur (figure 9.17) :

1. une compression isobare $1 \rightarrow 2$ qui porte la température de l'agent thermodynamique de T_F à celle de la source chaude T_C
2. une détente isotherme réversible $2 \rightarrow 3$ à la température T_C où le système prélève Q_C à la source chaude
3. une détente isobare $3 \rightarrow 4$ qui amène la température de l'agent thermodynamique à celle de la source froide T_F
4. une compression isotherme réversible $4 \rightarrow 1$ qui ramène le système dans son état initial et par laquelle Q_F est rejetée à la source froide

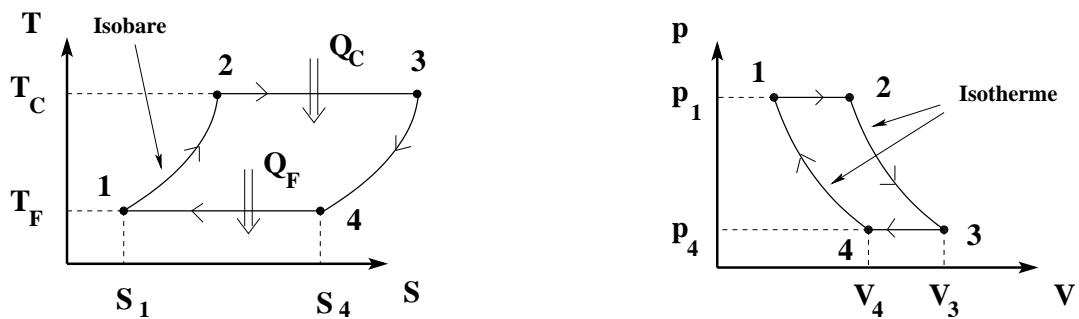


FIGURE 9.17 – Cycle d'Ericsson d'un moteur dans les diagrammes (T, S) et (p, V)

Le 1^{er} principe appliqué au cycle complet donne :

$$W + Q_{1 \rightarrow 2} + Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{3 \rightarrow 4} + Q_{4 \rightarrow 1} = 0$$

Pour les isobares $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$, le 1^{er} principe donne :

$$Q_{1 \rightarrow 2} = H_2 - H_1 > 0 \quad \text{et} \quad Q_{3 \rightarrow 4} = H_4 - H_3 < 0$$

car $Q_{1 \rightarrow 2}$ est reçue et $Q_{3 \rightarrow 4}$ est cédée par le système. Pour un gaz parfait, la 2^{ème} loi de Joule indique que $H_2 = H_3$ et $H_1 = H_4$. On en déduit :

$$Q_{1 \rightarrow 2} = -Q_{3 \rightarrow 4} \tag{9.36}$$

Comme dans le cycle de Stirling, on a toujours pour les deux isothermes :

$$Q_C = Q_{2 \rightarrow 3} = \int_2^3 T_C dS = T_C (S_3 - S_2) > 0 \tag{9.37}$$

et

$$Q_F = Q_{4 \rightarrow 1} = \int_4^1 T_F dS = T_F (S_1 - S_4) < 0 \tag{9.38}$$

2. Pour réaliser une transformation réversible sur les isobares $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$, il faut disposer, comme pour le cycle de Stirling, d'une série de réservoirs d'énergie thermiques dont les températures sont comprises entre T_C et T_F . Ces réservoirs sont appelés *régénérateurs* ou *récupérateurs* car ils reçoivent de l'énergie sous forme de chaleur sur $1 \rightarrow 2$ pour la restituer sur $3 \rightarrow 4$. Un tel cycle s'appelle un cycle *avec régénération*.

On déduit de tout ceci que :

$$W + Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{4 \rightarrow 1} = 0 \quad \text{soit encore} \quad W + Q_C + Q_F = 0$$

D'après (4.25), on a :

$$S_1 - S_4 = -nR \ln\left(\frac{p_1}{p_4}\right) \quad \text{et} \quad S_3 - S_2 = -nR \ln\left(\frac{p_3}{p_2}\right) = S_4 - S_1$$

car $p_1 = p_2$ et $p_3 = p_4$. On déduit de cette dernière équation et de (9.37) et (9.38) que :

$$\frac{Q_C}{Q_F} = -\frac{T_C}{T_F} \tag{9.39}$$

L'efficacité du cycle est donc :

$$\eta = -\frac{W}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C}$$

soit d'après (9.39) :

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

Comme le cycle est réversible, il est logique de retrouver que l'efficacité est celle d'un moteur fonctionnant entre deux réservoirs d'énergie thermique.

9.2.4 Remarques

Les trois cycles décrits ci-dessus sont des cycles théoriques réversibles conduisant à une efficacité maximale. Dans la pratique, il n'est généralement pas possible de maintenir constante la température de l'agent thermodynamique pendant les phases d'échange d'énergie sous forme de chaleur. L'efficacité sera donc généralement inférieure à l'efficacité maximale η_R .

9.3 Cycles monophasiques

On décrit dans ce paragraphe les cycles basés sur une seule phase d'un gaz (généralement de l'air éventuellement additionné de produits de combustion) que l'on assimilera à un gaz parfait. Ces cycles peuvent être des cycles moteur (moteur à explosion, moteur à réaction), ou des cycles de machines frigorifiques (réfrigérateurs ou pompes thermiques).

9.3.1 Cycle de Lenoir

On représente sur la figure 9.18 le *cycle de Lenoir*, utilisé pour le premier moteur à combustion interne à deux temps³. L'air et le carburant sont tout d'abord admis dans le cylindre. A la fin de la phase d'admission, le système est en 1 sur le diagramme de la figure 9.18. Le cycle est constitué de trois transformations accomplies dans l'ordre suivant :

1. la combustion produit une augmentation brutale de pression à volume constant selon $1 \rightarrow 2$
2. les gaz résiduels subissent une détente adiabatique selon $2 \rightarrow 3$
3. les gaz résiduels s'échappent du cylindre à la pression d'injection suivant $3 \rightarrow 1$ et le système retourne dans son état initial

3. Ce cycle a déjà été étudié en détail au § 3.5.2.

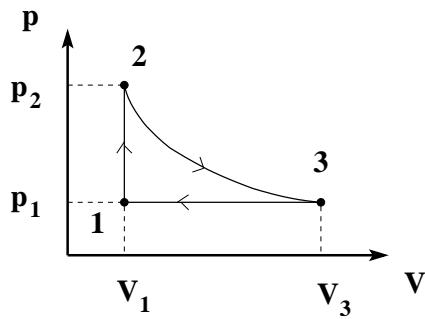


FIGURE 9.18 – Cycle de Lenoir dans le diagramme de Clapeyron

On peut montrer (§ 3.5.2) que l'efficacité théorique d'un tel moteur se met sous la forme :

$$\eta = 1 - \gamma \frac{a - 1}{a^\gamma - 1} \quad (9.40)$$

où $a = V_3/V_1$ est le *taux de compression*⁴. Cette efficacité est représentée sur la figure 9.21 où elle est comparée à celle du moteur à essence à quatre temps.

9.3.2 Cycle de Beau de Rochas

Cycle théorique du moteur à essence

Ce cycle est à la base du moteur à essence qui équipe une grande partie des véhicules de tourisme. C'est un cycle à combustion interne qui est parfois également appelé *moteur à quatre temps à allumage commandé* car la combustion est initiée par des éclateurs produisant des étincelles (les bougies).

Ce cycle fait subir à une masse d'air et d'essence un cycle constitué de deux isentropiques et de deux isochores. Un tel cycle est connu en France sous le nom de *cyclde de Beau de Rochas* du nom de son concepteur, et à l'étranger sous le nom de *cyclde d'Otto* du nom du premier réalisateur d'un moteur basé sur ce principe.

Les quatre transformations (dont est issu l'expression *moteur à quatre temps*) constituant ce cycle sont accomplies dans l'ordre suivant (figure 9.19) :

1. admission du mélange air + essence dans le volume V_1
2. les deux soupapes étant fermées, le mélange est comprimé de manière isentropique jusqu'au volume V_2 . Les bougies créent alors une étincelle qui provoque l'explosion du mélange et une augmentation de pression pour passer à l'état 3
3. les soupapes étant toujours fermées, les produits de la combustion se détendent de manière isentropique et repoussent le piston : le volume augmente jusqu'à V_4
4. la soupape d'échappement s'ouvre, et les gaz brûlés sont évacués : la pression retombe à p_1

Dans la pratique, les moteurs à quatre temps fonctionnent généralement avec quatre cylindres, ce qui permet de réaliser une motorisation globale uniforme dans le temps.

Pour l'isochore $2 \rightarrow 3$, le 1^{er} principe donne :

$$Q_{2 \rightarrow 3} = Q_C = U_3 - U_2 > 0$$

4. Le rapport a est parfois appelé *rapport volumétrique*.

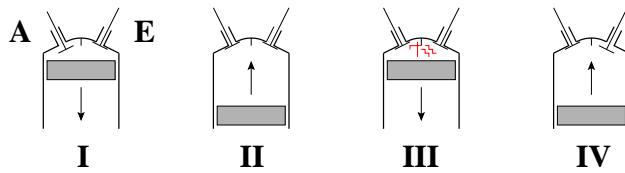


FIGURE 9.19 – Les quatre temps du moteur à essence : admission (I), compression (II), détente (III) et échappement (IV)

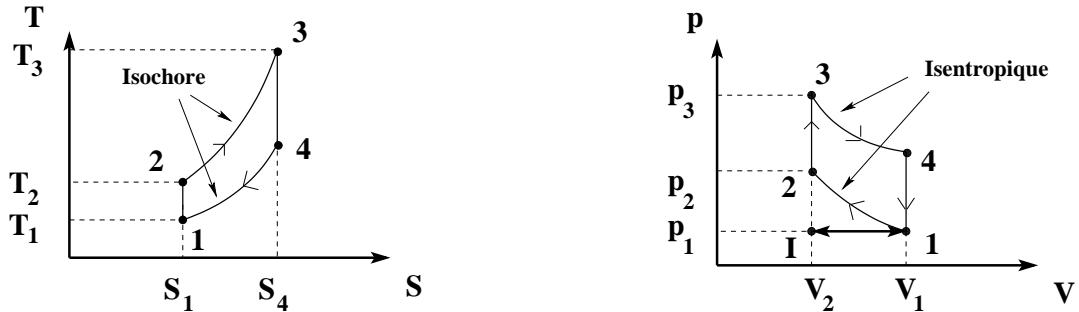


FIGURE 9.20 – Cycle théorique du moteur à essence dans les diagrammes (T, S) et (p, V)

car $Q_{2 \rightarrow 3}$ est reçu par le système.

La 1^{ère} loi de Joule permet d'écrire pour le mélange assimilé à un gaz parfait :

$$Q_{2 \rightarrow 3} = \Delta U_{2 \rightarrow 3} = mc_V^{(m)} (T_3 - T_2)$$

De plus, d'après le 1^{er} principe, on a :

$$W = W_{1 \rightarrow 2} + W_{3 \rightarrow 4} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} + \Delta U_{3 \rightarrow 4} = mc_V^{(m)} (T_2 - T_1 + T_4 - T_3) \quad (9.41)$$

où la dernière égalité provient de l'application de la 1^{ère} loi de Joule. On en déduit que l'efficacité η du cycle est donc :

$$\eta = \frac{-W}{Q_{2 \rightarrow 3}} = \frac{-T_2 + T_1 - T_4 + T_3}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \quad (9.42)$$

L'application de la loi de Laplace aux transformations $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$ permet d'écrire que :

$$T_1 = T_2 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \quad \text{et} \quad T_4 = T_3 \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \quad (9.43)$$

Cycle réel du moteur à essence

Le diagramme 9.20 est un diagramme théorique. Le diagramme réel a plutôt l'allure de la figure 9.22. Les principales différences viennent du fait que :

- la combustion n'est pas instantanée et ne s'effectue pas à volume constant. On allume donc le mélange avant la fin de la compression
- la compression et la détente ne sont pas isentropiques
- le travail dépensé pour évacuer les résidus de la combustion est supérieur à celui qui est récupéré dans la phase d'admission

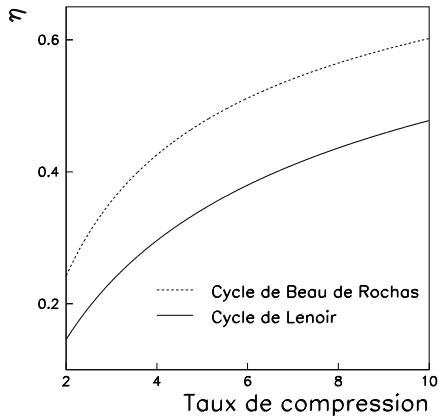


FIGURE 9.21 – Efficacités comparées du cycle de Lenoir et du cycle de Beau de Rochas en assimilant l'air à un gaz parfait de facteur $\gamma = 1,4$

En appelant $a = V_1/V_2$ le *taux de compression*, l'efficacité η donnée par l'équation (9.42) devient finalement :

$$\eta = 1 - \frac{1}{a^{\gamma-1}} \quad (9.44)$$

Cette efficacité est représentée sur la figure 9.21 où elle est comparée à celle du moteur à deux temps. L'efficacité du moteur à essence augmente donc avec le taux de compression. Néanmoins, avec les hydrocarbures courants, il est difficile de dépasser des taux de compression de 8 ou 9 sans provoquer un échauffement anormal du moteur (phénomène dit *de cliquetis*).

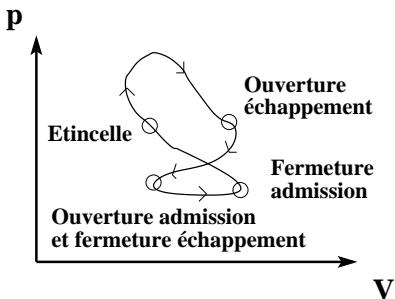


FIGURE 9.22 – Cycle réel d'un moteur à essence

Suralimentation

On peut remarquer d'après l'équation (9.41) qu'on a intérêt à augmenter la masse m de gaz entrant dans le cylindre pour accroître l'énergie fournie sous forme de travail W . Ceci correspond à la *suralimentation* des moteurs dont le principe consiste à ajouter au moteur un compresseur entraîné par une turbine, elle-même entraînée par les gaz d'échappement.

9.3.3 Cycle Diesel

Pour éviter le cliquetis qui apparaît lorsque le taux de compression dépasse une certaine valeur, on peut injecter le combustible après la phase de compression. La température est alors suffisamment élevée pour que le mélange s'enflamme spontanément, sans l'aide de bougies⁵. L'injection dans le cylindre commence donc théoriquement à la fin de la phase de compression et se poursuit pendant un certain temps avec un débit tel que la combustion se produit à pression constante.

5. Seule une pointe chauffée au rouge par la batterie est nécessaire lorsque le moteur est froid.

Cycle diesel standard

Le cycle théorique d'un tel moteur, appelé *cycle diesel* du nom de son inventeur, est présenté sur la figure 9.23. C'est un cycle à combustion interne qui est parfois également appelé *moteur à quatre temps à allumage par compression*.

Les quatre transformations constituant ce cycle sont accomplies dans l'ordre suivant :

1. compression isentropique $1 \rightarrow 2$ de l'air seul avec un taux de compression élevé⁶
2. en 2, on injecte du combustible qui s'enflamme spontanément, en réglant le débit pour que la combustion se déroule à pression constante suivant $2 \rightarrow 3$
3. à la fin de la phase de combustion, le gaz se détend de manière isentropique suivant $3 \rightarrow 4$
4. le mélange est ensuite ramené à son état initial par une transformation isochore qui dégage de l'énergie sous forme de chaleur

Il faut ensuite évacuer les gaz brûlés suivant $1 \rightarrow I$ avant de pouvoir réadmettre de l'air frais suivant $I \rightarrow 1$. Comme dans le cas du moteur à essence, le travail nécessaire à l'expulsion des produits de combustion est théoriquement égal et opposé à celui qui est mis en jeu pour remplir le cylindre d'air frais.

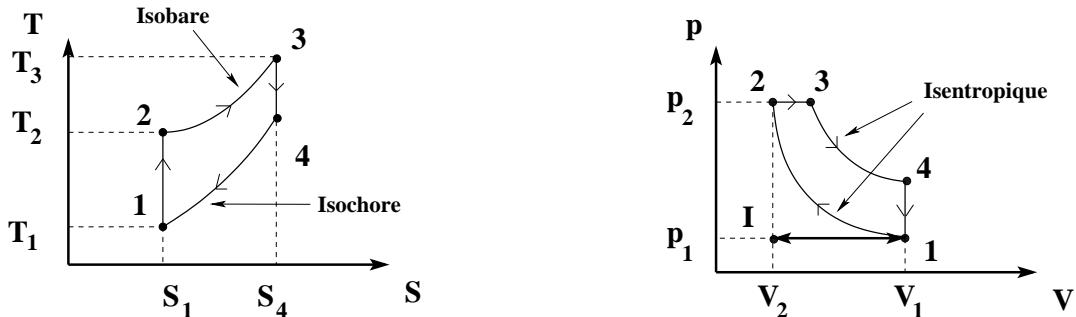


FIGURE 9.23 – Cycle du moteur diesel dans les diagrammes (T, S) et (p, V)

L'efficacité d'un tel cycle est donnée par :

$$\eta = \frac{-W}{Q_{2 \rightarrow 3}} \quad \text{avec} \quad W = W_{1 \rightarrow 2} + W_{2 \rightarrow 3} + W_{3 \rightarrow 4} \quad (9.45)$$

Les transformations $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$ sont adiabatiques donc le 1^{er} principe permet d'écrire que :

$$W_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow 2} \quad \text{et} \quad W_{3 \rightarrow 4} = \Delta U_{3 \rightarrow 4}$$

De plus, le mélange se comporte comme un gaz parfait, donc finalement d'après (3.26), on a :

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_2 - T_1) \quad \text{et} \quad W_{3 \rightarrow 4} = \frac{nR}{\gamma - 1} (T_4 - T_3)$$

La transformation $2 \rightarrow 3$ est isobare donc :

$$W_{2 \rightarrow 3} = -p_2 (V_3 - V_2) = nR (T_3 - T_2)$$

De plus, par définition de l'enthalpie, on a d'après (3.17) :

$$Q_{2 \rightarrow 3} = \Delta H_{2 \rightarrow 3} = C_p \Delta T = \frac{\gamma n R}{\gamma - 1} (T_3 - T_2)$$

6. La pression atteinte dans les cylindres étant plus élevée que dans le moteur à essence, les moteurs diesel sont généralement plus lourds que les moteurs à essence de même puissance.

Finalement, l'efficacité η donnée par (9.45) se met sous la forme :

$$\eta = - \frac{T_2 - T_1 + (\gamma - 1)(T_2 - T_3) + T_4 - T_3}{\gamma(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{\gamma(T_3 - T_2)} \quad (9.46)$$

On définit le *taux de compression* a et le *taux de détente* b par :

$$a = \frac{V_1}{V_2} \quad \text{et} \quad b = \frac{V_4}{V_3} \quad \text{d'où} \quad \frac{T_2}{T_3} = \frac{V_2}{V_3} = \frac{b}{a}$$

puisque la transformation $2 \rightarrow 3$ est isobare. Les transformations $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$ sont adiabatiques donc :

$$T_1 = T_2 \frac{1}{a^{\gamma-1}} = T_3 \frac{b}{a^\gamma} \quad \text{et} \quad T_4 = T_3 \frac{1}{b^{\gamma-1}}$$

Finalement, l'efficacité η donnée par (9.46) se met sous la forme :

$$\eta = 1 - \frac{b^{-\gamma} - a^{-\gamma}}{\gamma \left(\frac{1}{b} - \frac{1}{a} \right)} \quad (9.47)$$

Cycle à double combustion

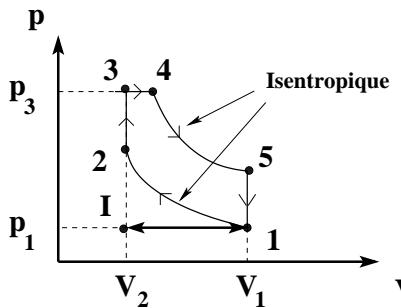


FIGURE 9.24 – Cycle du moteur diesel à double combustion dans le diagramme de Clapeyron

Dans les moteurs diesel actuels, l'isobare $2 \rightarrow 3$ de la figure 9.23 est remplacée par une isochore et une isobare (figure 9.24) permettant une injection plus précoce du carburant en 2. L'efficacité de ce moteur est toujours :

$$\eta = \frac{-W}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C}$$

avec cette fois :

$$\begin{aligned} Q_C &= Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{3 \rightarrow 4} \\ &= m c_V^{(m)} (T_3 - T_2) + m c_p^{(m)} (T_4 - T_3) \end{aligned}$$

et

$$Q_F = Q_{5 \rightarrow 1} = m c_V^{(m)} (T_1 - T_5)$$

D'où finalement :

$$\eta = 1 - \frac{T_5 - T_1}{T_3 - T_2 + \gamma(T_4 - T_3)}$$

9.3.4 Cycle de Brayton ou cycle de Joule

Cycle moteur

Pour un emploi dans une atmosphère raréfiée, comme par exemple en haute altitude, on ne peut plus utiliser les cycles des moteurs à essence ou des moteurs diesel. On utilise donc des moteurs à réaction dont le principe est d'éjecter le gaz de combustion. Un tel cycle, appelé *cycle de Brayton*

(ou *cycle de Joule*), est constitué de deux isobares et de deux isentropiques comme indiqué sur la figure 9.25.

Ce cycle est utilisé pour un grand nombre de moteurs liés à l'avionique (statoréacteurs, turboréacteurs, turbopropulseurs et moteurs des fusées), ainsi que pour les *turbines à gaz* dont le principe est d'utiliser le travail fourni pour faire tourner un alternateur qui servira à générer de l'électricité.

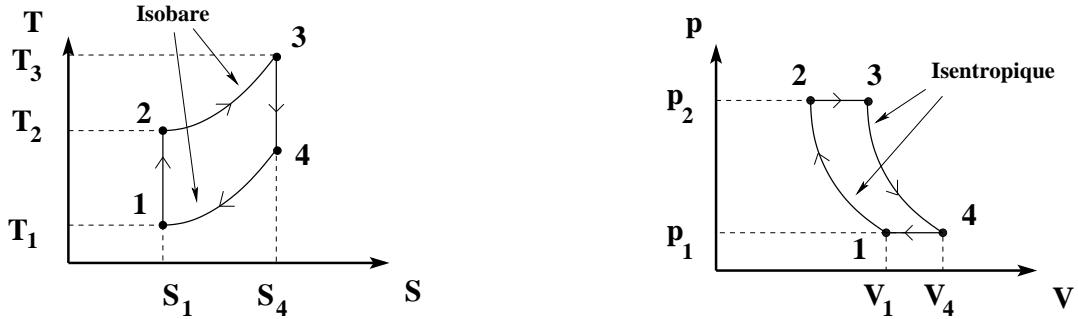


FIGURE 9.25 – Cycle de Brayton d'un moteur dans les diagrammes (T, S) et (p, V)

L'efficacité η du cycle a toujours pour expression :

$$\eta = \frac{-W}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C}$$

d'après le 1^{er} principe. Si l'on suppose que le gaz est un gaz parfait, on a :

$$Q_C = \Delta H_{2 \rightarrow 3} = C_p(T_3 - T_2) > 0 \quad \text{et} \quad Q_F = \Delta H_{4 \rightarrow 1} = C_p(T_1 - T_4) < 0$$

d'où l'efficacité du cycle :

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}$$

Les transformations $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$ sont des isentropiques donc :

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{1-1/\gamma} \quad \text{et} \quad \frac{T_3}{T_4} = \left(\frac{p_3}{p_4} \right)^{1-1/\gamma} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{1-1/\gamma}$$

d'après (4.26). On en déduit que :

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{T_4}{T_3} \tag{9.48}$$

De plus, on a :

$$\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = \frac{T_1}{T_2} \frac{\frac{T_4}{T_1} - 1}{\frac{T_3}{T_1} - 1} = \frac{T_1}{T_2} \tag{9.49}$$

d'après (9.48). En introduisant le *taux de compression* a_{12} correspondant à la transition $1 \rightarrow 2$, on a :

$$a_{12} = \frac{V_1}{V_2} \quad \text{et} \quad a_{12}^\gamma = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^\gamma = \frac{p_2}{p_1} \quad \text{ou encore} \quad \frac{T_1}{T_2} = a_{12}^{1-\gamma}$$

d'après la loi de Laplace. L'efficacité se met donc finalement sous la forme :

$$\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \left(\frac{p_1}{p_2} \right)^{1-1/\gamma}$$

soit

$$\eta = 1 - \frac{1}{a_{12}^{\gamma-1}} \quad (9.50)$$

Pour un même taux de compression, l'efficacité de ce moteur est identique à celle du moteur à essence (9.44).

Cycle d'une pompe thermique

Les pompes thermiques en phase uniquement gazeuse fonctionnent généralement avec pour agent thermodynamique de l'air décrivant un cycle de Brayton. C'est notamment le cas de la plupart des installations de climatisation.

Pour une pompe thermique décrivant un tel cycle, l'efficacité se met sous la forme :

$$\mu_P = \frac{-Q_C}{W} = \frac{1}{1 + \frac{Q_F}{Q_C}}$$

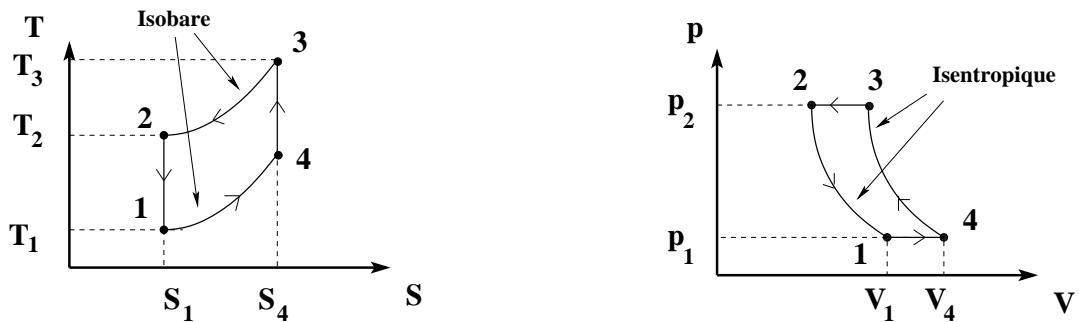


FIGURE 9.26 – Cycle de Brayton d'une machine frigorifique dans les diagrammes (T, S) et (p, V)

On a cette fois :

$$Q_C = \Delta H_{3 \rightarrow 2} = C_p (T_2 - T_3) < 0 \quad \text{et} \quad Q_F = \Delta H_{1 \rightarrow 4} = C_p (T_4 - T_1) > 0 \quad (9.51)$$

On en déduit :

$$\mu_P = \frac{1}{1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2}} = \frac{1}{1 - \frac{T_2}{T_2}}$$

d'après (9.49) qui ne dépend évidemment pas du sens dans lequel le cycle est parcouru. Comme on a toujours $T_1/T_2 = a_{12}^{1-\gamma}$, on en déduit que :

$$\mu_P = \frac{1}{1 - a_{12}^{1-\gamma}} \quad (9.52)$$

Cycle d'un réfrigérateur

Le cycle d'un réfrigérateur décrivant un cycle de Brayton est toujours représenté par la figure 9.26. Son efficacité se met sous la forme :

$$\mu_r = \frac{Q_F}{W} = \frac{-1}{1 + \frac{Q_C}{Q_F}}$$

Les relations (9.51) sont toujours valables et permettent cette fois d'écrire :

$$\mu_r = \frac{1}{-1 + \frac{T_3 - T_2}{T_4 - T_1}} = \frac{1}{-1 + \frac{T_2}{T_1}}$$

d'après (9.49). Comme on a toujours $T_1/T_2 = a_{12}^{1-\gamma}$, on en déduit que :

$$\mu_r = \frac{1}{-1 + a_{12}^{\gamma-1}} \quad (9.53)$$

9.4 Cycles diphasiques

Dans la pratique, les deux phases que l'on considérera sont les phases liquide et vapeur d'un fluide. L'utilisation comme agent thermodynamique d'un liquide en équilibre avec sa vapeur est particulièrement intéressante lorsqu'elle est possible car la condensation ou l'évaporation peuvent s'effectuer à température constante, ce qui permet de se rapprocher de l'efficacité maximale théorique (§ 9.2.4).

On décrit dans ce paragraphe les cycles pour lesquels le fluide décrivant le cycle est constitué de deux phases, liquide et gazeuse. Comme pour les cycles à phase exclusivement gazeuse étudiés au paragraphe précédent, ces cycles *à vapeurs condensables* peuvent être des cycles moteur ou des cycles de machines frigorifiques. De plus, ils peuvent a priori s'effectuer entièrement ou partiellement dans la zone de coexistence liquide - vapeur (une partie du cycle peut être en dehors de la zone de coexistence).

9.4.1 Machine à vapeur

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

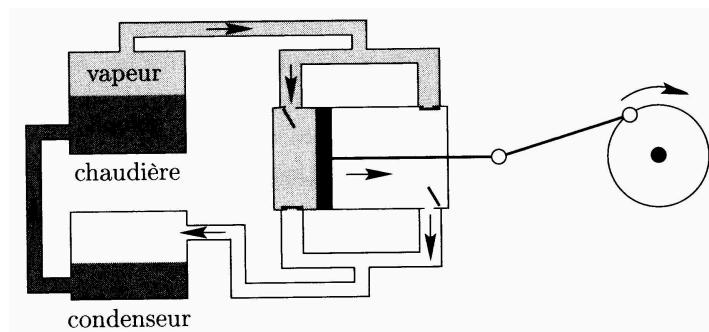


FIGURE 9.27 – Schéma typique d'une machine à vapeur moderne. Le dispositif d'admission de la vapeur dans le cylindre permet d'envoyer la vapeur de part et d'autre du piston, ce qui évite les temps morts dus au retour du piston

D'un point de vue thermodynamique, le cycle de Carnot (constitué de deux isothermes et de deux adiabatiques) d'une machine à vapeur peut s'effectuer entièrement ou partiellement dans la zone de transition liquide - vapeur. La figure 9.28 représente un cycle de Carnot entièrement situé dans la zone de coexistence. Le cycle décrit les étapes suivantes :

- de a (où le liquide est saturé) à b (où le liquide est totalement vaporisé), le fluide subit une expansion isotherme réversible à la température T_2 . Au cours de cette transformation, la chaleur Q_C est extraite du réservoir à la température T_2
- une détente adiabatique abaisse ensuite la température jusqu'à T_1 (point c). Comme le point c est situé dans la zone de coexistence, une partie de la vapeur se recondense
- une compression isotherme à la température T_1 amène ensuite le fluide en d . Au cours de cette transformation, la chaleur Q_F est restituée du réservoir
- le cycle se termine par une compression adiabatique qui fait passer le fluide de T_1 à T_2 . Durant cette transformation, le reste de vapeur contenu dans le système se condense

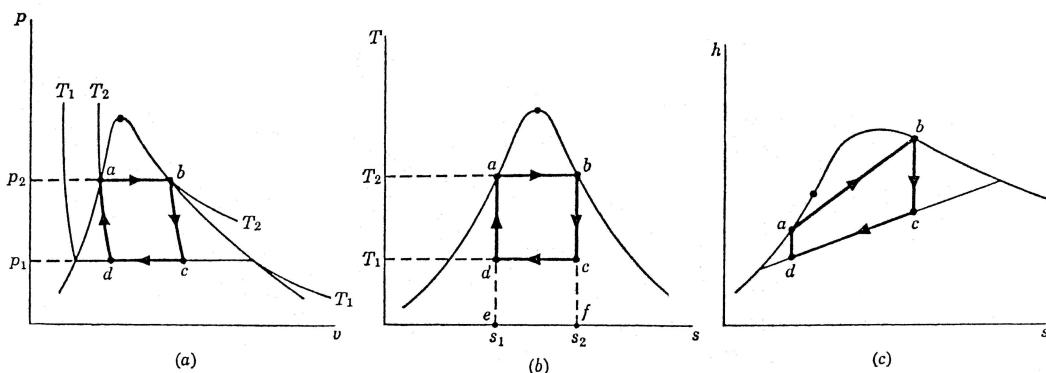


FIGURE 9.28 – Cycle de Carnot entièrement contenu dans la zone de coexistence, exprimé dans différents diagrammes : diagramme de Clapeyron (gauche), diagramme entropique (centre) et diagramme de Mollier (droite) - Figure extraite de [8]

Comme l'aire du diagramme entropique lors d'une transformation cyclique représente la chaleur échangée au cours du cycle (§ 4.2.6), le diagramme central de la figure 9.28 permet de dire que :

$$Q_C = \text{Aire}(abfe) \quad \text{et} \quad Q_F = \text{Aire}(dcfe)$$

Le 1^{er} principe permet donc de dire que le travail échangé au cours du cycle est W tel que :

$$W = \text{Aire}(abcd)$$

L'efficacité du cycle est alors :

$$\eta = \frac{-W}{Q_C} = \frac{\text{Aire}(abcd)}{\text{Aire}(abfe)} = \frac{(T_2 - T_1)(s_2 - s_1)}{T_2(s_2 - s_1)} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

On retrouve évidemment (9.29)! Le 1^{er} principe permet d'écrire que :

$$\eta = 1 + \frac{Q_F}{Q_C}$$

où Q_F est la chaleur fournie par le fluide sur l'isotherme $c \rightarrow d$ et Q_C la chaleur reçue sur l'isotherme $a \rightarrow b$. Comme les transformations $c \rightarrow d$ et $a \rightarrow b$ se font à pression constante, on a :

$$Q_F = H_d - H_c \quad \text{et} \quad Q_C = H_b - H_a$$

d'où l'efficacité η du cycle :

$$\eta = 1 - \frac{H_d - H_c}{H_b - H_a} \tag{9.54}$$

La lecture du diagramme de Mollier de la figure 9.28 permet d'estimer l'efficacité du cycle.

9.4.2 Cycle de Rankine

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

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

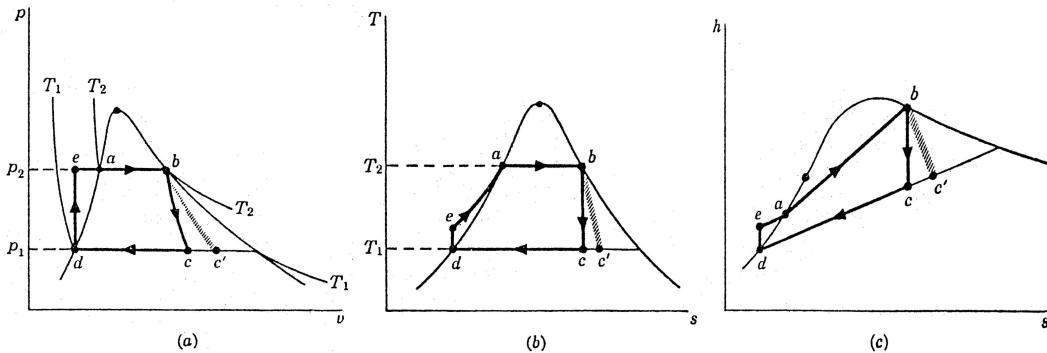


FIGURE 9.29 – Cycle de Rankine, exprimé dans différents diagrammes : diagramme de Clapeyron (gauche), diagramme entropique (centre) et diagramme de Mollier (droite) - Figure extraite de [8]

L'efficacité d'un tel moteur s'écrira :

$$\eta = \frac{-W}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C}$$

où Q_F est la chaleur fournie par le fluide sur l'isotherme $c \rightarrow d$ et Q_C la chaleur reçue par l'ensemble des sources chaudes sur les transformations $e \rightarrow a \rightarrow b$. Comme les transformations $c \rightarrow d$ et $e \rightarrow a \rightarrow b$ se font à pression constante, on a :

$$Q_F = H_1 - H_5 \quad \text{et} \quad Q_C = H_b - H_e$$

d'où l'efficacité η du cycle :

$$\eta = 1 - \frac{H_d - H_c}{H_b - H_a} \quad (9.55)$$

Cette expression est identique à (9.54) obtenue pour le cycle de Carnot. Il ne faut surtout pas en conclure que, comme pour le cycle de Carnot, l'efficacité du cycle de Rankine s'écrit :

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$$

ce qui est évident si on compare les diagrammes entropiques des figures 9.28 et 9.29. L'efficacité du cycle de Rankine est inférieure à l'efficacité du cycle de Carnot opérant entre les mêmes températures T_1 et T_2 .

9.4.3 Cycle de Hirn

Dans la pratique, on se rapproche plutôt du *cycle de Hirn* représenté sur la figure 9.30 qui présente l'avantage d'éviter la condensation sur les parois de la machine lors de la détente isentropique $b \rightarrow c$ de la figure 9.29.

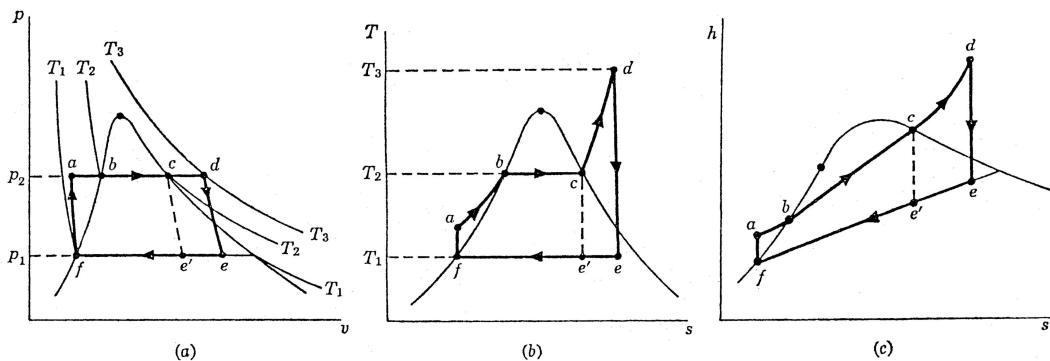


FIGURE 9.30 – Cycle de Hirn, exprimé dans différents diagrammes : diagramme de Clapeyron (gauche), diagramme entropique (centre) et diagramme de Mollier (droite) - Figure extraite de [8]

On utilise le même raisonnement que celui appliqué sur la compression isentropique pour passer de la figure 9.28 à la figure 9.29, c'est à dire qu'on décompose la détente isentropique du cycle de Rankine en une transformation $c \rightarrow d$ à pression constante qui augmente la température de l'agent thermodynamique, suivie d'une détente isentropique $d \rightarrow e$ qui ramène le fluide sur sa courbe de saturation : la détente se fait dans une phase unique du fluide.

Avec un raisonnement identique à celui effectué au paragraphe précédent, on montre facilement que l'efficacité d'un tel cycle s'écrit :

$$\eta = 1 - \frac{H_c - H_f}{H_d - H_a} \quad (9.56)$$

9.4.4 Cycles réellement utilisés

Pour augmenter l'efficacité, on utilise en fait des cycles tels que celui décrit sur la figure 9.31, appelé *cycle de Rankine avec régénération*. Dans cet exemple, la vapeur est chauffée jusqu'en d permettant ensuite une détente adiabatique de d vers e , puis réchauffée jusqu'en f pour permettre une nouvelle détente adiabatique entre f et g . Ce mécanisme apporte une augmentation de la température moyenne à laquelle la chaleur est absorbée.

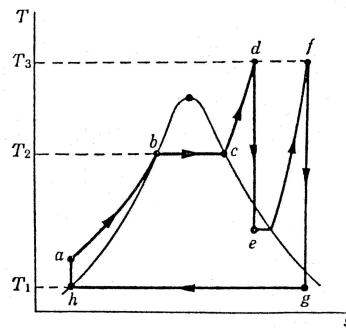


FIGURE 9.31 – Cycle de Rankine avec régénération - Figure extraite de [8]

Ce cycle (ou ses dérivés) est utilisé dans les centrales thermiques classiques ou nucléaires.

Chapitre 10

Thermodynamique et électromagnétisme

Sommaire

10.1 Le travail en électromagnétisme	204
10.2 Thermodynamique et électrostatique	209
10.3 Thermodynamique et milieux diélectriques	211
10.4 Thermodynamique et magnétostatique	222
10.5 Thermodynamique et milieux magnétiques	225
10.6 Généralisation : thermodynamique et relations constitutives (*)	230

On étudie dans ce chapitre la thermodynamique des phénomènes électromagnétiques, sans doute une des applications les plus pointues de la thermodynamique. Un soin tout particulier doit être accordé à la détermination du travail fourni au système.

10.1 Le travail en électromagnétisme

10.1.1 Identité de Poynting et énergie libre

A partir des équations de Maxwell dans la matière¹, on montre que :

$$\vec{j} \cdot \vec{E} = \left(\vec{\nabla} \times \vec{H} - \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right) \cdot \vec{E} = \vec{\nabla} \cdot (\vec{H} \times \vec{E}) + \vec{H} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{E}) - \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}$$

où \vec{j} est la densité de courant libre.

1. En notant $\rho(\vec{r}, t)$ et $\vec{j}(\vec{r}, t)$ les densités respectives de charges et de courants libres, les équations de Maxwell dans un milieu matériel s'écrivent en fonction des champs $\vec{E}(\vec{r}, t)$, $\vec{B}(\vec{r}, t)$, $\vec{D}(\vec{r}, t)$ et $\vec{H}(\vec{r}, t)$:

$$\begin{cases} \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} & \text{Maxwell - Faraday} \\ \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 & \text{Conservation du flux magnétique} \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} \vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho & \text{Maxwell - Gauss} \\ \vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} & \text{Maxwell - Ampère} \end{cases}$$

avec les relations constitutives : $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ et $\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$. Les deux premières équations sont des propriétés intrinsèques des champs, tandis que les deux dernières relient les champs à leurs sources.

On en déduit l'*identité de Poynting* :

$$\vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} + \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j} \cdot \vec{E} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{E} \times \vec{H}) = 0 \quad (10.1)$$

La puissance P_{tot} entrant par le biais d'une onde électromagnétique dans un volume (V) est le flux du vecteur de Poynting à travers la surface (Σ) qui délimite ce volume. En notant \vec{n} une normale sortante du volume, cette puissance s'écrit :

$$P_{tot} = - \iint_{(\Sigma)} (\vec{E} \times \vec{H}) \cdot \vec{n} d\Sigma = - \iiint_{(V)} \vec{\nabla} \cdot (\vec{E} \times \vec{H}) dV$$

grâce au théorème de la divergence (A.52) (le signe - vient du fait qu'on regarde la puissance entrante). Comme de plus on ne considère dans tout ce chapitre que des milieux dépourvus de charge libre ($\vec{j} = \vec{0}$), on écrira finalement grâce à l'identité de Poynting (10.1), :

$$P_{tot} = \iiint_{(V)} \left(\vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} + \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right) dV \quad (10.2)$$

On supposera dans tout ce chapitre des milieux homogènes, linéaires, et isotropes (milieu dit *lhi*), ce qui assure que les champs \vec{E} , \vec{P} et \vec{D} sont colinéaires, de même que \vec{B} , \vec{M} et \vec{H} . Cette hypothèse permet également d'écrire que :

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad \text{et} \quad \vec{B} = \mu \vec{H}$$

en introduisant la *permittivité* ϵ et la *perméabilité* μ du milieu. Ces deux quantités sont des scalaires si le milieu est un milieu lhi. On en déduit que :

$$\begin{cases} \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \vec{E} \cdot \frac{\partial(\epsilon \vec{E})}{\partial t} = E \frac{\partial(\epsilon E)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \epsilon E^2 \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\vec{E} \cdot \vec{D}}{2} \right) \\ \vec{H} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \vec{H} \cdot \frac{\partial(\mu \vec{H})}{\partial t} = H \frac{\partial(\mu H)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \mu H^2 \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\vec{H} \cdot \vec{B}}{2} \right) \end{cases} \quad (10.3)$$

d'où :

$$P_{tot} = \iiint_{(V)} \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\vec{E} \cdot \vec{D}}{2} + \frac{\vec{H} \cdot \vec{B}}{2} \right) dV \quad (10.4)$$

La puissance se met sous la forme de la différentielle exacte d'une fonction, l'*énergie électromagnétique du milieu* :

$$\mathcal{E}_{em} = \iiint_{(V)} \left(\frac{\vec{E} \cdot \vec{D}}{2} + \frac{\vec{H} \cdot \vec{B}}{2} \right) dV \quad \text{ou encore} \quad w_{em} = \frac{\vec{E} \cdot \vec{D}}{2} + \frac{\vec{H} \cdot \vec{B}}{2}$$

en notant w_{em} la densité volumique d'énergie électromagnétique du milieu². On déduit de (10.2) que la variation infinitésimale de l'énergie électromagnétique peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\delta^2 \mathcal{E}_{em}}{dV} = \vec{H} \cdot d\vec{B} + \vec{E} \cdot d\vec{D} \quad (10.5)$$

2. Cette expression de la densité volumique d'énergie électromagnétique doit être modifiée pour des champs dépendants rapidement du temps puisque les équations (10.3) doivent être modifiées. La thermodynamique des champs à haute fréquence est très complexe (voir par exemple [11, page 124]) et ne sera pas abordée dans ce polycopié où l'on supposera toujours que les champs sont statiques ou lentement variables avec le temps de façon à ce que ϵ et μ restent réels.

D'après (5.11), le travail maximum récupérable lors d'une transformation en équilibre thermique avec un thermostat est la variation de l'énergie libre du système. Si l'état initial d'une telle transformation, avant que l'on fige une partie des contraintes extérieures (dont au moins la température extérieure dans le cas qui nous intéresse ici), est un état d'équilibre alors cet état perdure et le système reste en équilibre. Il correspond donc à un minimum de l'énergie libre par rapport à tout paramètre dont la variation n'entraîne pas d'échange de travail. On admettra qu'une transformation infinitésimale entre deux états d'équilibre est réversible, ce qui permet d'écrire que :

$$dF = -SdT + \delta W \quad (10.6)$$

où d'après le § 1.5.1 on écrira le travail δW comme la somme des travaux mécanique, électromagnétique, ... :

$$\delta W = \delta W_{mécanique} + \delta W_{em} + \dots \quad (10.7)$$

On peut intégrer (10.5) dans le temps, en conservant constantes les variables correspondant aux phénomènes non électromagnétiques. Ceci revient à écrire que l'énergie libre³ peut se mettre sous la forme :

$$F = F_0 + W_{em}$$

où F_0 n'est fonction que des variables non électromagnétiques et W_{em} est l'énergie électromagnétique calculée à l'aide de (10.7). Les variables non électromagnétiques peuvent intervenir dans le calcul de W_{em} (par exemple lors du couplage entre effets mécaniques et effets électriques comme dans l'effet piézo-électrique), mais la réciproque est évidemment fausse.

10.1.2 Expression du travail électrique

D'après (10.5), l'expression générale du travail électrique pour un élément de volume dV est :

$$\delta^2 W = \vec{E} \cdot d\vec{D} dV \quad \text{soit} \quad W = \iiint_{(V)} \int_D \vec{E} \cdot d\vec{D} dV \quad (10.8)$$

où \vec{E} est le champ électrique et $d\vec{D}$ l'incrément élémentaire du vecteur excitation électrique \vec{D} dans le volume dV . Si le champ \vec{E} ne dépend pas de la position, (10.8) se simplifie et devient :

$$\delta W = V \vec{E} \cdot d\vec{D}$$

Dans le cas général, le vecteur \vec{D} peut s'écrire $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon \vec{E}$ en appelant ϵ la *permittivité diélectrique* du milieu et \vec{P} sa *polarisation*.

Cas du vide

Dans le vide ($\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}$), le travail effectué pour faire passer le champ électrique de 0 à E est donné par :

$$\delta^2 W = \vec{E} \cdot d(\epsilon_0 \vec{E}) dV \quad \text{ou encore} \quad \frac{\delta W}{dV} = \int_0^E E d(\epsilon_0 E) = \frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 \quad (10.9)$$

où $\delta W/dV$ est la *densité volumique d'énergie du vide* dans un champ électrique (exprimée en J/m³).

3. L'intérêt de l'énergie libre par rapport à l'énergie interne apparaîtra au § 10.3.5 où l'on montrera que l'énergie electrostatique correspond en thermodynamique à une énergie libre et non à une énergie interne! On montrera également une relation équivalente au § 10.5.5 pour l'énergie magnétique.

Cas d'un diélectrique

En présence d'un diélectrique linéaire, homogène et isotrope ($\vec{D} = \epsilon \vec{E}$), la permittivité ϵ est un scalaire. La densité volumique d'énergie s'écrit alors :

$$\delta^2 W = \vec{E} \cdot d(\epsilon \vec{E}) dV \quad \text{ou encore} \quad \frac{\delta W}{dV} = \int_0^E E d(\epsilon E) = \frac{1}{2} \epsilon E^2 \quad (10.10)$$

Lorsqu'on ne s'intéresse qu'aux propriétés du diélectrique, on peut retrancher (10.9) de (10.10) pour faire apparaître la contribution spécifique du diélectrique. Le travail $\delta W'$ fourni au diélectrique, en l'introduisant dans une région initialement vide, mais où règne un champ électrique, sera alors :

$$\delta^2 W' = \vec{E} \cdot d\vec{D} dV - \epsilon_0 \vec{E} \cdot d\vec{E} dV = \vec{E} \cdot d\vec{P} dV$$

Si le champ \vec{E} est uniforme, on peut introduire le moment électrique dipolaire total \vec{P} de l'échantillon ($\vec{P} = \iiint_{(V)} \vec{P} dV$) et on obtient :

$$\delta W' = \vec{E} \cdot d\vec{P} \quad (10.11)$$

C'est cette expression du travail qui avait été utilisée pour établir (1.12). En résumé, l'énergie électrique peut s'écrire de trois façons différentes :

1. sous forme d'une énergie (externe au diélectrique) qui est **l'énergie électrostatique du vide** :

$$\delta^2 W = \vec{E} \cdot d(\epsilon_0 \vec{E}) dV \quad \text{ou encore} \quad W = \iiint_{(V)} \int_E \epsilon_0 \vec{E} \cdot d\vec{E} dV \quad (10.12)$$

2. sous forme d'une énergie (interne au diélectrique) qui est **l'énergie fournie au diélectrique introduit dans le champ** :

$$\delta^2 W = \vec{E} \cdot d\vec{P} dV \quad \text{ou encore} \quad W = \iiint_{(V)} \int_P \vec{E} \cdot d\vec{P} dV \quad (10.13)$$

3. sous forme d'une énergie totale (la somme des deux termes précédents) qui est **l'énergie fournie par le générateur lorsqu'on introduit le diélectrique dans le champ** :

$$\delta^2 W = \vec{E} \cdot d\vec{D} dV \quad \text{ou encore} \quad W = \iiint_{(V)} \int_D \vec{E} \cdot d\vec{D} dV \quad (10.14)$$

10.1.3 Expression du travail magnétique

L'analogie formelle entre les milieux diélectriques et les milieux magnétiques est :

$$\vec{E} \leftrightarrow \vec{H} \quad \vec{D} \leftrightarrow \vec{B} \quad \vec{P} \leftrightarrow \vec{M}$$

Pour des raisons historiques, on utilise plutôt le champ magnétique \vec{B} dans le cas d'un milieu magnétique. Pour procéder par analogie, il faut donc faire l'analyse en champ \vec{H} , et ensuite seulement exprimer le résultat en fonction de \vec{B} . Cette différence de traitement entre les milieux diélectriques et magnétiques introduit une légère disymétrie dans les équations obtenues classiquement.

D'après (10.5), l'expression générale du travail magnétique pour un élément de volume dV est :

$$\delta^2 W = \vec{H} \cdot d\vec{B} dV \quad \text{soit} \quad W = \iiint_{(V)} \int_B \vec{H} \cdot d\vec{B} dV \quad (10.15)$$

où \vec{H} est l'excitation magnétique et $d\vec{B}$ l'incrément élémentaire du vecteur champ magnétique \vec{B} dans le volume dV . Si le champ \vec{H} ne dépend pas de la position, (10.15) se simplifie et devient :

$$\delta W = V \vec{H} \cdot d\vec{B} \quad (10.16)$$

Dans le cas général, le vecteur \vec{B} peut s'écrire $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu \vec{H}$ en appelant μ la *perméabilité magnétique* du milieu et \vec{M} son *aimantation*.

Cas du vide

Dans le vide ($\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$), le travail effectué pour faire passer le champ \vec{H} de 0 à H est donné par :

$$\delta^2 W = \vec{H} \cdot d(\mu_0 \vec{H}) dV \quad \text{ou encore} \quad \frac{\delta W}{dV} = \int_0^H \mu_0 H dH = \mu_0 \frac{H^2}{2} = \frac{B^2}{2\mu_0} \quad (10.17)$$

où $\delta W/dV$ est la *densité volumique d'énergie du vide* dans un champ magnétique (exprimée en J/m³).

Cas d'un milieu magnétique

En présence d'un milieu magnétique linéaire, homogène et isotrope ($\vec{B} = \mu \vec{H}$), la perméabilité μ est un scalaire. La densité volumique d'énergie s'écrit alors :

$$\delta^2 W = \vec{H} \cdot d(\mu \vec{H}) dV \quad \text{ou encore} \quad \frac{\delta W}{dV} = \int_0^H \mu H dH = \mu \frac{H^2}{2} \quad (10.18)$$

Lorsqu'on ne s'intéresse qu'aux propriétés du milieu magnétique, on peut retrancher (10.17) de (10.18) pour faire apparaître la contribution spécifique du milieu magnétique. Le travail $\delta W'$ fourni au milieu, en l'introduisant dans une région initialement vide, mais où règne un champ magnétique, sera alors :

$$\delta^2 W' = \vec{H} \cdot d[\mu_0(\vec{H} + \vec{M}) - \mu_0 \vec{H}] dV = \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M} dV$$

Si le champ \vec{H} est uniforme, on peut introduire le moment magnétique total \vec{M} de l'échantillon ($\vec{M} = \iiint_{(V)} \vec{M} dV$) et on obtient :

$$\delta W' = \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M} \quad (10.19)$$

C'est cette expression du travail qui avait été utilisée pour établir (1.12). En résumé, l'énergie magnétique peut s'écrire de trois façons différentes :

1. sous forme d'une énergie (externe au milieu magnétique) qui est **l'énergie magnétostatique du vide** :

$$\delta^2 W = \vec{H} \cdot d(\mu_0 \vec{H}) dV \quad \text{ou encore} \quad W = \iiint_{(V)} \int_H \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{H} dV \quad (10.20)$$

2. sous forme d'une énergie (interne au milieu magnétique) qui est **l'énergie fournie au milieu introduit dans le champ** :

$$\delta^2 W = \vec{H} \cdot d(\mu_0 \vec{M}) dV \quad \text{ou encore} \quad W = \iiint_{(V)} \int_M \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M} dV \quad (10.21)$$

3. sous forme d'une énergie totale (la somme des deux termes précédents) qui est **l'énergie fournie par le générateur lorsqu'on introduit le milieu magnétique dans le champ** :

$$\delta^2 W = \vec{H} \cdot d\vec{B} dV \quad \text{ou encore} \quad W = \iiint_{(V)} \int_B \vec{H} \cdot d\vec{B} dV \quad (10.22)$$

10.2 Thermodynamique et électrostatique

On étudie dans ce paragraphe quelques exemples d'application de la thermodynamique à des systèmes électrostatiques simples dans le vide, sans milieu matériel.

10.2.1 Condensateurs

A l'instant où un condensateur se décharge, on peut récupérer toute son énergie sous forme électrique et l'on peut ensuite intégralement convertir cette énergie en travail mécanique. Du point de vue de la thermodynamique, l'énergie d'un condensateur chargé doit donc être identifiée avec de l'énergie libre F et non avec de l'énergie interne.

D'après (10.12), l'énergie stockée dans un condensateur peut se mettre sous la forme :

$$W_e = \frac{1}{2} \iiint_{(V)} \vec{D} \cdot \vec{E} dV \quad (10.23)$$

à condition de supposer que les milieux concernés sont tous linéaires. En écrivant le champ électrique \vec{E} en fonction du potentiel scalaire Φ , on en déduit :

$$W_e = -\frac{1}{2} \iiint_{(V)} \vec{D} \cdot \vec{\nabla}(\Phi) dV = -\frac{1}{2} \iiint_{(V)} [\vec{\nabla} \cdot (\Phi \vec{D}) - \Phi \vec{\nabla} \cdot \vec{D}] dV$$

que l'on peut encore écrire en utilisant le théorème de la divergence (A.52) et les équations de Maxwell :

$$W_e = -\frac{1}{2} \iint_{(\Sigma)} \Phi \vec{D} \cdot \vec{n} d\Sigma + \frac{1}{2} \iiint_{(V)} \Phi \rho dV$$

où (Σ) est la surface qui délimite le volume (V) occupé par le champ, \vec{n} une normale sortante du volume (V) et ρ la densité volumique de charge libre dans le volume (V) . Comme le champ est statique et qu'il n'y a pas de charge libre, on a $\rho = 0$. On a donc simplement :

$$W_e = -\frac{1}{2} \iint_{(\Sigma)} \Phi \vec{D} \cdot \vec{n} d\Sigma$$

La relation de continuité du champ \vec{D} à l'interface entre deux milieux 1 et 2 s'écrit $(\vec{D}_2 - \vec{D}_1) \cdot \vec{n}_{1 \rightarrow 2} = \sigma_S$ où σ_S est la densité surfacique de charge libre et $\vec{n}_{1 \rightarrow 2}$ une normale orientée du milieu 1 vers le milieu 2. Sur la surface (Σ) qui limite le volume (V) du diélectrique des armatures métalliques, cette relation devient :

$$\vec{D} \cdot \vec{n} = -\sigma \quad (10.24)$$

où σ est la densité surfacique de charge (on a ici $\vec{n}_{1 \rightarrow 2} = \vec{n}$). On a donc :

$$W_e = \frac{1}{2} \iint_{(\Sigma)} \Phi \sigma d\Sigma$$

où la surface (Σ) est la surface totale des différentes armatures du condensateur. On note Φ_i le potentiel de l'armature i et σ_i sa densité surfacique de charge. L'énergie du condensateur s'écrit donc sous la forme :

$$W_e = \frac{1}{2} \sum_i \Phi_i \iint_{(\Sigma_i)} \sigma_i d\Sigma_i = \frac{1}{2} \sum_i \Phi_i Q_i \quad (10.25)$$

où Q_i est la charge de l'armature i . Pour une géométrie donnée, la donnée des potentiels Φ_i suffit à déterminer le champ électrostatique et les charges Q_i qui sont des fonctions linéaires des potentiels Φ_i à cause de la linéarité des équations du système :

$$Q_i = \sum_j C_{ij} \Phi_j \quad (10.26)$$

où le coefficient C_{ij} est la *capacité mutuelle* des armatures i et j . On peut en déduire que :

$$C_{ij} = \left(\frac{\partial Q_i}{\partial \Phi_j} \right)_{T, \Phi_k \neq j} \quad (10.27)$$

D'après (10.5), la variation élémentaire de l'énergie W_e du condensateur peut se mettre sous la forme :

$$\delta W_e = \iiint_{(V)} d\vec{D} \cdot \vec{E} dV \quad (10.28)$$

En appliquant le même raisonnement que celui qui a fait passer de (10.23) à (10.25), on peut écrire cette équation sous la forme :

$$\delta W_e = \sum_i \delta Q_i \Phi_i \quad (10.29)$$

où les δQ_i sont les variations de charge des différents conducteurs.

D'après (10.6), on peut écrire que $dF = -S dT + \sum_i \delta Q_i \Phi_i$, ce qui montre que les potentiels Φ_i peuvent s'écrire en utilisant les charges Q_i comme variables d'état :

$$\Phi_i = \left(\frac{\partial F}{\partial Q_i} \right)_{T, Q_j \neq i}$$

On peut effectuer une transformation de Legendre sur la fonction F pour passer des variables (T, Q_i) aux variables (T, Φ_i) . La fonction $\tilde{F} = F - 1/2 \times \sum \Phi_i Q_i$ ainsi construite satisfait à :

$$d\tilde{F} = dF - \frac{1}{2} \sum_i \Phi_i \delta Q_i - \frac{1}{2} \sum_i \delta \Phi_i Q_i = -S dT - \frac{1}{2} \sum_i \delta \Phi_i Q_i$$

En utilisant cette fois les potentiels Φ_i comme variables d'état, on peut écrire les charges Q_i sous la forme :

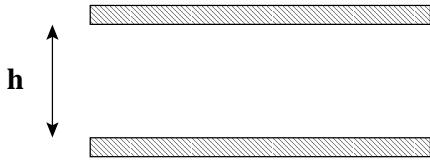
$$Q_i = - \left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial \Phi_i} \right)_{T, \Phi_j \neq i} \quad (10.30)$$

En combinant cette dernière équation avec (10.27), on fait apparaître les capacités mutuelles C_{ij} comme des dérivées partielles secondes d'une fonction d'état :

$$C_{ij} = - \frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial \Phi_j \partial \Phi_i} = - \frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial \Phi_i \partial \Phi_j} = C_{ji}$$

qui montre que la matrice des C_{ij} est symétrique.

10.2.2 Force d'attraction des armatures d'un condensateur plan



On considère le condensateur plan de la figure ci-contre. A vide, ce système ne peut pas demeurer à l'équilibre sous l'action des seules forces électrostatiques. On note X la force qui s'exerce sur l'armature supérieure (orientée positivement vers le haut), l'armature inférieure restant fixe.

FIGURE 10.1 – Condensateur plan

Le travail mécanique est donc $X \delta h$. D'après (10.6) et (10.7), la variation isotherme de l'énergie libre du condensateur peut se mettre sous la forme :

$$dF = \Phi \delta Q + X \delta h \quad \text{d'où l'expression de la force} \quad X = \left(\frac{\partial F}{\partial h} \right)_Q$$

L'énergie électrique totale du condensateur peut s'écrire $Q^2/2C$, soit finalement :

$$F = F_0 + \frac{Q^2}{2C} = F_0 + \frac{Q^2 h}{2\epsilon_0 S}$$

car pour un condensateur plan $C = \epsilon_0 S/h$. On en déduit l'expression de la force X et de la pression $p = X/S$:

$$X = \frac{Q^2}{2\epsilon_0 S} \quad \text{et} \quad p = \frac{Q^2}{2\epsilon_0 S^2}$$

La relation de continuité (10.24) s'écrit ici $D^2 = Q^2/S^2$ et relie la densité surfacique de charge sur la surface métallique de l'armature Q/S à l'induction électrique. On en déduit l'expression de la pression p qui s'exerce sur les armatures du condensateur à vide :

$$p = \frac{D^2}{2\epsilon_0} = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2$$

10.3 Thermodynamique et milieux diélectriques

10.3.1 Fonctions énergétiques des substances diélectriques

Système formé du diélectrique et du champ

En considérant le système formé du diélectrique et du champ, le 1^{er} principe et (10.14) permettent d'écrire, dans le cas d'une transformation réversible, que :

$$dU = T dS - p dV + \iiint_{(V)} \vec{E} \cdot d\vec{D} dV + \mu dN \quad (10.31)$$

La différentielle de l'énergie libre $F = U - TS$ s'écrit alors :

$$dF = -S dT - p dV + \iiint_{(V)} \vec{E} \cdot d\vec{D} dV + \mu dN \quad (10.32)$$

On en déduit que le travail électrique est égal à la variation de l'énergie libre dans une transformation isotherme réversible. A l'aide d'une transformation de Legendre, on peut remplacer la variable \vec{D} par \vec{E} . On définit alors une énergie interne \tilde{U} et une énergie libre \tilde{F} par :

$$\tilde{U} = U - \iiint_{(V)} \vec{E} \cdot \vec{D} dV \quad \text{et} \quad \tilde{F} = F - \iiint_{(V)} \vec{E} \cdot \vec{D} dV \quad (10.33)$$

dont les différentielles s'écrivent :

$$d\tilde{U} = T dS - p dV - \iiint_{(V)} \vec{D} \cdot d\vec{E} dV + \mu dN \quad (10.34)$$

et

$$d\tilde{F} = -S dT - p dV - \iiint_{(V)} \vec{D} \cdot d\vec{E} dV + \mu dN \quad (10.35)$$

Système formé du diélectrique seul

En considérant désormais le système constitué du diélectrique seul, l'expression du travail électrique donnée au § 10.1.2, permet d'écrire pour une transformation réversible, à l'aide des deux premiers principes :

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

en notant $\mathcal{P} = \iiint_{(V)} P dV$ le *moment dipolaire électrique total*. Par une transformation de Legendre par rapport aux couples de variables associées (T, S) et (p, V) , on peut associer à $U(S, V, \mathcal{P}, N)$ d'autres fonctions de la forme :

$$\begin{aligned} F &= U - TS & \longrightarrow & F = F(T, V, \mathcal{P}, N) \\ H &= U + pV & \longrightarrow & H = H(S, p, \mathcal{P}, N) \\ G &= H - TS & \longrightarrow & G = G(T, p, \mathcal{P}, N) \end{aligned}$$

On peut également faire une transformation de Legendre par rapport au couple de variables (E, \mathcal{P}) . On obtient alors quatre nouvelles fonctions thermodynamiques :

$$\begin{aligned} \tilde{U} &= U - E\mathcal{P} & \longrightarrow & \tilde{U} = \tilde{U}(S, V, E, N) \\ \tilde{F} &= F - E\mathcal{P} & \longrightarrow & \tilde{F} = \tilde{F}(T, V, E, N) \\ \tilde{H} &= H - E\mathcal{P} & \longrightarrow & \tilde{H} = \tilde{H}(S, p, E, N) \\ \tilde{G} &= G - E\mathcal{P} & \longrightarrow & \tilde{G} = \tilde{G}(T, p, E, N) \end{aligned}$$

On en déduit par exemple que :

$$d\tilde{G} = -S dT + V dp - \mathcal{P} dE + \mu dN \quad (10.36)$$

d'où en particulier :

$$\mu = \left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial N} \right)_{T, p, E} \quad (10.37)$$

On a de plus :

$$\tilde{G}(T, p, E, N) = N \tilde{G}(T, p, E, 1) = N \tilde{g}(T, p, E) \quad (10.38)$$

car N est extensif tandis que T, p et E sont intensifs. En comparant (10.37) et (10.38), on obtient $\mu \equiv \tilde{g}$ et surtout :

$$\tilde{G} = N \mu \quad (10.39)$$

Cette dernière équation associée à (10.36) donne la *relation de Gibbs-Duhem* généralisée :

$$N d\mu = -S dT + V dp - \mathcal{P} dE \quad (10.40)$$

Différence entre U et \tilde{U}

Il est possible d'exprimer la différence entre les énergies U et \tilde{U} (ou F et \tilde{F}) en fonction des sources du champ. Il faut évaluer l'intégrale sur l'espace de $\vec{E} \cdot \vec{D}$. En fait, on a déjà effectué ce calcul au § 10.2.1 pour passer de (10.23) à (10.25). Le résultat est :

$$\iiint_{(V)} \vec{E} \cdot \vec{D} dV = \sum_i \Phi_i Q_i \quad (10.41)$$

Dans cette relation, Φ_i et Q_i représentent respectivement le potentiel et la charge totale du $i^{\text{ème}}$ conducteur. Or, à température constante (c'est à dire pour $dF = \delta W$), la relation (10.29) entraîne que :

$$dF_T = \sum_i \Phi_i \delta Q_i \quad (10.42)$$

La relation (10.41) entraîne alors que :

$$d\tilde{F}_T = - \sum_i Q_i \delta \Phi_i \quad (10.43)$$

La relation (10.42) indique qu'à température et charge constantes, la fonction F joue le rôle d'un potentiel thermodynamique pour le système, tandis que la relation (10.43) indique que \tilde{F} joue ce rôle à température et potentiel constants.

10.3.2 Electrostriction

On considère un diélectrique liquide emplissant tout l'espace entre les deux armatures d'un condensateur (figure 10.2). La pression p peut être modifiée à l'aide d'un capillaire très fin dont on négligera le volume. La variation de l'énergie interne du diélectrique peut s'écrire :

$$dU = T dS - p dV + \Phi dq$$

où V est le volume du condensateur et Φ est la différence de potentiel entre les deux armatures.

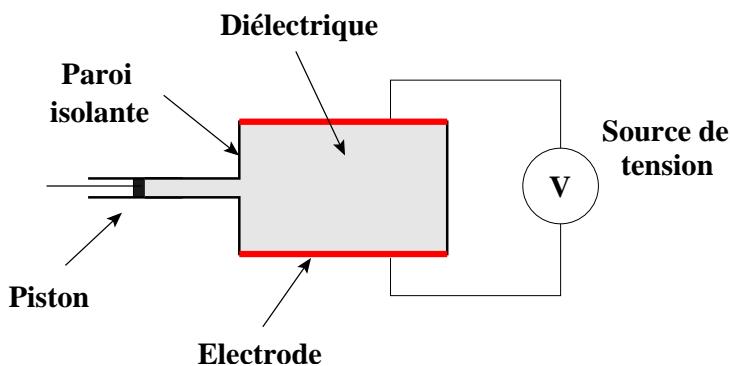


FIGURE 10.2 – Montage permettant la mise en évidence du phénomène d'électrostriction

En appelant C_0 la capacité du condensateur à vide et $\epsilon_r(T, p)$ la permittivité relative du diélectrique, la charge q du condensateur s'écrit $q = \epsilon_r(T, p) C_0 \Phi$. A l'aide d'une transformation de Legendre, on associe à l'énergie interne U une fonction enthalpie libre généralisée \tilde{G} des variables T , p et Φ définie par :

$$\tilde{G} = U - TS + pV - \Phi q \quad \text{soit encore} \quad d\tilde{G} = -SdT + Vdp - qd\Phi$$

On peut en déduire une équation mécanique exprimant V et une équation électrique exprimant q :

$$V = \left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial p} \right)_{T,\Phi} \quad \text{et} \quad q = - \left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial \Phi} \right)_{T,p}$$

Ces deux équations d'état ne sont pas indépendantes car :

$$\frac{\partial^2 \tilde{G}}{\partial p \partial \Phi} = \frac{\partial^2 \tilde{G}}{\partial \Phi \partial p} \quad \text{ce qui se traduit ici par} \quad - \left(\frac{\partial q}{\partial p} \right)_{T,\Phi} = \left(\frac{\partial V}{\partial \Phi} \right)_{T,p}$$

Cette relation montre qu'une variation de potentiel entraîne une variation de volume : c'est le phénomène *d'électrostriction*. A l'aide de la relation donnant q en fonction de C_0 et Φ , on en déduit :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \Phi} \right)_{T,p} = -C_0 \Phi \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial p} \right)_{T,\Phi} \quad \text{soit en intégrant} \quad \Delta V = -\frac{1}{2} C_0 \Phi^2 \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial p} \right)_{T,\Phi}$$

On peut en déduire facilement la variation relative de volume :

$$\frac{\Delta V}{V} = -\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 \left(\frac{\partial \epsilon_r}{\partial p} \right)_{T,E}$$

en fonction du champ électrique $E = \Phi/l$.

10.3.3 Fonctions énergétiques volumiques des substances diélectriques

Pour simplifier l'écriture, on négligera dans ce paragraphe les variations de volume en ne tenant pas compte de la pression⁴.

Dans le cas d'un système ouvert⁵ (toujours associé à l'ensemble diélectrique + champ), on déduit de (10.31) et (10.32) que les différentielles de l'énergie interne et de l'énergie libre volumiques⁶ s'écrivent :

$$du = T ds + \vec{E} \cdot d\vec{D} + \mu d\rho \quad \text{et} \quad df = -s dT + \vec{E} \cdot d\vec{D} + \mu d\rho \quad (10.44)$$

où μ est le potentiel chimique et ρ la masse volumique du diélectrique. Pour remplacer la variable \vec{D} par \vec{E} , on introduit à l'aide d'une transformation de Legendre une énergie interne volumique \tilde{u} et une énergie libre volumique \tilde{f} par :

$$\tilde{u} = u - \vec{E} \cdot \vec{D} \quad \text{et} \quad \tilde{f} = f - \vec{E} \cdot \vec{D} = \tilde{u} - Ts \quad (10.45)$$

4. Pour en tenir compte, il suffit de rajouter $-p dV$ dans l'expression de dU et dans celle des fonctions énergétiques qui en dérivent. Il faut toutefois se souvenir qu'en présence d'un champ électrique, la pression à l'intérieur d'un diélectrique devient anisotrope. L'équation d'état $p = f(T, \rho, \vec{E})$ a alors une structure tensorielle comme indiqué au § 10.6 par les relations (10.92) et suivantes.

5. Pour un système fermé, il suffit de supprimer le terme $\mu d\rho$.

6. Dans tout ce chapitre, les lettres minuscules désignent des fonctions volumiques, et non massiques comme par exemple dans les chapitres consacrés aux transitions de phase. On rappelle que si A est une grandeur extensive, la grandeur volumique associée est a telle que :

$$a = \lim_{d\tau \rightarrow 0} \left(\frac{dA}{d\tau} \right)$$

dont les différentielles s'écrivent :

$$d\tilde{u} = T ds - \vec{D} \cdot d\vec{E} + \mu d\rho \quad \text{et} \quad d\tilde{f} = -s dT - \vec{D} \cdot d\vec{E} + \mu d\rho \quad (10.46)$$

Comme d'habitude, on peut tirer de nombreuses relations du fait que u , \tilde{u} , f et \tilde{f} sont des fonctions d'état. Par exemple, on peut déduire de (10.44) que pour un milieu lhi pour lequel $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial \vec{D}} \right)_{s, \rho} = \vec{E} = \frac{\vec{D}}{\epsilon} \quad \text{ou encore} \quad \left(\frac{\partial u}{\partial D_i} \right)_{s, \rho} = \frac{D_i}{\epsilon} \quad \text{avec } i = x, y, z$$

En intégrant, on obtient :

$$u(s, \rho, \vec{D}) = \frac{D^2}{2\epsilon} + u_0(s, \rho) \quad (10.47)$$

où la fonction $u_0(s, \rho)$ est l'énergie interne volumique en champ nul. De la même manière, on peut écrire l'énergie libre volumique sous la forme :

$$f(T, \rho, \vec{D}) = \frac{D^2}{2\epsilon} + f_0(T, \rho) \quad (10.48)$$

où la fonction $f_0(s, \rho)$ est l'énergie libre volumique en champ nul⁷.

En raisonnant de manière identique sur les expressions (10.46) des énergies en fonction du champ \vec{E} , on montre que les fonctions volumiques \tilde{u} et \tilde{f} s'écrivent :

$$\tilde{u}(s, \rho, \vec{E}) = u_0(s, \rho) - \frac{\epsilon E^2}{2} \quad \text{et} \quad \tilde{f}(T, \rho, \vec{E}) = f_0(T, \rho) - \frac{\epsilon E^2}{2} \quad (10.49)$$

avec les mêmes remarques que précédemment sur l'expression de ϵ .

10.3.4 Energie libre propre du diélectrique

Cas général

L'énergie libre propre du diélectrique s'obtient en soustrayant de l'énergie libre F donnée par (10.32) la contribution du champ. Le champ \vec{E}_0 à considérer est celui qui est produit, dans le vide, par la même distribution de charges sur les conducteurs que lorsque le diélectrique est présent. L'énergie libre F_0 du champ \vec{E}_0 est donnée, dans le volume occupé par le diélectrique, par :

$$F_0 = \frac{\epsilon_0}{2} \iiint_{(V)} E_0^2 dV \quad (10.50)$$

puisque la densité volumique d'énergie électrostatique est $\epsilon_0 E_0^2/2$. On en déduit l'énergie libre propre \mathcal{F} du diélectrique :

$$\mathcal{F} = F - \frac{\epsilon_0}{2} \iiint_{(V)} E_0^2 dV = \iiint_{(V)} \left(f - \frac{\epsilon_0 E_0^2}{2} \right) dV \quad (10.51)$$

7. Il faut faire bien attention à exprimer ϵ en fonction des variables s et ρ dans (10.47) et en fonction de T et ρ dans (10.48).

Cas d'une transformation isotherme

A l'aide d'un calcul un peu long mais sans difficultés particulières (voir par exemple [14, page 137]), on peut montrer que la variation de l'énergie libre propre s'écrit, dans le cas d'une transformation isotherme⁸ :

$$d\mathcal{F}_T = - \iiint_{(V)} \vec{P} \cdot d\vec{E}_0 dV \quad (10.52)$$

où \vec{P} est la polarisation du diélectrique. L'intérêt majeur de ce résultat est que l'intégration porte sur le volume du diélectrique. Dans le cas d'un champ \vec{E}_0 uniforme, cette relation se ramène à :

$$d\mathcal{F}_T = - \vec{\mathcal{P}} \cdot d\vec{E}_0 \quad (10.53)$$

où $\vec{\mathcal{P}}$ est le moment électrique dipolaire total de l'échantillon ($\vec{\mathcal{P}} = \iiint_{(V)} \vec{P} dV$).

10.3.5 Lien entre l'énergie électrostatique et l'énergie libre

L'énergie électrostatique d'un dipôle \vec{p} dans un champ \vec{E}_0 est $E_p = -\vec{p} \cdot \vec{E}_0$. La différentielle de cette énergie potentielle s'écrit :

$$dE_p = -\vec{E}_0 \cdot d\vec{p} - \vec{p} \cdot d\vec{E}_0 \quad (10.54)$$

Le 1^{er} terme correspond à l'énergie nécessaire pour augmenter la valeur du dipôle de $d\vec{p}$ en un point où le champ est \vec{E}_0 . Le 2^{ème} est l'énergie nécessaire pour déplacer un dipôle de moment \vec{p} d'un point où le champ est \vec{E}_0 en un point voisin où le champ est $\vec{E}_0 + d\vec{E}_0$, c'est à dire que l'on retrouve la forme volumique de (10.53). On a donc démontré le résultat fondamental (et plusieurs fois annoncé) que l'énergie électrostatique correspond, du point de vue de la thermodynamique, à une énergie libre !

10.3.6 Lien avec la physique statistique

En utilisant le point de vue de la physique statistique, l'hamiltonien \mathcal{H} du système diélectrique contient un terme d'interaction entre les dipôles \vec{p}_i du milieu et le champ externe \vec{E}_0 (supposé uniforme) :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \sum_i \vec{p}_i \cdot \vec{E}_0$$

Le moment dipolaire électrique \mathcal{P} du diélectrique s'écrit donc :

$$\vec{\mathcal{P}} = \left\langle \sum_i \vec{p}_i \right\rangle = - \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{E}_0} \right\rangle = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial \vec{E}_0} \right)_T$$

On retrouve bien (10.53).

8. Si la transformation n'est pas isotherme, on a toujours :

$$d\mathcal{F} = -S dT + d\mathcal{F}_T$$

où $d\mathcal{F}_T$ est donnée par (10.52).

10.3.7 Piles électriques

Travail électrique

Une pile est un système thermodynamique qui convertit chimiquement à volume constant de l'énergie interne en énergie électrique. Ce système n'échange donc avec le milieu extérieur que du travail électrique. En appelant \mathcal{E} la force électromotrice de la pile, le travail élémentaire reçu par le système s'écrit :

$$\delta W = \mathcal{E} dq$$

où $dq < 0$ quand la pile se décharge. La quantité q représente la "charge" de la pile. La valeur absolue de cette grandeur ne veut rien dire, mais sa variation est numériquement égale à la quantité d'électricité transférée d'une électrode à l'autre pendant la réaction chimique. La variation infinitésimale dq sera donc négative quand le courant circulera du pôle + vers le pôle - par l'extérieur de la pile.

Le fonctionnement d'une pile sera considéré comme réversible si l'intensité qui circule dans le circuit est très faible, pour pouvoir négliger l'effet Joule.

Globalement, on pourra donc considérer qu'une pile fonctionne de manière isotherme, isochore et réversible. D'où :

$$dF = \mathcal{E} dq \quad \text{et} \quad \Delta F = \mathcal{E} \Delta q$$

La relation(5.69) permet d'en déduire la *1^{ère} relation de Helmholtz pour une pile*, qui relie des grandeurs chimiques et électriques :

$$\Delta U = \mathcal{E} \Delta q - T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_{V,q} \Delta q \quad (10.55)$$

où ΔU représente la chaleur de la réaction chimique à volume constant. La relation (10.55), utilisée pour les piles liquides, montre que l'énergie $\mathcal{E} \Delta q$ fournie au milieu extérieur sous forme électrique provient de l'énergie libérée par la réaction chimique ΔU et d'un second terme qui dépend de la variation de la force électromotrice \mathcal{E} avec la température. La quantité $T \Delta q (\partial \mathcal{E} / \partial T)_V$ représente en fait la chaleur dégagée au contact entre l'électrode et l'électrolyte par effet Peltier (cf § 15.4.4).

Dans le cas d'une transformation isotherme, isobare et réversible, on peut cette fois écrire :

$$\delta W = -p dV + \mathcal{E} dq$$

d'où l'on déduit que pour une pile fonctionnant de manière isobare, isotherme et réversible, on a :

$$dG = \mathcal{E} dq \quad \text{et} \quad \Delta G = \mathcal{E} \Delta q$$

La relation(5.72) permet d'en déduire la *2^{ème} relation de Helmholtz pour une pile*, qui relie également des grandeurs chimiques et électriques :

$$\Delta H = \mathcal{E} \Delta q - T \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_{p,q} \Delta q \quad (10.56)$$

et qui est utilisée pour les piles à gaz.

Exemple d'une pile liquide : la pile de Daniell

La *pile de Daniell* est réalisée (figure 10.3) en plongeant deux électrodes en zinc et en cuivre dans deux solutions saturées⁹ en sulfate de zinc $ZnSO_4$ et sulfate de cuivre $CuSO_4$, séparées par une

9. Expérimentalement, on réalise des solutions saturées en introduisant de grandes quantités de sulfates sous forme de poudres dont l'excédent se dépose au fond du liquide.

paroi poreuse qui ne permet que le passage des ions SO_4^{2-} , mais reste imperméable aux ions Zn^{2+} et Cu^{2+} . La transformation est bien isotherme, isochore et réversible.

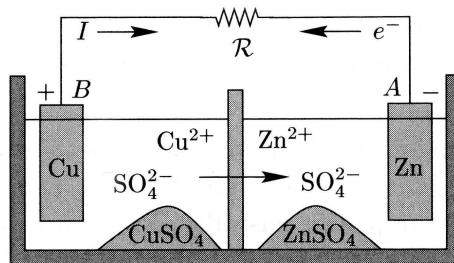


FIGURE 10.3 – Principe d'une pile de Daniell

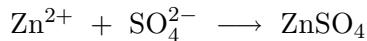
Suivant les circonstances, on peut avoir soit la réaction :



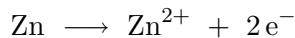
soit la réaction inverse. Ces deux réactions correspondent aux deux sens possibles de circulation du courant dans le circuit. On observe que sans intervention extérieure (à l'aide d'un générateur par exemple), la réaction se produit spontanément dans le sens indiqué sur la figure 10.3 et correspond donc à une diminution d'enthalpie libre.

Les diverses transformations chimiques misent en jeu par cette pile sont :

- dans la solution contenant l'électrode de zinc, le sulfate de zinc ZnSO_4 précipite au fond du récipient selon :

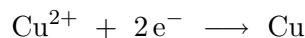


- au niveau de l'électrode en zinc : du zinc métallique se dissout dans la solution selon :



les électrons se dirigeant vers l'électrode en cuivre par le circuit électrique

- au niveau de l'électrode en cuivre : du cuivre se dépose sur l'électrode selon :



- dans la solution contenant l'électrode de cuivre, le sulfate de cuivre CuSO_4 se dissout selon :



La réaction globale est donc bien décrite par (10.57).

On note I l'intensité du courant qui circule dans le circuit fermé sur une résistance R . La différence de potentiel aux bornes de la pile est $V_A - V_B = RI - \mathcal{E}$, où \mathcal{E} est la force électromotrice de la pile. Le travail W_u de la force électrique sur une charge q allant de A à B s'écrit $W_u = q(V_A - V_B)$. La charge qui circule pendant le temps t étant $q = It$, on aura finalement :

$$W_u = RI^2 t - \mathcal{E}It$$

où le 1^{er} terme représente les pertes par effet Joule. Si on considère que durant le temps t , n moles de cuivre et de zinc sont mises en jeu, on aura $It = 2en\mathcal{N}_A$ où e représente la charge élémentaire et \mathcal{N}_A le nombre d'Avogadro. On aura finalement :

$$W_u = (2en\mathcal{N}_A)^2 \frac{R}{t} - 2en\mathcal{N}_A \mathcal{E}$$

Le travail sera minimum lorsque, pour n fixé, le 1^{er} terme sera négligeable, c'est à dire lorsque le courant sera faible ou de manière équivalente que la réaction sera très lente. L'effet Joule sera alors négligeable et la transformation pourra être considérée comme réversible. La valeur minimale du travail W_u (ie $-2e n \mathcal{N}_A \mathcal{E}$) est la variation d'enthalpie libre ΔG pendant la transformation. On en déduit que :

$$\mathcal{E} = -\frac{\Delta G}{2e n \mathcal{N}_A}$$

La force électromotrice \mathcal{E} n'est que la manifestation électrique de la variation d'enthalpie libre ΔG due à la réaction chimique !

Les caractéristiques de la pile de Daniell à température ambiante sont :

$$\mathcal{E} = 1,09 \text{ V} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} \right)_V = -0,167 \text{ mV/K}$$

L'énergie libérée par une mole sous forme électrique vaut $\mathcal{E} \Delta q = \mathcal{E} \times 2e \mathcal{N}_A = 210 \text{ kJ}$. En appliquant la relation (10.55), on voit que pendant ce temps, la pile a libéré sous forme d'énergie chimique $\Delta U = 219,7 \text{ kJ}$, ce qui fait que le rendement électrique du système est 95%.

La principale limite à ce type de pile est due à la jonction entre les deux liquides, qui crée une source d'irréversibilité. On peut noter que de toute façon, une pile ne peut pas être rigoureusement réversible car le gradient de concentration au voisinage des électrodes, dû à la réaction électrochimique, est une source d'irréversibilité intrinsèque qu'il est impossible de supprimer complètement.

Exemple d'une pile liquide : la pile Weston

Néanmoins, il existe des piles qui ne présentent pas de jonction comme la pile de Daniell. La plus célèbre d'entre elles est la *pile de Weston* qui est ne comprend qu'un seul électrolyte (figure 10.4). Elle est basée sur la réaction suivante :



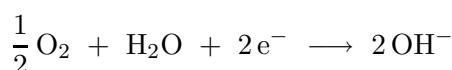
Cette pile a servi pendant très longtemps de référence à cause de la stabilité de sa force électromotrice dans le temps.

Exemple d'une pile à gaz : la pile hydrogène-oxygène

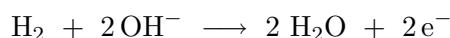
Un exemple de pile à gaz est donné par la pile hydrogène-oxygène où l'oxygène est l'oxydant (comburant) et l'hydrogène le combustible (réducteur), les deux électrodes (en métaux poreux ou en graphite) étant séparées par un électrolyte constitué d'une solution aqueuse de potasse (figure 10.5). Cette pile est principalement utilisée dans les satellites artificiels où l'hydrogène et l'oxygène y sont stockés à l'état liquide.

Les diverses transformations chimiques misent en jeu par cette pile sont :

- au niveau de l'électrode positive :



- au niveau de l'électrode négative :



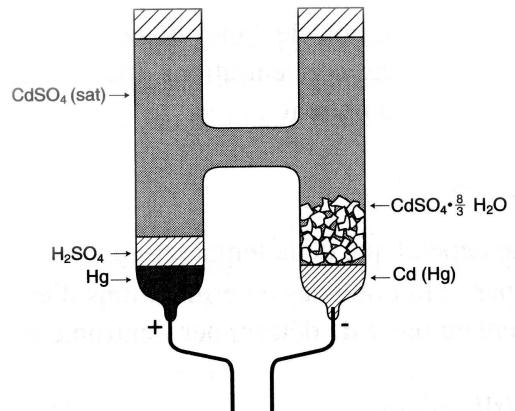
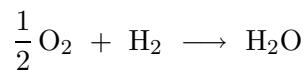


FIGURE 10.4 – Principe d'une pile Weston où un seul électrolyte relie les deux demi-piles

La réaction globale est donc décrite par :



L'électrolyte n'intervient pas dans la réaction et ne sert qu'à transporter les ions OH^- de l'électrode positive vers l'électrode négative.

La force électromotrice caractéristique de cette pile à température ambiante est $\mathcal{E} \approx 1,2 \text{ V}$. La consommation d'une mole d'hydrogène correspond au bilan au niveau de l'électrode négative, c'est à dire que l'énergie libérée par une mole sous forme électrique vaut $\mathcal{E} \Delta q = \mathcal{E} \times 2e \mathcal{N}_A = 237,2 \text{ kJ}$ où e représente la charge élémentaire. En appliquant la relation (10.56), on voit que pendant ce temps, la pile a libéré sous forme d'énergie chimique $\Delta H = 285,8 \text{ kJ}$, ce qui fait que le rendement électrique du système est 83%.

Exercice 10.1 : Effet thermique dans le diélectrique d'un condensateur

On considère un condensateur plan d'épaisseur d dont le volume intérieur est occupé par un diélectrique (de volume constant) et dont la permittivité diélectrique $\epsilon(T)$ varie avec la température. Au cours d'un processus quasi statique isotherme, on augmente le champ électrique de 0 à E_0 .

1. Quel est le travail δW des forces électriques et le transfert thermique δQ échangés au cours de la transformation ?
2. Quelle est la fonction thermodynamique la mieux adaptée au problème ?
3. Quelle est la variation d'énergie interne ΔU du système dans cette transformation ?
4. Comparer avec l'expression bien connue de l'électrostatique

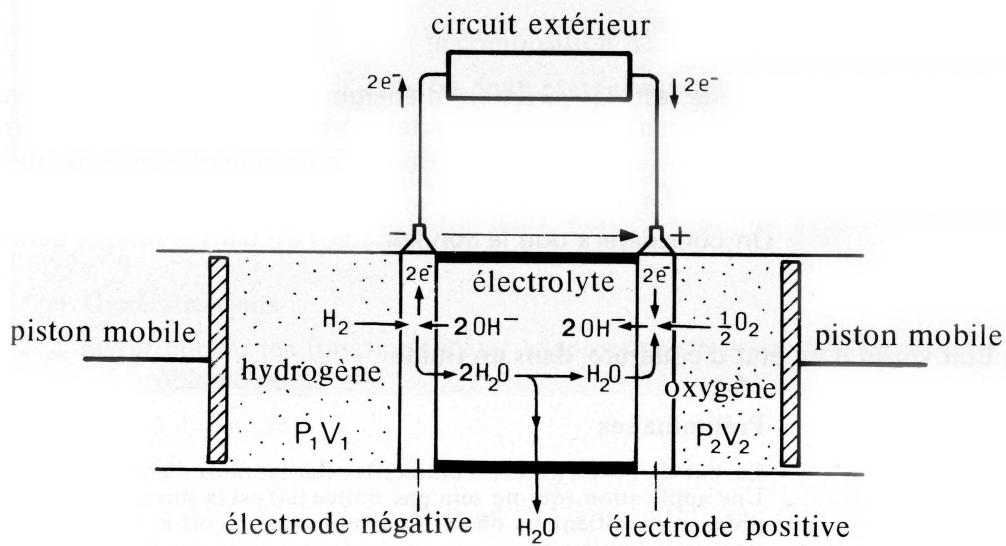
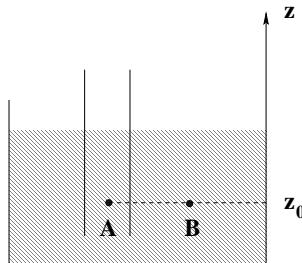


FIGURE 10.5 – Principe d'une pile hydrogène-oxygène

Exercice 10.2 : Ascension d'un liquide diélectrique entre les armatures d'un condensateur


On considère un condensateur plan dont les deux armatures plongent verticalement dans un récipient contenant un liquide diélectrique ainsi que deux points A et B situés à la même profondeur (cf figure).

On néglige tous les effets de bord et on suppose que les arêtes des armatures sont en contact avec les parois verticales du récipient. À température constante, on observe qu'un champ électrique appliqué sur le condensateur provoque une élévation du liquide entre les deux armatures.

On suppose de plus que le liquide est incompressible et que sa constante diélectrique ϵ_r ne dépend que de la température T .

1. Donner l'expression du potentiel chimique en A et B
2. En déduire l'élévation h entre les plaques du condensateur en fonction de la masse volumique ρ du liquide et des données de l'énoncé

Application numérique pour de l'eau ($\epsilon_r \approx 80$) et du benzène ($\epsilon_r = 2,26$ et $\rho = 874 \text{ kg/m}^3$) pour un champ de 10^5 V/m .

10.4 Thermodynamique et magnétostatique

On étudie dans ce paragraphe quelques exemples d'application de la thermodynamique à des systèmes magnétostatiques simples.

Pour les mêmes raisons qu'en électrostatique, l'énergie magnétostatique doit être identifiée avec de l'énergie libre F et non avec de l'énergie interne.

10.4.1 Cas des courants continus

On considère un système permettant de créer un champ magnétique à l'aide de courants continus. Pour pouvoir négliger les effets Joules irréversibles (c'est à dire négliger le 1^{er} terme dans (10.5)), on doit supposer que les conducteurs sont idéaux (ce qu'on peut réaliser à une excellente approximation en utilisant des supraconducteurs). En supposant comme au § 10.2.1 que les corps considérés sont linéaires, on peut écrire d'après (10.20) l'énergie magnétique stockée par le système sous la forme :

$$W_m = \frac{1}{2} \iiint_{(V)} \vec{H} \cdot \vec{B} dV \quad (10.58)$$

En utilisant le potentiel vecteur \vec{A} , on peut écrire que :

$$W_m = \frac{1}{2} \iiint_{(V)} \vec{H} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{A}) dV = \frac{1}{2} \iiint_{(V)} [\vec{\nabla} \cdot (\vec{A} \times \vec{H}) + \vec{A} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{H})] dV \quad (10.59)$$

que l'on peut encore écrire en utilisant le théorème de la divergence (A.52) et les équations de Maxwell :

$$W_m = \frac{1}{2} \iint_{(\Sigma)} (\vec{A} \times \vec{H}) \cdot \vec{n} d\Sigma + \frac{1}{2} \iiint_{(V)} \vec{A} \cdot \vec{J} dV$$

où (Σ) est la surface qui délimite le volume (V) occupé par le champ, \vec{n} une normale sortante du volume (V) et \vec{J} la densité volumique de courant dans le volume (V) . Comme le champ est statique et qu'il n'y a pas de courant libre, on a $\vec{J} = \vec{0}$. On a donc simplement :

$$W_m = \frac{1}{2} \iint_{(\Sigma)} (\vec{A} \times \vec{H}) \cdot \vec{n} d\Sigma$$

La relation de continuité du champ \vec{H} à l'interface entre deux milieux 1 et 2 s'écrit $\vec{n}_{1 \rightarrow 2} \times (\vec{H}_2 - \vec{H}_1) = \vec{j}_S$ où \vec{j}_S est la densité surfacique de courant libre et $\vec{n}_{1 \rightarrow 2}$ une normale orientée du milieu 1 vers le milieu 2. Sur la surface (Σ) qui limite le volume (V) du milieu magnétique, cette relation devient :

$$\vec{n} \times \vec{H} = -\vec{j}_S \quad \text{ie} \quad \vec{H} = \vec{n} \times \vec{j}_S$$

car $\vec{n}_{1 \rightarrow 2} = \vec{n}$. D'où sur la surface (Σ) :

$$(\vec{A} \times \vec{H}) \cdot \vec{n} = [\vec{A} \times (\vec{n} \times \vec{j}_S)] \cdot \vec{n} = [(\vec{A} \cdot \vec{j}_S) \vec{n} - (\vec{A} \cdot \vec{n}) \vec{j}_S] \cdot \vec{n}$$

En utilisant le fait que $\vec{j}_S \cdot \vec{n} = 0$, on obtient finalement :

$$W_m = \frac{1}{2} \iint_{(\Sigma)} \vec{A} \cdot \vec{j}_S d\Sigma$$

Généralement, les conducteurs que l'on utilise sont filiformes, ce qui permet de supposer que \vec{A} reste constant sur une section transverse du conducteur, même s'il varie le long du conducteur. On peut alors écrire :

$$\iint_{(\Sigma)} \vec{A} \cdot \vec{j}_S d\Sigma = \oint_{(C)} \vec{A} \cdot \left[\iint_{(\Sigma)} j_S d\Sigma d\vec{l} \right] = I \oint_{(C)} \vec{A} \cdot d\vec{l}$$

où I représente le courant constant qui circule dans le conducteur et $d\vec{l}$ un élément de longueur le long du conducteur. Comme il peut y avoir plusieurs conducteurs, on écrira finalement le travail W_m sous la forme d'une somme d'intégrales curvilignes à prendre sur les différents conducteurs :

$$W_m = \sum_k \frac{1}{2} I_k \oint_{(C_k)} \vec{A} \cdot d\vec{l}$$

Enfin, en utilisant le théorème de Stokes (A.53), on fait apparaître le flux d'induction magnétique ψ_k coupé par une surface S_k arbitraire s'appuyant sur le contour (C_k) :

$$\oint_{(C_k)} \vec{A} \cdot d\vec{l} = \iint_{(S_k)} (\vec{\nabla} \times \vec{A}) \cdot d\vec{S} d\tau = \iint_{(S_k)} \vec{B} \cdot d\vec{S} d\tau = \psi_k$$

Finalement, l'énergie magnétique peut se mettre sous la forme :

$$W_m = \sum_k \frac{1}{2} I_k \psi_k \quad (10.60)$$

D'après (10.5), la variation élémentaire de l'énergie magnétique W_m stockée peut se mettre sous la forme :

$$\delta W_m = \iiint_{(V)} \vec{H} \cdot d\vec{B} dV \quad (10.61)$$

En appliquant le même raisonnement que celui qui a fait passer de (10.58) à (10.60), on obtient :

$$\delta W_m = \sum_k I_k \delta \psi_k \quad (10.62)$$

On peut exprimer les flux ψ_k en fonction des courants I_k par :

$$\psi_k = \sum_j L_{kj} I_j$$

où L_{kj} est le coefficient d'induction mutuelle entre les conducteurs k et j .

En introduisant la nouvelle fonction $\tilde{F} = F - \sum I_k \psi_k$, on peut montrer en suivant un raisonnement analogue à celui du § 10.2.1 que la matrice des L_{ij} est symétrique car on peut écrire les flux ψ_k et les coefficients d'induction L_{ij} comme des dérivées partielles de \tilde{F} :

$$\psi_k = -\frac{\partial \tilde{F}}{\partial I_k} \quad \text{et} \quad L_{kj} = -\frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial I_k \partial I_j} = -\frac{\partial^2 \tilde{F}}{\partial I_j \partial I_k} = L_{jk}$$

qui montre que la matrice des L_{jk} est symétrique.

10.4.2 Cas des aimants permanents

Le cas des aimants permanents pose quelques problèmes dans la définition du système. Dans le cas d'un champ \vec{B} créé par des conducteurs, on place de manière naturelle la limite du système sur la surface des conducteurs car le champ y est nul à l'intérieur. Ce n'est plus possible dans le cas d'un champ créé par des aimants permanents car il existe un champ \vec{B} dans le matériau magnétique.

On peut montrer (voir par exemple [11, page 128]) qu'à l'aide d'une petite gymnastique intellectuelle (consistant à remplacer le matériau magnétique par du vide et une aimantation virtuelle), on réussit à conserver le même formalisme en arrêtant le système à l'extérieur des aimants permanents.

10.4.3 Pression magnétique dans un solénoïde vide

On considère un solénoïde de longueur ℓ , orienté selon l'axe Oz , et de rayon $R \ll \ell$. On note n son nombre de spires par unité de longueur. L'induction magnétique à l'intérieur du solénoïde est donc :

$$\vec{B} = \vec{B}_z \approx \mu_0 n I \vec{e}_z$$

et son coefficient de self-induction¹⁰ peut se mettre sous la forme :

$$L = \pi \mu_0 n^2 R^2 \ell$$

La pression p_m exercée par les forces magnétiques¹¹ doit être compensée par une pression de réaction p . Si le rayon varie de δR , cette pression fournit le travail mécanique $p dV = 2\pi \ell R p \delta R$ car $V = \pi R^2 \ell$. D'après (10.6) et (10.7), la variation de l'énergie libre pour une transformation isotherme sera donc :

$$dF = I \delta \psi + 2\pi \ell R p \delta R \quad \text{d'où} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial R} \right)_\psi = 2\pi \ell R p \quad (10.63)$$

On a de plus :

$$F = F_0 + \frac{1}{2} L I^2 = F_0 + \frac{1}{2} L \frac{B^2}{\mu_0^2 n^2}$$

Comme par définition $\psi = \int B d\Sigma = B \pi R^2 n \ell$, on peut après calculs mettre l'énergie libre sous la forme :

$$F = F_0 + \frac{\psi^2}{2 L} = F_0 + \frac{\psi^2}{2 \pi \mu_0 n^2 \ell R^2} \frac{1}{R^2}$$

En utilisant (10.63), on montre finalement que :

$$p = -\frac{1}{2} \frac{B^2}{\mu_0} \quad (10.64)$$

C'est une compression (dite parfois *pression de compensation*) qui tend à écraser le solénoïde alors que les forces électromagnétiques seules tendraient à le dilater¹².

10. Le coefficient de self-induction L est défini par le flux de \vec{B} à travers la surface du solénoïde qui vaut LI soit $LI = \pi R^2 \times \mu_0 n I \times n \ell$.

11. Un calcul classique de magnétostatique (qu'on peut trouver par exemple dans [34, page 330]), montre que les forces électromagnétiques induisent une *pression magnétique radiale* p_m sur le solénoïde telle que :

$$p_m = \frac{1}{2} \frac{B^2}{\mu_0}$$

Cette pression a tendance à dilater la bobine. De part son expression, elle s'identifie à l'énergie magnétique volumique.

12. Cette pression peut être très importante. Si pour $B = 0,1$ T, on a $p = 0,04$ bar, on a $p = 400$ bar pour $B = 10$ T : dans les aimants supraconducteurs, la pression magnétique impose des contraintes très fortes sur la rigidité mécanique de la bobine.

10.5 Thermodynamique et milieux magnétiques

Ce paragraphe est le pendant pour les milieux magnétiques du § 10.3 consacré aux milieux diélectriques.

10.5.1 Fonctions énergétiques des substances magnétiques

Système formé du matériau magnétique et du champ

En considérant le système formé du matériau magnétique et du champ, le 1^{er} principe et (10.22) permettent d'écrire, dans le cas d'une transformation réversible, que :

$$dU = T dS - p dV + \iiint_{(V)} \vec{H} \cdot d\vec{B} dV + \mu dN \quad (10.65)$$

La différentielle de l'énergie libre $F = U - TS$ s'écrit alors :

$$dF = -SdT - pdV + \iiint_{(V)} \vec{H} \cdot d\vec{B} dV + \mu dN \quad (10.66)$$

On en déduit que le travail magnétique est égal à la variation de l'énergie libre dans une transformation isotherme réversible. A l'aide d'une transformation de Legendre, on peut remplacer la variable \vec{B} par \vec{H} . On définit alors une énergie interne \tilde{U} et une énergie libre \tilde{F} par :

$$\tilde{U} = U - \iiint_{(V)} \vec{H} \cdot \vec{B} dV \quad \text{et} \quad \tilde{F} = F - \iiint_{(V)} \vec{H} \cdot \vec{B} dV \quad (10.67)$$

dont les différentielles s'écrivent :

$$d\tilde{U} = T dS - p dV - \iiint_{(V)} \vec{B} \cdot d\vec{H} dV + \mu dN \quad (10.68)$$

et

$$d\tilde{F} = -SdT - pdV - \iiint_{(V)} \vec{B} \cdot d\vec{H} dV + \mu dN \quad (10.69)$$

Système formé du matériau magnétique seul

En considérant désormais le système constitué du matériau magnétique seul, l'expression du travail magnétique donnée au § 10.1.3, permet d'écrire pour une transformation réversible, à l'aide des deux premiers principes :

$$dU = T dS - p dV + \mu_0 H d\mathcal{M} + \mu dN$$

en notant $\mathcal{M} = \iiint_{(V)} M dV$ le *moment magnétique total*. Par une transformation de Legendre par rapport aux couples de variables associées (T, S) et (p, V) , on peut associer à $U(S, V, \mathcal{M}, N)$ d'autres fonctions de la forme¹³ :

$$\begin{aligned} F &= U - TS & \longrightarrow & F = F(T, V, \mathcal{M}, N) \\ \mathcal{H} &= U + pV & \longrightarrow & \mathcal{H} = \mathcal{H}(S, p, \mathcal{M}, N) \\ G &= \mathcal{H} - TS & \longrightarrow & G = G(T, p, \mathcal{M}, N) \end{aligned}$$

13. On notera dans ce paragraphe l'enthalpie \mathcal{H} pour éviter les confusions avec l'excitation magnétique H .

On peut également faire une transformation de Legendre par rapport au couple de variables (H, \mathcal{M}) . On obtient alors quatre nouvelles fonctions thermodynamiques :

$$\begin{aligned}\tilde{U} &= U - \mu_0 H \mathcal{M} &\longrightarrow \tilde{U} &= \tilde{U}(S, V, H, N) \\ \tilde{F} &= F - \mu_0 H \mathcal{M} &\longrightarrow \tilde{F} &= \tilde{F}(T, V, H, N) \\ \tilde{\mathcal{H}} &= \mathcal{H} - \mu_0 H \mathcal{M} &\longrightarrow \tilde{\mathcal{H}} &= \tilde{\mathcal{H}}(S, p, H, N) \\ \tilde{G} &= G - \mu_0 H \mathcal{M} &\longrightarrow \tilde{G} &= \tilde{G}(T, p, H, N)\end{aligned}$$

On en déduit par exemple que :

$$d\tilde{G} = -SdT + Vdp - \mu_0 \mathcal{M} dH + \mu dN \quad (10.70)$$

d'où en particulier :

$$\mu = \left(\frac{\partial \tilde{G}}{\partial N} \right)_{T, p, H} \quad (10.71)$$

On a de plus :

$$\tilde{G}(T, p, H, N) = N\tilde{G}(T, p, H, 1) = N\tilde{g}(T, p, H) \quad (10.72)$$

car N est extensif tandis que T, p et H sont intensifs. En comparant (10.71) et (10.72), on obtient $\mu \equiv \tilde{g}$ et surtout :

$$\tilde{G} = N\mu \quad (10.73)$$

Cette dernière équation associée à (10.70) donne une *relation de Gibbs-Duhem généralisée* :

$$N d\mu = -SdT + Vdp - \mu_0 \mathcal{M} dH \quad (10.74)$$

Différence entre U et \tilde{U}

Comme pour les diélectriques, il est possible d'exprimer la différence entre les énergies U et \tilde{U} (ou F et \tilde{F}) en fonction des sources du champ. Il faut cette fois évaluer l'intégrale sur l'espace de $\vec{H} \cdot \vec{B}$. Ce calcul a déjà été partiellement effectué au § 10.4.1 où (10.58) et (10.59) montrent, en utilisant le théorème d'Ampère $\nabla \times \vec{H} = \vec{J}$, que :

$$\iiint_{(V)} \vec{H} \cdot \vec{B} dV = \iiint_{(V)} [\vec{\nabla} \cdot (\vec{A} \times \vec{H}) + \vec{J} \cdot \vec{A}] dV$$

où \vec{J} est le courant volumique et \vec{A} le potentiel vecteur. Dans cette relation, l'intégration porte sur tout l'espace. Le 1^{er} terme peut être transformé en une intégrale sur une surface à l'infini dont la contribution est nulle. Il reste finalement :

$$\iiint_{(V)} \vec{H} \cdot \vec{B} dV = \iiint_{(V)} \vec{J} \cdot \vec{A} dV \quad (10.75)$$

où \vec{J} est le courant volumique et \vec{A} le potentiel vecteur. Un calcul identique permet de montrer que :

$$\iiint_{(V)} \vec{H} \cdot d\vec{B} dV = \iiint_{(V)} \vec{J} \cdot d\vec{A} dV \quad (10.76)$$

On en déduit qu'à température constante (c'est à dire pour $dF = \delta W$), la relation (10.66) entraîne que :

$$dF_T = \iiint_{(V)} \vec{J} \cdot d\vec{A} dV \quad (10.77)$$

La relation (10.75) entraîne alors que :

$$d\tilde{F}_T = - \iiint_{(V)} \vec{A} \cdot d\vec{J} dV \quad (10.78)$$

La relation (10.77) indique qu'à température et potentiel vecteur constants, la fonction F joue le rôle d'un potentiel thermodynamique pour le système, tandis que la relation (10.78) indique que \tilde{F} joue ce rôle à température et densité volumique constantes.

Si on compare ces deux dernières relations aux relations (10.42) et (10.43) correspondant au cas d'un corps diélectrique, on remarque que si on veut faire correspondre les fonctions énergie libre F et \tilde{F} électriques et magnétiques, c'est à dire :

$$F_{elec} \longleftrightarrow F_{magn} \quad \text{et} \quad \tilde{F}_{elec} \longleftrightarrow \tilde{F}_{magn} \quad (10.79)$$

on doit faire correspondre le potentiel électrostatique Φ et la densité volumique de courant \vec{J} , ainsi que la charge Q et le potentiel vecteur \vec{A} . Si au contraire on souhaite faire correspondre le potentiel électrostatique Φ et le potentiel vecteur $-\vec{A}$, ainsi que la charge Q et la densité volumique de courant \vec{J} , alors il faut utiliser la correspondance :

$$F_{elec} \longleftrightarrow \tilde{F}_{magn} \quad \text{et} \quad \tilde{F}_{elec} \longleftrightarrow F_{magn} \quad (10.80)$$

10.5.2 Magnétostiction

En écrivant que la fonction \tilde{G} définie par (10.70) est une fonction d'état, on obtient :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T, N, p} = -\mu_0 \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial p} \right)_{T, N, H} \quad (10.81)$$

Les deux termes de cette équation relient des variables magnétiques et des variables mécaniques :

1. Le premier terme caractérise la *magnétostiction* : un matériau soumis à une variation isotherme et isobare de l'excitation magnétique voit son volume varier. L'aimantation va produire une distorsion du réseau¹⁴.

Suivant le type d'effet considéré, *effet magnétostictif direct* ou *inverse*, la magnétostiction peut être exploitée pour construire des actionneurs ou des capteurs électromécaniques convertissant l'énergie électrique en énergie mécanique et réciproquement. Cet effet est responsable du ronronnement des transformateurs électriques et est à la base du principe des sonars.

Le matériau ferromagnétique le plus couramment utilisé est le Terfenol-D, qui présente à saturation une déformation pouvant atteindre $1,6 \mu\text{m}/\text{cm}$ ¹⁵

2. Le deuxième terme traduit l'*effet Nagaoka-Honda* : l'aimantation d'un corps varie quand on le comprime à température et excitation magnétique constantes

14. Pour les alliages amorphes, on contrôle l'amplitude de la magnétostiction par la composition du matériau. Cette propriété est utilisée en particulier pour fabriquer des jauge de contrainte.

15. Le Terfenol-D est un alliage de fer et de deux terres rares du groupe des Lanthanides (Terbium et Dysprosium) de composition chimique $\text{Tb}_{0.3}\text{Dy}_{0.9}\text{Fe}_{1.9}$. Il est ainsi nommé par abréviation de **T**erbium **F**e **N**aval **O**rdnance **L**aboratory **D**ysprosium, du nom du laboratoire de la marine des États-Unis qui développa ce matériau vers 1950 pour l'utiliser en tant que transducteur électroacoustique dans les sonars.

10.5.3 Fonctions énergétiques volumiques des substances magnétiques

Pour simplifier l'écriture, on négligera dans ce paragraphe les variations de volume en ne tenant pas compte de la pression¹⁶.

Dans le cas d'un système ouvert (toujours associé à l'ensemble matériau magnétique + champ), on déduit de (10.65) et (10.66) que les différentielles de l'énergie interne et de l'énergie libre volumiques s'écrivent :

$$du = T ds + \vec{H} \cdot d\vec{B} + \mu d\rho \quad \text{et} \quad df = -s dT + \vec{H} \cdot d\vec{B} + \mu d\rho \quad (10.82)$$

où μ est le potentiel chimique et ρ la masse volumique du diélectrique. Pour remplacer la variable \vec{B} par \vec{H} , on introduit à l'aide d'une transformation de Legendre une énergie interne volumique \tilde{u} et une énergie libre volumique \tilde{f} par :

$$\tilde{u} = u - \vec{H} \cdot \vec{B} \quad \text{et} \quad \tilde{f} = f - \vec{H} \cdot \vec{B} = \tilde{u} - Ts \quad (10.83)$$

dont les différentielles s'écrivent :

$$d\tilde{u} = T ds - \vec{B} \cdot d\vec{H} + \mu d\rho \quad \text{et} \quad d\tilde{f} = -s dT - \vec{B} \cdot d\vec{H} + \mu d\rho \quad (10.84)$$

Comme d'habitude, on peut tirer de nombreuses relations du fait que u , \tilde{u} , f et \tilde{f} sont des fonctions d'état. Par exemple, en utilisant une méthode similaire à celle du § 10.3.3, on peut déduire de (10.82) et (10.84) que pour un milieu lhi pour lequel $\vec{B} = \mu \vec{H}$:

$$u(s, \rho, \vec{B}) = \frac{B^2}{2\mu} + u_0(s, \rho) \quad \text{et} \quad f(T, \rho, \vec{B}) = \frac{B^2}{2\mu} + f_0(T, \rho) \quad (10.85)$$

et

$$\tilde{u}(s, \rho, \vec{H}) = u_0(s, \rho) - \frac{\mu H^2}{2} \quad \text{et} \quad \tilde{f}(T, \rho, \vec{H}) = f_0(T, \rho) - \frac{\mu H^2}{2} \quad (10.86)$$

où comme précédemment, les fonctions affectées de l'indice "0" sont relatives au matériau en champ nul. Ces deux relations nécessitent d'exprimer μ respectivement avec les variables (s, ρ) et (T, p) .

10.5.4 Energie libre propre du matériau magnétique

Cas général

Pour étudier l'énergie libre propre du matériau magnétique, on utilise généralement la correspondance (10.80) plutôt que (10.79). Dans le cas d'un matériau magnétique, au contraire d'un matériau diélectrique, on travaille généralement avec \tilde{F} car il est plus simple de travailler à courant constant qu'à potentiel vecteur constant.

L'énergie libre propre \tilde{F} du matériau magnétique s'obtient en soustrayant de l'énergie libre \tilde{F} donnée par (10.66) la contribution du champ. Le champ \vec{B}_0 à considérer est celui qui est produit, dans le vide, par la même distribution de courant sur les conducteurs que lorsque le matériau magnétique est présent. L'énergie libre \tilde{F}_0 du champ \vec{B}_0 est donnée, dans le volume occupé par le milieu magnétique, par :

$$\tilde{F}_0 = -\frac{1}{2\mu_0} \iiint_{(V)} B_0^2 dV \quad (10.87)$$

16. Comme précédemment, pour en tenir compte, il suffit de rajouter $-p dV$ dans l'expression de dU et dans celle des fonctions énergétiques qui en dérivent. Comme pour les corps diélectriques, il faut se souvenir qu'en présence d'un champ magnétique, la pression à l'intérieur d'une substance magnétique devient anisotrope. L'équation d'état $p = f(T, \rho, \vec{H})$ a alors une structure tensorielle comme indiqué au § 10.6 par les relations (10.92) et suivantes.

puisque la densité volumique d'énergie magnétique est $B^2/2\mu_0$. On en déduit l'énergie libre propre $\tilde{\mathcal{F}}$ du matériau magnétique :

$$\tilde{\mathcal{F}} = \tilde{F} - \tilde{F}_0 = \tilde{F} + \frac{1}{2\mu_0} \iiint_{(V)} B_0^2 dV = \iiint_{(V)} \left(\tilde{f} + \frac{B_0^2}{2\mu_0} \right) dV \quad (10.88)$$

Cas d'une transformation isotherme

A l'aide d'un calcul identique à celui effectué pour le corps diélectrique, on peut montrer que la variation de l'énergie libre propre s'écrit, dans le cas d'une transformation isotherme¹⁷ :

$$d\tilde{\mathcal{F}}_T = - \iiint_{(V)} \vec{M} \cdot d\vec{B}_0 dV \quad (10.89)$$

où \vec{M} est l'aimantation du milieu magnétique. L'intérêt majeur de ce résultat est que l'intégration porte sur le volume du milieu magnétique. Dans le cas d'un champ \vec{B}_0 uniforme, cette relation se ramène à :

$$d\tilde{\mathcal{F}}_T = - \vec{M} \cdot d\vec{B}_0 \quad (10.90)$$

où \vec{M} est le moment magnétique total de l'échantillon ($\vec{M} = \iiint_{(V)} \vec{M} dV$).

10.5.5 Lien entre l'énergie magnétique et l'énergie libre

L'énergie potentielle E_p d'un dipôle magnétique $\vec{\mu}$ dans un champ \vec{B}_0 est $E_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$. La différentielle de cette énergie potentielle s'écrit :

$$dE_p = -\vec{B}_0 \cdot d\vec{\mu} - \vec{\mu} \cdot d\vec{B}_0 \quad (10.91)$$

Le 1^{er} terme correspond à l'énergie nécessaire pour augmenter la valeur du dipôle de $d\vec{\mu}$ en un point où le champ est \vec{B}_0 . Le 2^{ème} est l'énergie nécessaire pour déplacer un dipôle de moment $\vec{\mu}$ d'un point où le champ est \vec{B}_0 en un point voisin où le champ est $\vec{B}_0 + d\vec{B}_0$, c'est à dire que l'on retrouve (10.90). Comme on l'a vu au § 10.3.5 pour l'énergie électrostatique, l'énergie magnétique correspond, du point de vue de la thermodynamique, à une énergie libre !

10.5.6 Lien avec la physique statistique

En utilisant le point de vue de la physique statistique, l'hamiltonien \mathcal{H} du milieu magnétique contient un terme d'interaction entre les dipôles $\vec{\mu}_i$ du milieu et le champ externe \vec{B}_0 (supposé uniforme) :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 - \sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_0$$

Le moment magnétique \vec{M} du milieu magnétique s'écrit donc :

$$\vec{M} = \left\langle \sum_i \vec{\mu}_i \right\rangle = - \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{B}_0} \right\rangle = - \left(\frac{\partial \tilde{\mathcal{F}}}{\partial B_0} \right)_T$$

On retrouve bien (10.90).

17. Si la transformation n'est pas isotherme, on a toujours :

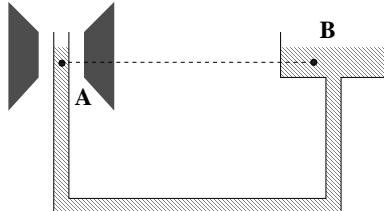
$$d\tilde{\mathcal{F}} = -SdT + d\tilde{\mathcal{F}}_T$$

où $d\tilde{\mathcal{F}}_T$ est donnée par (10.89).

Exercice 10.3 : Travail nécessaire pour aimanter une substance magnétique

Déterminer le travail nécessaire pour aimanter un barreau remplissant parfaitement un solénoïde dans les deux cas suivants :

1. Le barreau étant dans le solénoïde, on augmente le courant jusqu'à ce que le champ atteigne sa valeur finale H_f
2. Le barreau étant à l'infini, on établit le champ H_f et on amène le barreau dans le solénoïde à courant constant

Exercice 10.4 : Ascension d'un liquide paramagnétique dans l'entrefer d'un électro-aimant


On considère un liquide paramagnétique placé dans un tube en 'U' dont l'une des branches est située dans l'entrefer d'un électro-aimant et deux points A et B situés à la même altitude. A température constante, on observe qu'un champ appliqué dans l'entrefer de l'électro-aimant provoque une élévation du liquide dans le tube.

On suppose de plus que le liquide est incompressible et que sa susceptibilité magnétique χ ne dépend que de la température T .

1. Donner l'expression du potentiel chimique en A et B
2. En déduire l'élévation h dans l'entrefer de l'électro-aimant en fonction de la masse volumique ρ du liquide et des données de l'énoncé

Application numérique pour du chlorure ferrique FeCl_3 ($\chi \approx 3,3 \cdot 10^{-3}$ et $\rho \approx 1000 \text{ kg/m}^3$) pour un champ de $0,1 \text{ T}$. Que se passerait-il si le liquide était diamagnétique ?

10.6 Généralisation : thermodynamique et relations constitutives (*)

On montre dans ce paragraphe l'application de la thermodynamique aux relations constitutives de la matière. La forme la plus générale de la variation de l'énergie libre volumique dans une matière sans courant libre est :

$$dF = -SdT + \sigma_{ij}de_{ij} + \vec{E}.d\vec{D} + \vec{H}.d\vec{B} \quad (10.92)$$

où σ_{ij} représente le *tenseur des déformations* et de_{ij} le *tenseur des contraintes élastiques*¹⁸. Dans cette équation, le 1^{er} terme représente le terme de température, le 2^{ème} le terme mécanique, le 3^{ème} le terme diélectrique et le 4^{ème} le terme magnétique.

On peut construire à partir de l'énergie libre totale F une nouvelle fonction d'état \mathcal{F} définie par :

$$\mathcal{F} = F - \vec{E}.\vec{D} - \vec{H}.\vec{B} \quad \text{avec} \quad d\mathcal{F} = -SdT + \sigma_{ij}de_{ij} - \vec{D}.d\vec{E} - \vec{B}.d\vec{H} \quad (10.93)$$

18. Le tenseur des contraintes élastiques est égal au tenseur des contraintes totales en l'absence de champ électromagnétique. En présence d'un champ électromagnétique, il apparaît de nouvelles contraintes (quadratiques en champ) que l'on doit ajouter au tenseur des contraintes élastiques. En se limitant aux effets du 1^{er} ordre, comme par exemple dans l'effet piézo-électrique, on peut assimiler le tenseur des contraintes élastiques au tenseur des contraintes totales.

Cette notation permet de définir les inductions \vec{D} et \vec{B} , l'entropie S et les contraintes σ_{ij} par :

$$D_i = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial E_i} \right)_{T, e_{ij}, E_j \neq i, \vec{H}} \quad \text{et} \quad B_i = - \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial H_i} \right)_{T, e_{ij}, \vec{E}, H_j \neq i} \quad (10.94)$$

$$\sigma_{ij} = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial e_{ij}} \right)_{T, e_{ij}, \vec{E}, \vec{H}} \quad \text{et} \quad S = \left(\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial T} \right)_{e_{ij}, \vec{E}, \vec{H}} \quad (10.95)$$

Les équations (10.94) et (10.95) sont des équations constitutives de la matière. Si l'écart est faible par rapport à une situation de référence ($T = T_0$, $S = S_0$, $\vec{E} = \vec{B} = \vec{0}$), on peut les linéariser et les remplacer en écriture matricielle par :

$$\begin{pmatrix} D_i \\ \dots \\ B_i \\ \dots \\ \sigma_{ij} \\ \dots \\ S - S_0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \epsilon & \vdots & \alpha & \vdots & \beta & \vdots & \delta \\ \dots & & \dots & & \dots & & \dots \\ \alpha' & \vdots & \mu & \vdots & \gamma & \vdots & \eta \\ \dots & & \dots & & \dots & & \dots \\ \beta' & \vdots & \gamma' & \vdots & \lambda & \vdots & \theta \\ \dots & & \dots & & \dots & & \dots \\ \delta' & \vdots & \eta' & \vdots & \theta' & \vdots & C \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_i \\ \dots \\ H_i \\ \dots \\ e_{ij} \\ \dots \\ T - T_0 \end{pmatrix} \quad (10.96)$$

Dans cette équation, les matrices sont écrites sous la forme de blocs séparés par des pointillés. On identifie sur la partie diagonale de la matrice centrale :

- le bloc ϵ correspondant à la *matrice* (3×3) de permittivité
- le bloc μ correspondant à la *matrice* (3×3) de perméabilité
- le bloc λ correspondant à la *matrice* (6×6) des coefficients d'élasticité
- le coefficient C est la *chaleur spécifique volumique à déformations et inductions constantes*

Les blocs non diagonaux correspondent aux couplages entre les grandeurs électriques, mécaniques et thermiques. Ces couplages sont généralement nuls sauf dans des matériaux particuliers. On distingue alors :

- les blocs α et α' correspondent aux matrices (3×3) des couplages électro-magnétiques ou magnéto-électriques. A l'exception des diélectriques fluides, ces couplages semblent très rares
- les blocs β et β' correspondent aux matrices (3×6) et (6×3) des couplages entre grandeurs mécaniques et électriques. C'est l'effet piézo-électrique (apparition d'un champ électrique si on déforme le matériau et réciproquement apparition d'une déformation si on applique un champ électrique)
- les blocs γ et γ' correspondent aux matrices (3×6) et (6×3) des couplages entre grandeurs mécaniques et magnétiques. Cet effet piézo-magnétique est beaucoup plus rare que l'effet piézo-électrique
- les blocs δ et δ' correspondent aux matrices (3×1) et (1×3) du couplage pyro-électrique : apparition d'une polarisation spontanée lors d'une élévation de température
- les blocs η et η' correspondent aux matrices (3×1) et (1×3) du couplage pyro-magnétique
- les blocs θ et θ' correspondent aux matrices (6×1) et (1×6) des coefficients de température des contraintes, liés à la dilatation thermique

Tous les coefficients de la matrice centrale sont des dérivées secondes de la fonction d'état \mathcal{F} . Cette matrice est donc symétrique : les blocs diagonaux ϵ , μ et λ sont symétriques et les blocs non-diagonaux se correspondent par symétrie.

Chapitre 11

Interprétation statistique de l'entropie

Sommaire

11.1 Entropie statistique	232
11.2 Distribution de Boltzmann	236
11.3 Interprétation statistique des 1 ^{er} et 2 ^{ème} principes	239
11.4 Applications	241

L'interprétation statistique de l'entropie constitue la base de la *thermodynamique statistique*. Le 1^{er} paragraphe introduit l'entropie statistique, tandis que le 2^{ème} présente succinctement le facteur de Boltzmann et quelques-unes de ses conséquences. Le 3^{ème} paragraphe détaille l'interprétation statistique qui peut être faite de l'entropie introduite au chapitre 4. Le paragraphe suivant donne enfin quelques exemples de cette interprétation statistique.

11.1 Entropie statistique

11.1.1 Position de problème

Microétats et macroétats

On considère un système thermodynamique constitué de N molécules identiques dont chacune ne possède que deux états possibles, notés (1) et (2). La donnée de cet état pour toutes les molécules caractérise le système à l'échelle microscopique. On parle alors de *microétat*.

A l'échelle macroscopique, on ne peut pas distinguer les molécules individuellement. Seuls sont accessibles les nombres N_1 et N_2 de molécules dans les états (1) et (2). La connaissance de N_1 (et $N_2 = N - N_1$) caractérise un *macroétat* du système.

Dans le cas d'un macroétat tel que $N_1 = N/2$, il existe un grand nombre de microétats accessibles au système car on ne connaît que le nombre total de molécules dans l'état (1), sans avoir d'information sur chaque molécule. On parle alors *d'information manquante* sur le système.

Dans le cas particulier où $N_1 = 0$, il n'existe qu'un seul microétat car toutes les molécules sont dans l'état (2). Il n'y a donc aucune information manquante sur le système.

Particules discernables / indiscernables

On peut généraliser ceci à un système de trois particules (figure 11.1) A , B et C , qui ne peuvent occuper que quatre niveaux d'énergie (0 , ϵ , 2ϵ et 3ϵ). L'énergie totale de ce système (par exemple $\mathcal{E} = 3\epsilon$) caractérise l'état macroscopique. Un état microscopique est caractérisé par les énergies des différentes particules compatibles avec l'énergie totale \mathcal{E} du système. Selon que les particules sont discernables ou non, il y aura dix ou trois microétats différents dans le système d'énergie totale $\mathcal{E} = 3\epsilon$ (figure 11.1).

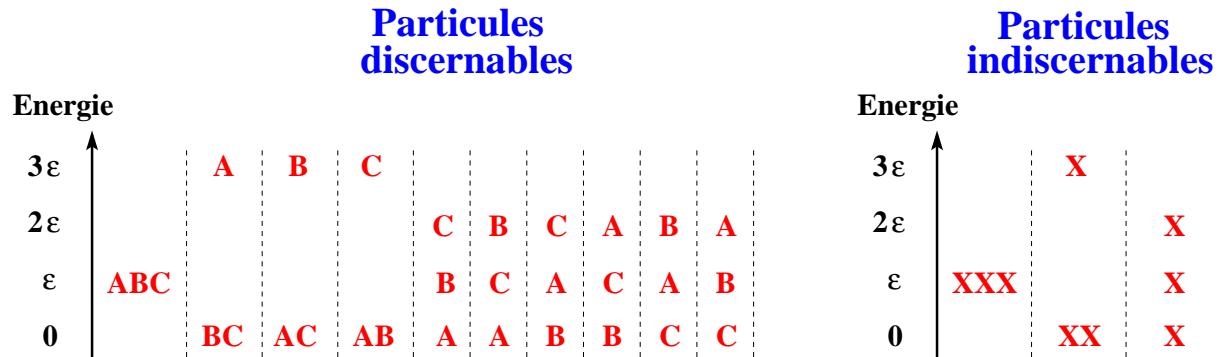


FIGURE 11.1 – Le nombre de microétats pour un système de trois particules correspondant à l'énergie totale $\mathcal{E} = 3\epsilon$ est différent selon que les particules sont discernables (gauche) ou indiscernables (droite)

11.1.2 Définition de l'entropie statistique

On considère un macroétat quelconque, qui ne correspond pas forcément à un état d'équilibre du système. On note p_k la probabilité que le système soit dans le microétat k . Suivant **Boltzmann**, on définit l'*entropie statistique* S pour chaque macroétat du système par :

$$S = -k_B \sum_k p_k \ln(p_k) \quad (11.1)$$

où k_B représente la constante de Boltzmann introduite au § 2.1.2. L'entropie ainsi définie a la même dimension que l'entropie thermodynamique définie au chapitre 4.

En reprenant le cas particulier où $N_1 = 0$, on a $p_{k=1} = 1$ et $p_{k \neq 1} = 0$ (en notant (1) l'unique microétat correspondant). On en déduit que $S = 0$. L'entropie est nulle lorsqu'il n'existe aucune information manquante sur le système. Dès que ce n'est plus le cas ($N_1 \neq 0$ et $N_1 \neq N$), l'entropie S définie par (11.1) est strictement positive.

Cette expression de l'entropie statistique permet de donner une signification à l'entropie, même lorsque le système est hors équilibre.

11.1.3 Entropie statistique et théorie de l'information

Dans la théorie de l'information, **Shannon** a proposé en 1948 de définir l'information de manière statistique : un message contient d'autant plus d'information qu'il est peu probable. Lorsqu'il est totalement prévisible ($p_k = 1$), il ne transmet aucune information, alors que s'il est totalement imprévisible ($p_k = 0$), il transmet une information infinie.

Information associée à un message

Suivant **Shannon**, l'information I_k associée à un message se met sous la forme :

$$I_k = -\log_2(p_k) \quad (11.2)$$

où $\log_2(p_k)$ représente le logarithme de p_k en base deux.

Entropie d'un ensemble de messages

On appelle *entropie H d'un ensemble de messages* de probabilités p_k la moyenne des informations qui leur sont associées :

$$H = \sum_k p_k I_k \quad \text{soit} \quad H = -\sum_k p_k \log_2(p_k) \quad (11.3)$$

Relation avec l'entropie de Boltzmann

On peut relier les entropies de Shannon et de Boltzmann car $p_k = e^{\ln(p_k)} = 2^{\log_2(p_k)}$ d'où :

$$S = H \times k_B \ln(2) \quad \text{avec} \quad k_B \ln(2) = 0,956 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

Les entropies S et H représentent le même concept, exprimé dans deux système d'unité différents.

11.1.4 Entropie statistique d'un système isolé

Etat macroscopique le plus probable

Boltzmann a fait l'hypothèse fondamentale que pour un système isolé, l'état macroscopique observé est l'état le plus probable, c'est à dire celui pour lequel l'entropie statistique est maximale.

Hypothèse microcanonique

On cherche à déterminer les conditions dans lesquelles l'entropie statistique d'un système est maximale. Cela revient à chercher le maximum de l'entropie S lorsque les probabilités p_k varient, sachant qu'on a toujours la contrainte $\sum p_k - 1 = 0$. C'est un cas typique d'application de la méthode des multiplicateurs de Lagrange (§ A.3). La résolution de ce problème revient à introduire une constante α (appelée *multiplicateur de Lagrange*) et à chercher le maximum de la fonction \mathcal{F} :

$$\mathcal{F} = -k_B \sum_k p_k \ln(p_k) + \alpha \left(\sum_k p_k - 1 \right)$$

On obtient :

$$\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial p_k} = 0 = -k_B (\ln(p_k) + 1) + \lambda \quad \text{soit} \quad p_k = e^{\alpha/k_B - 1}$$

Ceci montre que pour un système fermé et isolé, tous les microétats sont équiprobables à l'équilibre (*hypothèse microcanonique*). A la limite des temps infinis, un système isolé passe donc dans chaque microétat un temps proportionnel à la probabilité associée à chaque état. Ceci est la généralisation à la thermodynamique statistique de l'hypothèse d'ergodicité énoncée au § 1.3.2.

Formule de Boltzmann

Si on note Ω le nombre de microétats accessibles par le système, la probabilité p de chacun des microétats k à l'équilibre dans l'hypothèse microcanonique est telle que :

$$\sum_k p = 1 = \Omega p \quad \text{d'où} \quad p = \frac{1}{\Omega} \quad \text{et} \quad \ln(p) = -\ln(\Omega)$$

L'expression (11.1) se simplifie alors et devient :

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

dont on dérive la formule, dite *formule de Boltzmann*¹ :

$$S = k_B \ln(\Omega) \tag{11.4}$$

On dira donc que l'entropie S est une mesure de l'information manquante sur le système. Plus l'entropie d'un état macroscopique est élevée, plus le nombre de microétats accessibles au système est élevé. L'entropie apparaît comme une mesure quantitative du degré de désordre de l'état macroscopique. Par exemple, on peut considérer un cristal qui se sublime en vapeur. L'état initial est fortement ordonné car les positions des atomes sont fixes sur les noeuds du réseau cristallin. Par contre, les atomes sont répartis aléatoirement dans tout le volume disponible dans l'état final. Le "désordre" et l'entropie y sont bien plus élevés.

Extensivité de l'entropie

On considère deux systèmes disjoints Σ_1 et Σ_2 et leur réunion Σ à l'équilibre. Les microétats accessibles du système Σ correspondent à un des microétats de Σ_1 associé à un des microétats de Σ_2 . Le nombre de microétats total du système Σ est donc $\Omega = \Omega_1 \Omega_2$. On en déduit :

$$S = k_B \ln(\Omega) = k_B \ln(\Omega_1 \Omega_2) = k_B \ln(\Omega_1) + k_B \ln(\Omega_2) = S_1 + S_2$$

ce qui traduit bien le caractère extensif de l'entropie statistique.

11.1.5 Paradoxe du démon de Maxwell

Ce paradoxe (§ 4.2.1) a été soulevé par **Maxwell** en 1871. Il considère un récipient isolé rempli d'un gaz contenu dans deux sous-systèmes (1) et (2) séparés par un orifice par lequel peuvent passer les molécules. On suppose qu'un démon est capable de ne laisser passer dans le sens $1 \rightarrow 2$ que les molécules rapides et dans le sens $2 \rightarrow 1$ que les molécules lentes. La température du compartiment (1) va diminuer, tandis que celle du compartiment (2) va augmenter, ce qui est en contradiction avec le 2^{ème} principe puisque $S^c = \Delta S$ serait négatif.

On peut maintenant développer cette analyse en supposant que les gaz sont parfaits, monoatomiques et de températures légèrement différentes ($T_1 = T$ et $T_2 = T + \Delta T$ avec $\Delta T \ll T$). Les molécules

1. Dans la première interprétation statistique de l'entropie, Boltzmann en 1877 n'a donné que la proportionnalité entre l'entropie S et $\ln(\Omega)$. C'est Planck qui a introduit la constante k_B et qui l'a appelée *constante de Boltzmann*. Historiquement parlant, k_B est donc une constante "*de Planck*"... C'est également Planck qui a popularisé cette formule sous la forme $S = k_B \ln(W)$, où W représentait le nombre de microétats accessibles (d'après "*Wahrscheinlichkeit*" qui signifie "*probabilité*"). C'est enfin Planck qui a fait graver $S = k \ln(W)$ sur la tombe de Boltzmann à Vienne...

ont une énergie moyenne égale à $\mathcal{E}_0 = 3/2 \times k_B T$. Si le démon laisse passer une molécule rapide de (1) vers (2) d'énergie $\mathcal{E}_0 + \epsilon$ et une molécule lente d'énergie $\mathcal{E}_0 - \epsilon$ en sens inverse, la variation d'entropie de chaque compartiment est :

$$\Delta S_1 = \frac{\mathcal{E}_0 - \epsilon}{T} - \frac{\mathcal{E}_0 + \epsilon}{T} = -\frac{2\epsilon}{T} \quad \text{et} \quad \Delta S_2 = \frac{\mathcal{E}_0 + \epsilon}{T + \Delta T} - \frac{\mathcal{E}_0 - \epsilon}{T + \Delta T} = \frac{2\epsilon}{T + \Delta T}$$

La variation totale d'entropie du système lors du passage de l'état (1) à l'état (2) est donc :

$$\Delta(S_1 + S_2) = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{2\epsilon}{T + \Delta T} - \frac{2\epsilon}{T} \approx -2\epsilon \frac{\Delta T}{T^2} < 0 \quad (11.5)$$

Ce résultat est a priori paradoxal puisque le système est isolé. En réalité, le simple fait que le démon trie les molécules est générateur d'entropie.

On peut par exemple admettre que les molécules absorbent un photon émis par la lampe qui sert au démon pour les trier, l'énergie $h\nu$ du photon étant au moins égale à ϵ . Si le filament est à la température T_f , les variations globales d'entropie du système $\Delta S_{obs,1}$ et $\Delta S_{obs,2}$ dues à l'observation d'une molécule qui passe respectivement de (1) vers (2) ou de (2) vers (1) s'écrivent :

$$\Delta S_{obs,1} = \frac{-h\nu}{T_f} + \frac{h\nu}{T + \Delta T} \quad \text{et} \quad \Delta S_{obs,2} = \frac{-h\nu}{T_f} + \frac{h\nu}{T}$$

où les 1^{er} termes traduisent la variation d'entropie du démon et les 2^{ème} la variation d'entropie de la molécule.

Il faut donc ajouter à (11.5) les termes $\Delta S_{obs,1}$ et $\Delta S_{obs,2}$ correspondant à l'observation des molécules. On obtient :

$$\Delta S_{tot} \approx -2\epsilon \frac{\Delta T}{T^2} - \frac{2h\nu}{T_f} + \frac{2h\nu}{T} = -\frac{2\epsilon}{T} \frac{\Delta T}{T} + \frac{2h\nu}{T} \left(\frac{T_f - T}{T_f} \right)$$

Comme $\Delta T/T \ll (T_f - T)/T_f$ et $\epsilon \simeq h\nu$, la variation totale d'entropie du système ΔS_{tot} du système isolé est positive. Le paradoxe initial est levé grâce à la prise en compte de l'entropie créée par l'observation.

11.2 Distribution de Boltzmann

11.2.1 Répartition discrète des niveaux d'énergie

Le nombre Ω de micro-états d'un système isolé dont les N particules se répartissent sur une suite de niveaux d'énergie \mathcal{E}_k (par exemple en mécanique quantique) s'écrit :

$$\Omega = \frac{N!}{\sum N_k!} \quad \text{soit} \quad \ln(\Omega) \approx N \ln(N) - N - \sum N_k \ln(N_k) - \sum N_k$$

en utilisant la formule de Stirling². Puisque Ω doit être maximum, $\ln(\Omega)$ l'est aussi et on a :

$$d(\ln(\Omega)) = 0 = - \sum dN_k \ln(N_k) \quad (11.6)$$

2. Pour un nombre N élevé, la *formule de Stirling* (du nom d'un mathématicien anglais du XVIII^{ème} siècle n'ayant rien à voir avec l'inventeur du *moteur de Stirling*) donne :

$$N! \approx N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N} (1 + \epsilon) \quad \text{soit ici} \quad \ln(N!) \approx N \ln(N) - N$$

On doit donc vérifier trois équations venant respectivement de la conservation du nombre de particules, de la conservation de l'énergie et du fait que Ω doit être maximum :

$$\sum dN_k = 0 \quad \sum \mathcal{E}_k dN_k = 0 \quad \sum dN_k \ln(N_k) = 0 \quad (11.7)$$

En utilisant la méthode des multiplicateurs de Lagrange (§ A.3), on peut considérer que les deux premières équations de (11.7) sont des contraintes qui s'appliquent sur la 3^{ème} équation. On introduira donc deux multiplicateurs de Lagrange α et β tels que :

$$\left(\sum dN_k \ln(N_k) \right) + \alpha \left(\sum dN_k \right) + \beta \left(\sum \mathcal{E}_k dN_k \right) = 0$$

soit

$$\sum [\ln(N_k) + \alpha + \beta \mathcal{E}_k] dN_k = 0$$

Pour que ceci soit vérifié quelque soit dN_k , il faut que :

$$N_k = e^{-\alpha} e^{-\beta \mathcal{E}_k}$$

On peut montrer à l'aide du 2^{ème} principe que $\beta = 1/k_B T$. On écrira finalement :

$$N_k = A e^{-\beta \mathcal{E}_k} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (11.8)$$

Le terme exponentiel est appelé *facteur de Boltzmann*. La constante A s'obtient par la condition de normalization $\sum N_k = N$.

11.2.2 Répartition continue des niveaux d'énergie

Dans le cas d'une répartition continue des niveaux d'énergie (par exemple en mécanique classique où toutes les énergies sont a priori observables), on doit exprimer le nombre dN de particules dont l'énergie est comprise entre \mathcal{E} et $\mathcal{E} + d\mathcal{E}$. L'énergie pouvant dépendre d'un grand nombre de paramètres (position, vitesse, ..), on note $dw = dx dy dz dv_x dv_y dv_z \dots$ l'élément de volume dans l'espace des phases correspondant. On aura alors :

$$\frac{dN}{dw} = A e^{-\beta \mathcal{E}} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (11.9)$$

La constante A s'obtient par la condition de normalization $\int dN = \int A e^{-\beta \mathcal{E}} dw = N$. La probabilité $p_k(\mathcal{E}_k)$ pour qu'un système dans un état d'énergie \mathcal{E}_k soit en équilibre thermodynamique avec le milieu extérieur à la température T s'écrit alors :

$$p_k(\mathcal{E}_k) = Cste \times e^{-\beta \mathcal{E}_k} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (11.10)$$

11.2.3 Nivellement barométrique

Une application traditionnelle du facteur de Boltzmann est la formule du nivelllement barométrique. On peut redémontrer dans ce cas la formule (11.10). On assimile pour cela l'air à un gaz parfait à la température uniforme T dans le champ de pesanteur. En orientant l'axe Oz vers le haut, la projection suivant cet axe du bilan des forces qui s'exercent sur une colonne de gaz de surface S et de hauteur dz s'écrit :

$$-m n^* S g dz + p(z) S - p(z + dz) S = 0$$

en appelant m la masse des molécules et n^* leur densité volumique. Cette équation peut se mettre sous la forme :

$$\frac{dp}{dz} = -m n^* g \quad \text{avec} \quad p = n^* k_B T$$

On en déduit :

$$\frac{dn^*}{n^*} = -\frac{mg}{k_B T} dz$$

soit en intégrant :

$$n^*(z) = n^*(0) e^{-\frac{mgz}{k_B T}} \quad \text{ou} \quad p(z) = p(0) e^{-\frac{mgz}{k_B T}} \quad (11.11)$$

11.2.4 Fonction de partition

Grâce à la relation de fermeture $\sum p_k(\mathcal{E}_k) = 1$, on peut introduire la *fonction de partition* \mathcal{Z} telle que :

$$p_k(\mathcal{E}_k) = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta \mathcal{E}_k} \quad \text{avec} \quad \mathcal{Z} = \sum_k e^{-\beta \mathcal{E}_k} \quad (11.12)$$

11.2.5 Liens avec les fonctions thermodynamiques

Energie interne

On obtient l'énergie interne U en moyennant les énergies \mathcal{E}_k sur l'ensemble de tous les états k :

$$U = \sum_k p_k(\mathcal{E}_k) \mathcal{E}_k \quad (11.13)$$

De plus, on a :

$$\frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} = - \sum_k \mathcal{E}_k e^{-\beta \mathcal{E}_k} = -\mathcal{Z} \sum_k p_k(\mathcal{E}_k) \mathcal{E}_k = -\mathcal{Z} U \quad (11.14)$$

d'où finalement :

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\mathcal{Z}) \quad \text{ou encore} \quad U = \frac{k_B T^2}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial T} \quad (11.15)$$

Entropie

D'après (11.1) et (11.12), on peut écrire :

$$S = -\frac{k_B}{\mathcal{Z}} \sum_k e^{-\beta \mathcal{E}_k} (-\beta \mathcal{E}_k - \ln(\mathcal{Z})) = k_B \beta U + k_B \ln(\mathcal{Z})$$

soit finalement :

$$S = k_B \left(\ln(\mathcal{Z}) - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln(\mathcal{Z}) \right) \quad \text{ou encore} \quad S = k_B \frac{\partial}{\partial T} (T \ln(\mathcal{Z})) \quad (11.16)$$

Energie libre

D'après la définition de l'énergie libre $F = U - TS$, on montre facilement que :

$$F = -\frac{1}{\beta} \ln(\mathcal{Z}) \quad (11.17)$$

Enthalpie libre

On peut également facilement montrer que l'enthalpie libre $G = F + pV$ se met sous la forme :

$$G = k_B T \left[V \left(\frac{\partial}{\partial V} \ln(\mathcal{Z}) \right) - \ln(\mathcal{Z}) \right] \quad (11.18)$$

Exercice 11.1 : Séparation isotopique par centrifugation gazeuse

On considère un fluide constitué de molécules de masse molaire M , entraîné en rotation à la vitesse angulaire ω dans un cylindre d'axe vertical et de rayon r . On admettra que la force d'inertie d'entraînement par unité de masse dérive du potentiel $-\frac{1}{2} \omega^2 r^2$, où r représente la distance à l'axe.

1. Pour une température donnée, déterminer la concentration de molécules $n(r)$ en fonction de la concentration sur l'axe $n(0)$
 2. Si le fluide est constitué d'un mélange de deux isotopes de masses molaires M_1 et M_2 (avec $M_2 < M_1$), déterminer le rapport $\beta(r) = n_2(r)/n_1(r)$ en fonction de $\beta(0) = n_2(0)/n_1(0)$
-

Exercice 11.2 : Expérience de Jean Perrin

On modélise une atmosphère isotherme à $T = 293$ K à l'aide d'une suspension de petites sphères de gomme gutte³ de rayon $r = 212$ nm et de masse volumique $\rho = 1,194$ g/cm³, dans de l'eau de masse volumique $\rho_0 = 1,003$ g/cm³.

1. Calculer le nombre dN de grains compris dans une colonne verticale entre les plans d'altitude z et $z + dz$
 2. A un niveau pris comme origine, on compte 100 grains dans une tranche de petite épaisseur. A $h = 90$ μm au dessus, dans une tranche de même épaisseur, on ne compte plus que 17 grains. En déduire la valeur du nombre d'Avogadro
-

11.3 Interprétation statistique des 1^{er} et 2^{ème} principes

11.3.1 Bilans énergétique et entropique

D'après ce qui précède, on peut écrire le bilan énergétique sous la forme :

$$U = \sum_k p_k \mathcal{E}_k \quad \text{avec} \quad p_k = \frac{1}{\mathcal{Z}} e^{-\beta \mathcal{E}_k}$$

et le bilan entropique par (11.1). En différentiant ces deux relations et en tenant compte de la relation $\sum dp_k = 0$, on obtient :

$$dU = \sum_k \mathcal{E}_k dp_k + \sum_k p_k d\mathcal{E}_k \quad \text{et} \quad dS = -k_B \sum_k \ln(p_k) dp_k$$

3. La gomme gutte est une sorte de latex végétal issue originellement du Cambodge ou du Sri Lanka.

Comme $\ln(p_k) = -\beta \mathcal{E}_k - \ln(\mathcal{Z})$, on peut réécrire le bilan entropique sous la forme :

$$dS = k_B \sum_k [\beta \mathcal{E}_k + \ln(\mathcal{Z})] dp_k = k_B \beta \sum_k \mathcal{E}_k dp_k + k_B \ln(\mathcal{Z}) \sum_k dp_k = \frac{1}{T} \sum_k \mathcal{E}_k dp_k$$

Pour une transformation réversible, on peut donc écrire les transferts d'énergie sous la forme :

$$\delta Q = T dS = \sum_k \mathcal{E}_k dp_k \quad \text{et} \quad \delta W = dU - T dS = \sum_k p_k d\mathcal{E}_k \quad (11.19)$$

Ces deux équations résument le sens précis de la différence de nature entre les échanges d'énergie par chaleur et par travail. Elles montrent que lors d'un transfert d'énergie sous forme de chaleur, seules les probabilités des différents états sont modifiées. Par contre, lors d'un transfert d'énergie sous forme de travail, les niveaux d'énergie sont modifiés alors que les probabilités d'occupation de ces niveaux restent inchangées.

11.3.2 Irréversibilité microscopique

L'origine microscopique de la création d'entropie, et donc de l'irréversibilité, vient de la perte de corrélation entre les particules à la suite des collisions. En effet, deux particules qui "viennent" de subir une collision repartent avec des mouvements corrélés par la conservation de l'énergie totale et de la quantité de mouvement. Cette corrélation diminue au cours du temps (et des collisions suivantes) jusqu'à devenir nulle : au bout d'un certain temps caractéristique du système, les mouvements deviennent totalement décorrélés. C'est l'hypothèse du *chaos moléculaire*.

On relie donc l'irréversibilité macroscopique des transformations réelles à une description de la matière en terme de collisions de particules (molécules, atomes, ..).

11.3.3 Probabilité d'un événement et irréversibilité

On va illustrer sur un exemple la notion d'irréversibilité en considérant un récipient de volume V contenant N atomes gazeux à $T = 300$ K. On sépare ce récipient en deux par la pensée. La probabilité $P(n)$ d'avoir un excès de n molécules dans une des deux moitiés du récipient est :

$$P(n) = \frac{1}{2^N} \frac{N!}{(\frac{N}{2} + n)! (\frac{N}{2} - n)!}$$

La probabilité que toutes les molécules soient du même côté du récipient est donc $P(N/2)$ soit $1/2^N$.

On note τ le temps de vol moyen entre les parois du récipient et on suppose que τ est du même ordre de grandeur que la *durée du microétat*, définie comme le temps que va passer le système dans un microétat avant d'en changer. En notant t le temps nécessaire pour passer à travers tous les microétats, on a :

$$t \frac{1}{2^N} \approx \tau \quad \text{soit} \quad t \approx \tau 2^N$$

Pour un atome d'hélium à $T = 300$ K, on a $\tau \approx 10 \mu\text{s}$ pour une distance de l'ordre de 1 cm. On obtient alors $t \approx 10^{25}$ s, alors que l'âge de l'Univers n'est que de $t_0 \approx 4,4 \cdot 10^{17}$ s ! Si on cherche le nombre N de molécules tel que le système passe dans tous les microétats sur un temps t_0 , on trouve que $N \approx 75$!

Dans la pratique, de tels événements sont inobservables pour des systèmes macroscopiques. Un gaz qui envahit un récipient initialement vide ne le quittera jamais spontanément !

11.3.4 Mouvement brownien

Le mouvement brownien⁴ est le mouvement désordonné de petites particules en suspension dans un fluide, sous l'action de leur mombardement incessant par les molécules du fluide (§ 4.2.1). Ceci paraît en contradiction avec le 2^{ème} principe car le fluide qui peut être de température uniforme semble fournir du travail de manière permanente.

Cette contradiction a été levée par Einstein en 1910 à partir des fluctuations du nombre d'états microscopiques accessibles. Cette fluctuation entraîne une fluctuation de l'entropie. Pour un écart à l'état macroscopique le plus probable égal à l'écart-type, on pourrait montrer (voir par exemple [34, page 284]) que la fluctuation d'entropie est de $k_B/2$, ce qui correspond à une fluctuation d'énergie de $k_B T/2$.

11.4 Applications

On donne dans ce paragraphe quelques applications classiques des concepts développés dans ce chapitre.

11.4.1 Cas particulier d'un système de particules discernables à deux états

Le cas particulier d'un système à deux états est d'une telle importance pratique qu'il convient de bien le maîtriser. On note $+E$ et $-E$ les énergies des deux niveaux (avec $E > 0$). La fonction de partition \mathcal{Z} du système vaut alors :

$$\mathcal{Z} = e^{\beta E} + e^{-\beta E} = 2 \operatorname{ch}(\beta E) \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

D'après (11.14), on peut écrire l'énergie interne U sous la forme :

$$U = -\frac{1}{\mathcal{Z}} \frac{\partial \mathcal{Z}}{\partial \beta} = -E \operatorname{th}(\beta E)$$

11.4.2 Détente de Joule - Gay-Lussac

Un exemple "traditionnel" d'application de cette interprétation statistique de l'entropie est la détente de Joule - Gay-Lussac (étudiée dans le cadre de la thermodynamique classique au § 6.4.1). On considère n moles de gaz parfait initialement situées dans un compartiment de volume V , que l'on détend dans un volume total $2V$.

On adopte un modèle à deux états pour chaque molécule du gaz qui sera dans l'état (g) si elle se trouve dans le compartiment de gauche, et dans l'état (d) si elle se trouve dans le compartiment de droite. On suppose de plus que ces deux états sont associés à la même énergie.

Dans l'état initial, on a $N_d = 0$, $\Omega_I = 1$ et $S_I = 0$.

Dans l'état final, on a $N_d = N/2$. Donc le nombre Ω_F de microétats accessibles dans l'état final est le nombre de manières de choisir $N/2$ molécules parmi N :

$$\Omega_F = \frac{N!}{\left(\frac{N}{2}\right)! \left(\frac{N}{2}\right)!} \quad \text{d'où} \quad S_F = k_B \ln(\Omega_F) = k_B \ln(N!) - 2k_B \ln \left[\left(\frac{N}{2}\right)! \right]$$

4. Découvert par **Brown** en 1827.

On peut utiliser la formule de Stirling car on considère un système thermodynamique ayant un grand nombre de particules. On en déduit :

$$S_F = k_B \left[N \ln(N) - N - N \ln\left(\frac{N}{2}\right) + N \right] = N k_B \ln(2) = n R \ln(2)$$

Finalement, on a :

$$\Delta S = S_F - S_I = nR \ln(2)$$

On retrouve bien le résultat connu de l'augmentation d'entropie dans une détente de Joule - Gay-Lussac⁵.

11.4.3 Entropie du gaz parfait

On ne considère dans ce paragraphe que le cas d'un gaz parfait monoatomique constituant un système isolé.

Nombre d'états accessibles

Les molécules du gaz étant sans interaction, le nombre Ω d'états accessibles peut se mettre sous la forme du produit de deux termes fonction respectivement du volume V et de l'énergie interne U :

$$\Omega \propto f(V) \times g(U) \quad (11.20)$$

On en déduit que :

$$S = k_B \ln(\Omega) = k_B \ln[f(V)] + k_B \ln[g(U)] + Cste \quad (11.21)$$

Comme chaque molécule, de volume élémentaire b , peut occuper le volume V , le nombre d'états accessibles pour une molécule est V/b . Pour N molécules, l'expression de la fonction $f(V)$ dans (11.20) est donc :

$$f(V) = Cste \times V^N \quad (11.22)$$

On déduit de (11.21) que :

$$S = n R \ln(V) + k_B \ln[g(U)] + Cste \quad \text{soit} \quad dS = n R \frac{dV}{V} + k_B \frac{d(\ln[g(U)])}{dU} dU$$

En identifiant le coefficient de dU de cette expression avec celui de l'identité fondamentale de la thermodynamique (4.15), on obtient⁶ :

$$\frac{1}{T} = k_B \frac{d(\ln[g(U)])}{dU} \quad \text{soit encore} \quad \frac{d(\ln[g(U)])}{dU} = \frac{1}{k_B T} = \frac{3}{2} \frac{N}{U} \quad \text{car} \quad U = \frac{3}{2} N k_B T$$

soit en intégrant :

$$\ln[g(U)] = \frac{3}{2} N \int \frac{dU}{U} = \frac{3}{2} N \ln(U) + Cste \quad \text{soit encore} \quad g(U) = Cste \times U^{3N/2}$$

En combinant ce résultat avec (11.22), on peut réécrire (11.20) sous la forme :

$$\Omega = K^N V^N U^{3N/2} \quad (11.23)$$

où K est une constante sans dimension relative à une seule particule.

5. Il faut bien remarquer que ce modèle sous-estime les entropies initiales et finales : un véritable microétat doit comprendre la position et le vecteur vitesse de chaque molécule. L'information manquante lorsqu'on ne connaît que l'appartenance à un compartiment est donc énorme. La variation d'entropie ΔS obtenue est exacte, mais les deux valeurs de S_F et S_I sont sous-estimées. Les erreurs se compensent quasi miraculeusement ...

6. En identifiant les coefficients de dV , on obtient $n R/V = p/T$, c'est à dire qu'on retrouve la loi des gaz parfaits.

Entropie d'un gaz parfait monoatomique

En remplaçant l'énergie interne U par $3/2 \times n R T$, on déduit de (11.21) l'entropie du gaz parfait monoatomique :

$$S = n R \left(\frac{3}{2} \ln(T) + \ln(V) + K \right) \quad (11.24)$$

On peut montrer (voir par exemple [34, page 294]) que K se met sous la forme :

$$K = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) - \ln(\mathcal{N}_A) + \frac{5}{2}$$

Entropie de mélange

On considère à nouveau le récipient formé de deux compartiments identiques utilisé au § 4.3.2 pour étudier l'entropie de mélange (figure 4.2). Les deux compartiments contiennent le même nombre de molécules de deux gaz parfaits monoatomiques différents à la même température (par exemple He et Ar). En supprimant la séparation entre les deux compartiments, le volume accessible à toutes les molécules double. Le nombre d'états accessibles est donc multiplié par 2^N pour chaque gaz, donc l'entropie de chaque gaz augmente de $k_B \ln(2^N)$. L'augmentation d'entropie du système ΔS_m du fait du mélange, ou *entropie de mélange*, s'écrit donc :

$$\Delta S_m = 2 N k_B \ln(2) = 2 n R \ln(2) \quad (11.25)$$

On retrouve bien l'expression (4.27) de la variation d'entropie du système.

Paradoxe de Gibbs

L'application de ce résultat au cas de deux gaz identiques donne également une entropie de mélange égale à $2 n R \ln(2)$, alors que la situation physique n'a pas changé. Ce paradoxe est connu sous le nom de *paradoxe de Gibbs*, et est dû à l'hypothèse de discernabilité des molécules. En postulant au contraire l'indiscernabilité des particules, on lève le paradoxe. En effet, dans le cas de particules indiscernables, on ne peut plus appliquer (11.25) et dire que les deux gaz diffusent l'un dans l'autre. Par contre, si ces deux gaz sont constitués d'isotopes différents (par exemple ^{35}Cl et ^{37}Cl), l'entropie de mélange existe et est définie par (11.25) car il y a bien un mélange !

11.4.4 Etude du paramagnétisme

Système de spins à deux niveaux

On considère un ensemble de spins $1/2$ sans interaction entre eux, pouvant être par exemple des spins électroniques portés par des atomes dans un réseau cristallin. En l'absence de champ magnétique appliqué, les moments magnétiques $\vec{\mu}_i$ sont orientés de manière aléatoire et l'aimantation \vec{M} du milieu dans un volume $\Delta\tau$ est nulle :

$$\vec{M} = \frac{1}{\Delta\tau} \left(\sum_i \vec{\mu}_i \right) = \vec{0}$$

On place l'échantillon dans un champ magnétique externe \vec{B}_0 uniforme sur tout le volume de l'échantillon en supposant que \vec{B}_0 est le seul champ agissant sur chaque moment. On montre que

l'énergie potentielle d'interaction entre un moment $\vec{\mu}$ et le champ \vec{B}_0 est donnée par :

$$\mathcal{E}_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$$

Chaque moment a donc tendance à s'aligner dans la direction du champ pour minimiser \mathcal{E}_m . La mécanique quantique montre que pour un ensemble de spins 1/2, la projection μ_z du moment magnétique $\vec{\mu}$ selon l'axe du champ $\vec{B}_0 = B_0 \vec{e}_z$ est quantifiée et que les énergies des deux niveaux de chaque spin sont :

$$\begin{cases} \epsilon_{(+)} = -\mu B_0 & \text{pour } \mu_z = +\mu \\ \epsilon_{(-)} = +\mu B_0 & \text{pour } \mu_z = -\mu \end{cases}$$

en posant $\mu = g \mu_B / 2$ (où g est un nombre sans dimension appelé *facteur de Landé* caractéristique de l'état atomique et $\mu_B = e\hbar/2m_e$ est l'unité naturelle de moment magnétique appelée *magnéton de Bohr*). Dans le champ \vec{B}_0 , des états de μ_z différents ont donc des énergies différentes et ne sont plus équiprobables d'après le § 11.2. Une aimantation non nulle, fonction de la température et dirigée dans le sens de \vec{B}_0 , apparaît dans le milieu : c'est le *paramagnétisme*.

Etude statistique : équation d'état

On note $n_{(+)}$ et $n_{(-)}$ les densités volumiques de spins dans l'état $\mu_z = +\mu$ et $\mu_z = -\mu$ respectivement, et $n = n_{(+)} + n_{(-)}$ la densité volumique totale de spins. A l'équilibre thermique, les probabilités d'occupation $P_{(+)}$ et $P_{(-)}$ des niveaux sont proportionnelles aux facteurs de Boltzmann, soit :

$$P_{(+)} = \frac{n_{(+)}}{n} = A e^{-\frac{\epsilon_{(+)}}{k_B T}} \quad \text{et} \quad P_{(-)} = \frac{n_{(-)}}{n} = A e^{-\frac{\epsilon_{(-)}}{k_B T}}$$

où la constante A est déterminée par la condition de normalisation $P_{(+)} + P_{(-)} = 1$, soit :

$$A = \frac{1}{e^{-\frac{\epsilon_{(+)}}{k_B T}} + e^{-\frac{\epsilon_{(-)}}{k_B T}}} \tag{11.26}$$

En introduisant la variable sans dimension $x = \frac{\mu B_0}{k_B T}$, l'aimantation s'écrit finalement :

$$M = M_z = n_{(+)} \mu - n_{(-)} \mu = n \mu \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = n \mu \operatorname{th}(x) \tag{11.27}$$

La variation de M en fonction de B_0/T est représentée sur la figure 11.2. On y distingue en particulier deux zones :

1. A très basse température ou pour des champs élevés ($x \rightarrow \infty$), tous les moments magnétiques s'orientent dans la direction du champ. On a alors $\operatorname{th}(x) \approx 1$. L'aimantation tend donc vers une valeur limite M_S appelée *aimantation à saturation* définie par :

$$M_S = n \mu \tag{11.28}$$

D'après (11.27), on peut écrire l'aimantation M sous la forme :

$$M = M_S \operatorname{th}\left(\frac{\mu B_0}{k_B T}\right) \tag{11.29}$$

Cette équation d'état relie à l'équilibre l'aimantation M aux variables externes B_0 et T . On remarque que la saturation est quasiment atteinte pour $x \approx 3$.

2. A température ambiante et pour des champs B_0 relativement faibles, $x \ll 1$ et $\text{th}(x) \approx x$. On déduit de (11.29) que :

$$M \approx M_S \frac{\mu B_0}{k_B T} \quad (11.30)$$

qui montre que dans cette région, l'aimantation est proportionnelle au champ appliqué. On peut définir la *susceptibilité magnétique* χ_m par :

$$\chi_m = \mu_0 \frac{M}{B_0} \quad (11.31)$$

où μ_0 représente la *perméabilité du vide* ($\mu_0 = 4\pi 10^{-7}$ H/m). La susceptibilité χ_m est un nombre sans dimension qui, pour $\mu B_0 \ll k_B T$ s'écrit :

$$\chi_m = \frac{\mu_0 n \mu^2}{k_B T} \quad (11.32)$$

La relation (11.32) est connue sous le nom de *loi de Curie*.

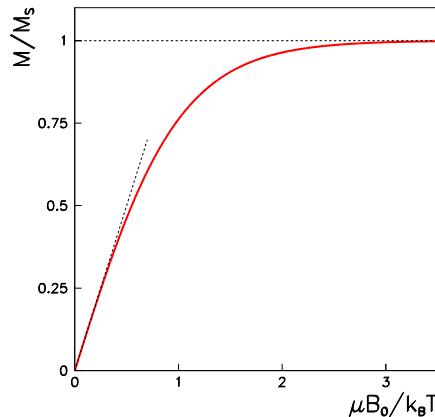


FIGURE 11.2 – Variation de l'aimantation en fonction du rapport B_0/T pour un matériau paramagnétique

Etude thermodynamique

L'énergie potentielle volumique d'interaction du système de spins avec le champ appliqué est :

$$E_p = \frac{-1}{\Delta\tau} \sum_i (\vec{\mu}_i \cdot \vec{B}_0) = -\vec{M} \cdot \vec{B}_0 = -M B_0$$

Ce cas est analogue à celui d'un système thermodynamique dans un champ de pesanteur à qui, dans le bilan du 1^{er} principe, on ajoute à l'énergie interne l'énergie potentielle d'interaction avec le champ de gravitation. On note ici U_0 l'énergie interne de l'échantillon et U son énergie totale. On a :

$$U = U_0 + E_p = U_0 - M B_0$$

Pour écrire l'identité thermodynamique avec les variables T et B_0 (dont on supposera qu'elles sont les seules à intervenir), on détermine le travail élémentaire réversible nécessaire pour faire passer

l'échantillon d'une région de champ \vec{B}_0 à une région de champ $\vec{B}_0 + d\vec{B}_0$. La force volumique d'origine magnétique interne au système est :

$$\vec{F} = \vec{\nabla}(\vec{M} \cdot \vec{B}_0) = \vec{M} \cdot \left(\frac{\partial B_0}{\partial x} \vec{e}_x \right) + \vec{M} \cdot \left(\frac{\partial B_0}{\partial y} \vec{e}_y \right) + \vec{M} \cdot \left(\frac{\partial B_0}{\partial z} \vec{e}_z \right)$$

On en déduit qu'au cours d'un déplacement quasi statique faisant passer l'échantillon d'une région de champ \vec{B}_0 à une région de champ $\vec{B}_0 + d\vec{B}_0$, l'opérateur doit exercer une force $-\vec{F}$ dont le travail élémentaire⁷ est donné par :

$$\delta W = -\vec{F} \cdot d\vec{r} = -\vec{M} \cdot d\vec{B}_0 = -M dB_0$$

En écrivant de plus que pour une transformation réversible, $\delta Q = T dS$, l'identité thermodynamique s'écrit alors :

$$dU = \delta Q + \delta W = T dS - M dB_0 \quad (11.33)$$

En prenant comme variables indépendantes T et M , on peut écrire le transfert thermique réversif δQ_{rev} sous la forme :

$$\delta Q_{rev} = T dS = C_0 dT + \ell dM \quad (11.34)$$

Un raisonnement analogue à celui utilisé au § 5.4.2 permet d'écrire la 1^{ère} relation de Clapeyron sous la forme⁸ :

$$\ell = -T \left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_M$$

Or M ne dépendant que de B_0/T d'après (11.29), M constant signifie que B_0/T est constant. On peut donc poser $\alpha = B_0/T$ et écrire :

$$\left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_M = \left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_{B_0/T} = \left(\frac{\partial(\alpha T)}{\partial T} \right)_\alpha = \alpha = \frac{B_0}{T}$$

d'où on déduit :

$$\ell = -B_0 \quad (11.35)$$

En poursuivant le raisonnement de manière analogue à celui utilisé au § 5.4.2, on montre que⁹ :

$$C_0 = C_0(T) \quad (11.36)$$

7. Il s'agit en fait du travail élémentaire volumique. Pour simplifier, on omettra l'adjectif volumique pour toutes les énergies U , U_0 , δW , δQ , ..., mais il faudrait pour être correct les multiplier par le volume de l'échantillon. De même, les capacités thermiques et les entropies de la fin du paragraphe sont des capacités et des entropies volumiques.

8. On écrit que :

$$d(U - TS + MB_0) = -SdT + B_0dM \quad \text{d'où} \quad -\left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T = \left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_M$$

On construit ainsi une 4^{ème} relation de Maxwell. De :

$$dS = \frac{C_0}{T} dT + \frac{\ell}{T} dM \quad \text{on tire finalement} \quad \frac{\ell}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_T = -\left(\frac{\partial B_0}{\partial T} \right)_M$$

d'où la relation cherchée.

9. On écrit que dS est une différentielle totale :

$$dS = \frac{C_0}{T} dT + \frac{\ell}{T} dM \quad \text{soit} \quad \frac{\partial}{\partial M} \left(\frac{C_0}{T} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\ell}{T} \right)_M$$

et on en déduit :

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial C_0}{\partial M} \right)_T = -\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{B_0}{T} \right)_M = 0 \quad \text{soit encore} \quad C_0 \equiv C_0(T)$$

Finalement, à l'aide de (11.34), (11.35) et (11.36), on peut écrire l'identité thermodynamique (11.33) sous la forme :

$$dU = [C_0(T) dT - B_0 dM] - M dB_0 \quad (11.37)$$

Cette expression présente trois termes dont l'interprétation est la suivante :

- l'énergie interne $dU_0 = dU + d(MB_0) = C_0(T) dT$ ne dépend que de la température (le milieu magnétique est dit *parfait*)
- le travail $-M dB_0$ est associé à la modification des niveaux d'énergie du système de spins due à la variation de B_0
- le transfert thermique $-B_0 dM$ est associé à la modification du degré d'occupation des niveaux d'énergie

Capacité thermique à champ constant

La *capacité thermique à champ constant* C_0 est définie par :

$$C_{B_0} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{B_0} \quad \text{soit ici} \quad C_{B_0} = C_0(T) - B_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{B_0} \quad (11.38)$$

Avec (11.29) et la variable sans dimension $x = \frac{\mu B_0}{k_B T}$ introduite précédemment, le terme supplémentaire ΔC dans la capacité thermique dû au magnétisme des spins, appelé *anomalie magnétique*, s'écrit :

$$\Delta C = C_{B_0} - C_0(T) = n k_B \frac{x^2}{\text{ch}^2(x)}$$

La variation de ΔC est représentée sur la figure 11.3 en fonction de $1/x$ qui est proportionnel à la température T pour B_0 fixé. Le maximum est voisin de $0,44 n k_B$ et s'obtient pour $1/x \approx 0,83$. Dans la pratique, ceci correspond à des températures très basses pour lesquelles la capacité thermique C_0 due aux excitations thermiques du réseau cristallin est pratiquement nulle. On n'observe alors que l'effet magnétique.

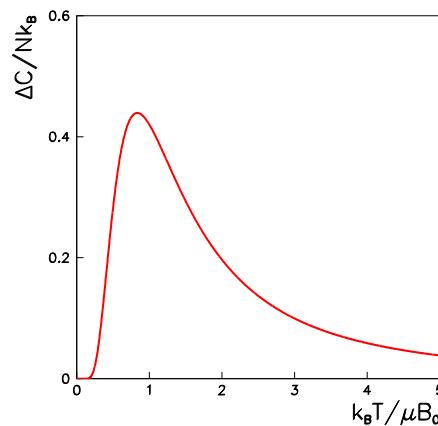


FIGURE 11.3 – Variation de l'anomalie magnétique volumique ΔC en fonction de T/B_0

Entropie

On ne considère que l'entropie due à l'effet magnétique, ce qui revient à prendre $C_0 = 0$ dans (11.34). On a alors pour l'entropie volumique :

$$dS = -\frac{B_0}{T} dM = -n k_B x d(\tanh(x))$$

En intégrant par parties, on obtient :

$$S = n k_B [\ln(\cosh(x)) - x \tanh(x) + C]$$

où la constante C est déterminée à l'aide du 3^{ème} principe (voir chapitre 12). Pour $T \rightarrow 0$, on a $x \rightarrow \infty$ et on doit avoir $S \rightarrow 0$. On en déduit après calcul que $C = \ln(2)$ d'où :

$$S = N k_B [\ln(\cosh(x)) - x \tanh(x) + \ln(2)]$$

La variation de l'entropie S en fonction de T est donnée sur la figure 11.4. L'entropie tendra vers sa valeur maximale lorsque le champ sera faible ou que la température sera élevée, ces deux situations correspondant à des situations de désordre maximum. Au contraire, pour des faibles températures ou des champs élevés, les spins seront pratiquement tous orientés selon la direction donnée par \vec{B}_0 , et l'entropie sera minimale, le désordre étant minimum.

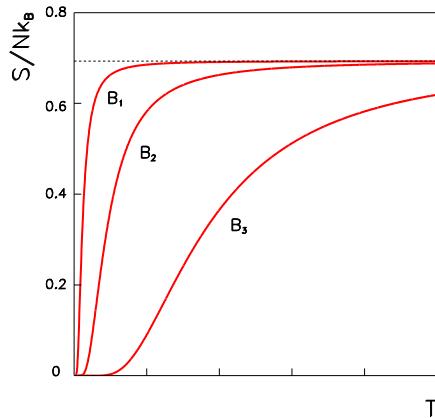


FIGURE 11.4 – Variation de l'entropie S en fonction de la température T pour plusieurs valeurs du champ magnétique $B_1 < B_2 < B_3$

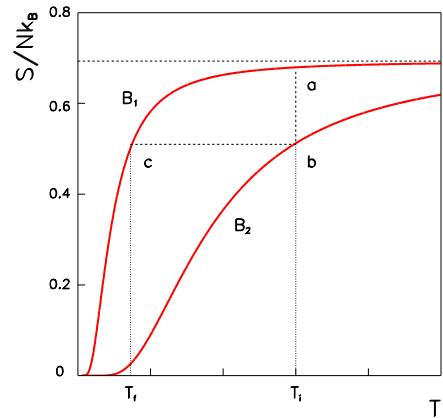


FIGURE 11.5 – Principe d'une désaimantation adiabatique

Désaimantation adiabatique

C'est une méthode très utilisée pour atteindre les très basses températures. On considère un échantillon paramagnétique initialement en contact avec un thermostat à la température $T_i \approx 1$ K dans un champ magnétique B_1 faible (c'est l'état (a) de la figure 11.5). Le corps à refroidir est soit l'échantillon paramagnétique, soit un autre échantillon en contact thermique avec un matériau paramagnétique qui sera lui-même refroidit par désaimantation adiabatique.

Le principe de la désaimantation adiabatique consiste tout d'abord à aimanter l'échantillon paramagnétique en lui appliquant un champ magnétique élevé B_2 au cours d'une transformation isotherme

qui voit un transfert thermique de l'échantillon vers le thermostat. L'échantillon se trouve alors dans l'état (b) de la figure 11.5. On isole ensuite thermiquement l'échantillon et on réduit le champ jusqu'à sa valeur initiale B_1 au cours d'une transformation suffisamment lente pour être réversible : cette transformation s'effectue donc à entropie constante. L'échantillon est alors amené dans l'état (c) de la figure 11.5.

La transition $b \rightarrow c$ est isentropique donc $S(b) = S(c)$. Comme l'entropie ne dépend que du rapport B/T par l'intermédiaire de la variable x , on a :

$$\frac{B_2}{T_i} = \frac{B_1}{T_f} \quad \text{soit} \quad T_f = T_i \frac{B_1}{B_2}$$

Pour atteindre les températures les plus basses, il faut partir du champ B_1 le plus faible possible. On peut néanmoins simplement utiliser le champ résiduel (de l'ordre de 10^{-2} T) dû aux dipôles magnétiques eux-mêmes. En prenant $B_1/B_2 \approx 1/100$, on obtient facilement $T_f \approx 10$ mK pour $T_i \approx 1$ K.

Pour atteindre des températures plus faibles, il faut appliquer la désaimantation adiabatique à des spins nucléaires (*désaimantation isentropique nucléaire*), de moments magnétiques environ 1000 fois plus faibles que les spins des électrons. On a ainsi pu obtenir des refroidissement jusqu'à quelques dizaines de nano-Kelvin (ces températures ne concernent que les noyaux et non les électrons ou le réseau du cristal qui restent à des températures de l'ordre d'une dizaine de micro-Kelvin).

11.4.5 Etude du ferromagnétisme

Modèle du champ moyen

Tous les corps ferromagnétiques (fer, nickel, cobalt, gadolinium) sont des solides cristallisés dont le magnétisme est dû aux spins non appariés de la couche électronique interne incomplète 3d.

Weiss a introduit en 1907 la notion de *champ moléculaire* : c'est un champ magnétique fictif interne au matériau, proportionnel à l'aimantation \vec{M} . En 1928, Heisenberg a proposé le modèle d'un couplage entre spins voisins à l'aide des fonctions d'onde électronique. Ce processus conduit à des énergie de couplage de 0,1 eV par paire, qui est l'ordre de grandeur nécessaire pour interpréter le ferromagnétisme. La spécificité de cette théorie est qu'elle représente une interaction à très courte portée (entre spins voisins) conduisant de proche en proche à un ordre à grande distance.

On pourrait montrer que le champ moyen agissant sur chaque spin peut s'écrire dans le cadre de cette théorie :

$$B = \mu_0 \frac{\lambda}{n} M \tag{11.39}$$

où λ est une constante et n le nombre de spins par unité de volume de l'échantillon.

Température de Curie

On peut reprendre l'étude faite au § 11.4.4 sur le paramagnétisme en remplaçant le champ externe B_0 par le champ moyen de Weiss donné par (11.39), c'est à dire qu'on se place sans champ externe appliqué. La relation (11.29) s'écrit alors :

$$M = M_S \operatorname{th} \left(\frac{\mu}{k_B T} \times \mu_0 \frac{\lambda}{n} M \right) = M_S \operatorname{th} \left(\frac{\mu_0 \mu^2 \lambda}{k_B T} \times \frac{M}{M_S} \right) \tag{11.40}$$

car d'après (11.29) $M_S = n \mu$. Une résolution graphique de cette équation permet de déterminer M en fonction de T . La valeur de l'aimantation est donnée par les points d'intersection de la droite

$y = x$ et de la fonction :

$$y = \operatorname{th}\left(\frac{\mu_0 \mu^2 \lambda}{k_B T} x\right)$$

où $x = M/M_S$.

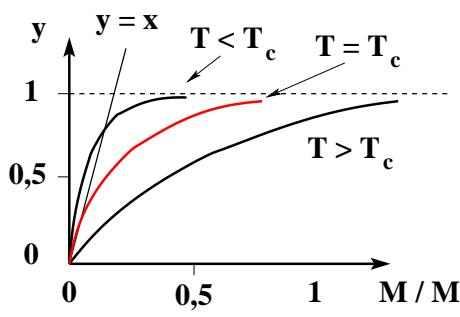


FIGURE 11.6 – Détermination graphique de la température de Curie T_c

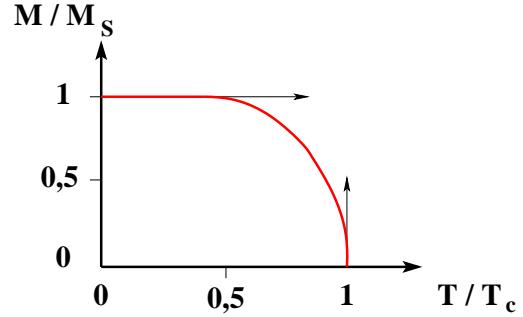


FIGURE 11.7 – Variation de l'aimantation d'un système ferromagnétique en fonction de la température réduite

On voit sur la figure 11.6 qu'il existe une solution, en plus de la solution $M = 0$, si la pente à l'origine de $y(x)$ est supérieure à celle de la droite, c'est à dire si :

$$\frac{\mu_0 \mu^2 \lambda}{k_B T} > 1$$

On met donc en évidence une température particulière T_c dite *température de Curie* donnée par :

$$T_c = \frac{\mu_0 \mu^2 \lambda}{k_B} \quad (11.41)$$

Cette température traduit l'existence de deux domaines différents pour lesquels on a :

- si $T > T_c$, il n'existe pas d'autre solution que $M = 0$
- si $T < T_c$, il existe une autre solution que $M = 0$. C'est la solution de l'équation :

$$\frac{M}{M_S} = \operatorname{th}\left(\frac{T_c}{T} \frac{M}{M_S}\right) \quad (11.42)$$

Il apparaît alors dans le milieu une aimantation spontanée, dont la valeur dépend de la température. La variation de cette aimantation avec la température est donnée sur la figure 11.7. Un développement limité de (11.42) donne au voisinage de T_c :

$$\frac{M}{M_S} \approx \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)} \quad (11.43)$$

La dépendance de M/M_S en fonction de T/T_c donnée par (11.42) est bien vérifiée expérimentalement (Fe, Co, Ni) sauf au voisinage de T_c où (11.43) n'est pas vérifiée. On observe plutôt une dépendance en $(T_c - T)^\alpha$ avec $\alpha < 1/2$. Ce désaccord est dû à l'hypothèse d'un champ moyen identique pour tous les moments. Aux abords de la transition où l'aimantation est faible, les fluctuations spatiales de l'orientation des moments magnétiques et leurs corrélations doivent être prises en compte.

Etude thermodynamique

On peut associer une énergie interne à cette aimantation spontanée. En se concentrant comme précédemment sur l'effet magnétique (donc en prenant $C_0 = 0$), cette énergie interne vaut simplement $-1/2 \times B M$ où B représente le champ de Weiss (le facteur 1/2 vient de la nécessité de ne pas compter deux fois les interactions de chaque moment). On a finalement¹⁰ :

$$U(T) = -\frac{1}{2} B M = -\frac{1}{2} \frac{\mu_0 \lambda}{n} M^2 = -\frac{1}{2} n k_B T_c \left(\frac{M}{M_S} \right)^2 \quad (11.44)$$

d'après (11.41). La dépendance de U avec la température vient de l'aimantation M . On peut définir une capacité thermique C donnée par :

$$C = \frac{dU}{dT} = -\frac{n k_B}{2} \frac{d(M/M_S)^2}{d(T/T_c)}$$

L'entropie associée S peut être calculée en utilisant :

$$S = \int_0^T \frac{C(T)}{T} dT$$

Après calculs, on obtient :

$$S = n k_B \left[\ln(2) - \frac{1}{2} \ln \left(1 - \frac{M^2}{M_S^2} \right) - y \operatorname{Argth} \left(\frac{M}{M_S} \right) \right] \quad (11.45)$$

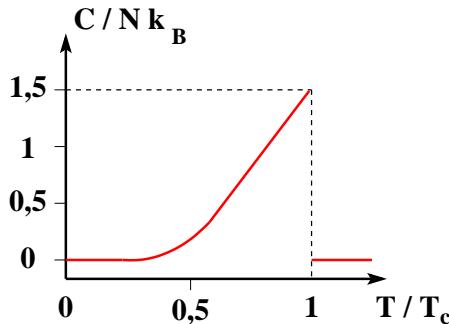


FIGURE 11.8 – Variation de la capacité thermique d'un système ferromagnétique en fonction de la température réduite

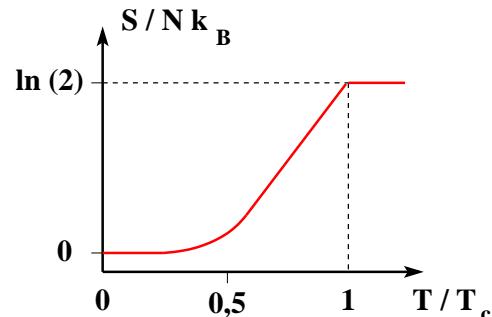


FIGURE 11.9 – Variation de l'entropie d'un système ferromagnétique en fonction de la température réduite

La figure 11.8 donne l'allure de C en fonction de la température réduite. Une discontinuité apparaît à $T = T_c$. On peut noter sur la figure 11.9 la continuité de S alors que sa dérivée C est discontinue. Ceci a été interprété au § 7.4 comme une transition de phase du second ordre.

Application de la théorie de Landau (*)

On peut appliquer la théorie de Landau des transitions de phases (§ 7.6) à la transition ferromagnétique - paramagnétique. A pression et température fixées, le paramètre relevant est l'aimantation M qui caractérise la manière dont les moments magnétiques sont alignés. On considère donc la fonction¹¹ :

$$F(T, M) = U(M) - T S(M)$$

10. Comme précédemment, les énergies, les capacités thermiques et les entropies sont volumiques.

11. La théorie de Landau développée au § 7.6 avec l'enthalpie libre est applicable à toute fonction thermodynamique qui présente un minimum à la transition. Dans le cas étudié ici, on utilisera l'énergie libre car la pression ne joue aucun rôle.

puisque d'après (11.44) et (11.45) U et S ne dépendent que de M . En choisissant $\eta = M/M_S$ comme paramètre d'ordre, on peut développer $U(\eta)$ et $S(\eta)$ au voisinage de $T = T_c$. On obtient :

$$U(\eta) \approx -\frac{1}{2} n k_B T_c \eta^2 \quad \text{et} \quad S(\eta) \approx n k_B \left(\ln 2 - \frac{\eta^2}{2} - \frac{\eta^4}{12} \right)$$

soit en se limitant à l'ordre 4 en η :

$$F(T, \eta) - F(T, 0) \approx n k_B \left[\frac{1}{2} (T - T_c) \eta^2 + T \frac{\eta^4}{12} \right]$$

Cette expression est identique à (7.27).

Pour $T < T_c$, la condition de stabilité de l'équilibre sur $F(T, \eta)$ (c'est à dire que $F(T, \eta)$ doit être minimale en fonction de η) conduit à :

$$\eta = \frac{M}{M_S} = \sqrt{3 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)}$$

qui est en parfait accord avec (11.43).

11.4.6 Systèmes à températures négatives

Purcell et Pound ont montré en 1950 qu'il était possible d'avoir des températures négatives sur l'échelle des degrés Kelvin. Les températures thermodynamiques négatives s'obtiennent en fournissant au système une énergie supérieure à celle qui correspond à la température infinie. Pour la plupart des corps, il est impossible de le faire car aux températures infiniment élevées leur énergie interne prend des valeurs infiniment grandes. Mais dans certains systèmes, l'énergie interne s'approche asymptotiquement d'une valeur finie pour $T \rightarrow \infty$. On peut alors leur fournir une énergie supérieure à celle correspondant à la température infinie.

On peut représenter l'axe des température comme une projection sur un cercle (figure 11.10). En parcourant la circonférence dans le sens trigonométrique, on obtient tout l'axe numérique. On voit ainsi que le domaine des températures négatives ne se situe pas "en dessous de 0 K", mais "au dessus de la température infinie". On utilise cette représentation pour illustrer le fait que les températures négatives sont plus élevées que les températures positives. En suivant l'échelle des températures dans le sens croissant, on a successivement les températures suivantes :

$$+0 \text{ K} \dots +1000 \text{ K} \dots \pm \infty \dots -1000 \text{ K} \dots -0 \text{ K}$$

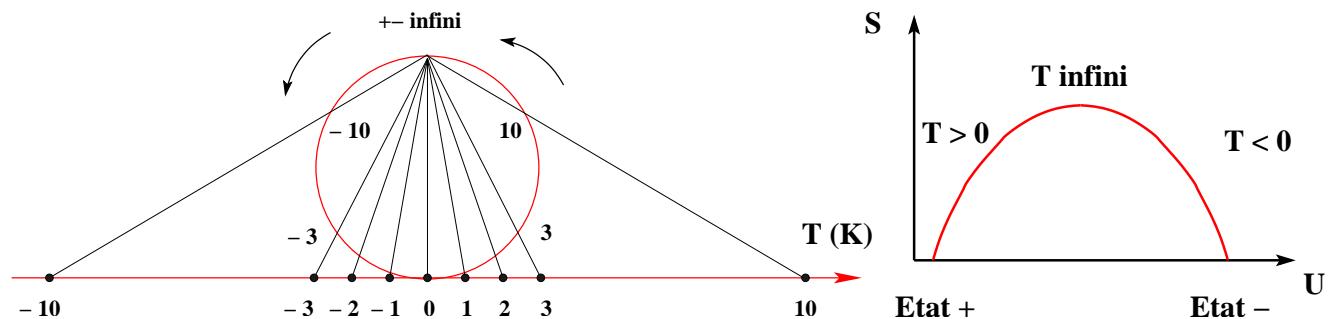


FIGURE 11.10 – L'axe des températures peut être projeté sur un cercle, en faisant correspondre la température infinie au point le plus haut

FIGURE 11.11 – Variation de l'entropie en fonction de l'énergie interne

On considère par exemple un cristal paramagnétique parfait, modélisé par un ensemble de spins $1/2$ fixés aux noeuds d'un réseau cristallin, constitué de N particules pouvant occuper les niveaux

d'énergie $+E$ et $-E$ ($E > 0$). Les populations N_+ et N_- des deux niveaux sont respectivement :

$$N_+ = \frac{N e^{-\beta E}}{e^{-\beta E} + e^{\beta E}} \quad \text{et} \quad N_- = \frac{N e^{\beta E}}{e^{-\beta E} + e^{\beta E}} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

L'énergie du système est alors :

$$U = (N_+ - N_-) E = -N \operatorname{th}(\beta E)$$

Par ailleurs, l'entropie du système s'écrit d'après (4.16) :

$$S = \int \frac{dU}{T} \quad \text{soit} \quad \frac{S}{k_B} = \int \beta \frac{\partial U}{\partial \beta} d\beta = -N \int \beta E \frac{E}{\operatorname{ch}^2(\beta E)} d\beta = -N \int \frac{x}{\operatorname{ch}^2(x)} dx$$

en posant $x = \beta E$. En intégrant par parties, on obtient :

$$S = -N k_B [\ln(\operatorname{ch}(x)) - x \operatorname{th}(x)] + S_0$$

On peut donc écrire comme au § 11.4.4 :

$$\begin{cases} \epsilon_{(+)} = -\mu B & \text{pour } \mu_z = +\mu \\ \epsilon_{(-)} = +\mu B & \text{pour } \mu_z = -\mu \end{cases}$$

pour chacun des deux états d'énergie de chaque spin. L'énergie totale du système est alors :

$$U = (N_{(+)} - N_{(-)}) \mu B$$

Une température négative implique que la pente de l'entropie en fonction de l'énergie interne U est négative (figure 11.11).

On peut montrer que la température du système est donnée par :

$$\frac{1}{T} = \frac{k_B}{2\mu B} \ln \left(\frac{N - \frac{U}{\mu B}}{N + \frac{U}{\mu B}} \right)$$

Les figures 11.12 et 11.13 représentent les variations de la température en fonction de l'énergie totale du système. La température est négative lorsque l'énergie est positive, ce qui correspond au cas où $N_{(+)} / N_{(-)} < 1$, c'est à dire à une inversion de population.

Le résultat établi dans le cas particulier du cristal paramagnétique parfait est généralisable aux systèmes isolés ayant un nombre fini de microétats possibles, l'énergie totale de ces systèmes étant alors bornée supérieurement et inférieurement¹². Ces conditions sont en particulier réalisées dans les systèmes de spins nucléaires de certains cristaux pour lesquels les temps de relaxation des interactions spins - réseau sont de plusieurs minutes alors que ceux des interactions spins - spins ne sont que des fractions de secondes.

12. Ceci suppose de pouvoir ne pas tenir compte de l'énergie cinétique car celle-ci n'est jamais bornée.

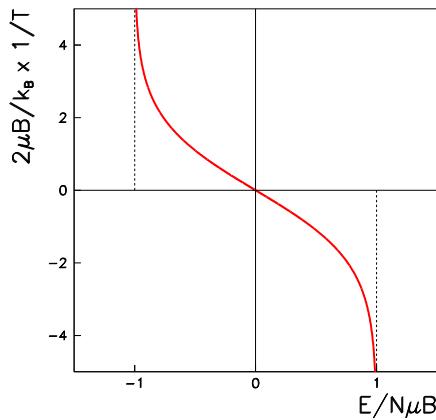


FIGURE 11.12 – Variation de $1/T$ en fonction de l'énergie totale du système

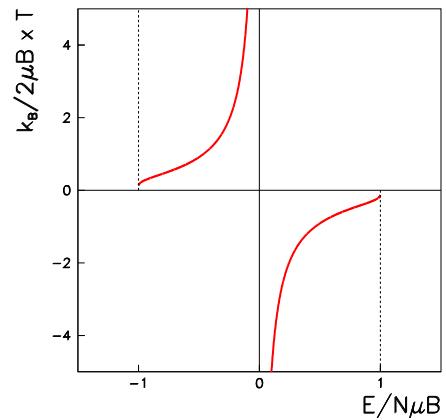


FIGURE 11.13 – Variation de T en fonction de l'énergie totale du système

Exercice 11.3 : Transfert d'énergie avec un système à température négative

On met en contact deux systèmes Σ_1 et Σ_2 aux températures respectives $T_1 < 0$ et $T_2 > 0$. On suppose que le système $\Sigma_1 \oplus \Sigma_2$ est un système isolé.

1. Ecrire les bilans énergétique et entropique
2. Dans quel sens s'effectue le transfert d'énergie ?

Chapitre 12

Le troisième principe de la thermodynamique et la physique des basses températures

Sommaire

12.1 Le 3 ^{ème} principe	255
12.2 Propriétés des corps purs sous une seule phase à 0 K (*)	256
12.3 Equilibre entre deux phases à 0 K (*)	257
12.4 Impossibilité d'atteindre 0 K	258
12.5 Transition supraconductrice (*)	259

Ce chapitre présente succinctement le 3^{ème} principe de la thermodynamique, et ses conséquences sur les propriétés des corps purs vers zéro degré. Le dernier paragraphe donne quelques propriétés de la transition supraconductrice.

12.1 Le 3^{ème} principe

La formulation du 2^{ème} principe donnée au chapitre 4 ne permet d'atteindre que des différences d'entropie ΔS . Historiquement, ceci a conduit¹ au *principe de Nernst-Planck* ou *3^{ème} principe de la thermodynamique* introduit par **Nernst** en 1906 et précisé par **Planck** en 1911 (avant l'introduction de la thermodynamique statistique). On le formule généralement de la manière suivante :

1. On peut a priori écrire l'entropie d'un système sous la forme $S = S_0 + \Delta S$ où S_0 est une fonction des variables du système à la température nulle et ΔS est la différence d'entropie entre l'état de température T et l'état de température nulle. Comme l'énergie interne s'écrit également $U = U_0 + \Delta U$ (§ 3.2.4), on peut mettre l'énergie libre sous la forme :

$$F = U - TS = F_0 + \Delta F \quad \text{avec} \quad F_0 = U_0 - TS_0 \quad \text{et} \quad \Delta F = \Delta U - T\Delta S$$

La différence d'énergie libre $F_2 - F_1$ entre deux états de température T_1 et T_2 a donc pour expression :

$$F_2 - F_1 = (\Delta F_2 - \Delta F_1) - (T_2 - T_1)S_0$$

et dépend de la valeur de $T_2 - T_1$ si $S_0 \neq 0$. Ceci semblant incompatible avec les mesures expérimentales, Nernst a suggéré de régler le problème en posant $S_0 \equiv 0$.

Lorsque la température d'un corps tend vers zéro, son entropie tend vers une valeur limite qui est indépendante des autres paramètres régissant l'état du système. Pour un système en équilibre stable (par exemple un solide cristallisé), on attribue par convention à cette limite la valeur zéro

Plus précisément, seule la différence d'entropie entre deux états thermodynamiques d'un même système doit s'annuler à température nulle. Or la valeur de l'entropie à $T = 0$ ne peut être que très faible. Ceci est dû au fait que le nombre de microétats dans lequel le système peut se trouver est nécessairement extrêmement faible. Si ce nombre est unique, l'entropie est alors rigoureusement nulle. Si ce n'est pas le cas, c'est à dire si le niveau fondamental est *dégénéré*, l'approximation consistant à prendre l'entropie nulle à $T = 0$ n'entraîne de toute façon aucune erreur significative.

Le 3^{ème} principe s'interprète facilement à l'aide du facteur de Boltzmann introduit au § 11.2 dans le cas où le niveau fondamental ne possède qu'un seul microétat, c'est à dire lorsqu'il est *non dégénéré*. On note N_q le nombre de molécules dans l'état d'énergie ϵ_q pour un système en équilibre thermodynamique à la température T . On a :

$$N_q = A e^{-\frac{\epsilon_q}{k_B T}}$$

La condition de normalisation $N = \sum N_q$ permet d'exprimer la constante A dont on déduit l'expression du nombre N_1 de molécules dans le niveau fondamental :

$$N_1 = N \frac{e^{-\left(\frac{\epsilon_1}{k_B T}\right)}}{\sum e^{-\left(\frac{\epsilon_q}{k_B T}\right)}} = \frac{N}{\sum e^{\left(\frac{(\epsilon_1 - \epsilon_q)}{k_B T}\right)}}$$

Lorsque la température T tend vers 0, tous les termes au dénominateur tendent vers 0 sauf le premier qui tend vers 1, c'est à dire que toutes les molécules sont dans l'état fondamental. Il n'y a qu'un seul microétat accessible donc $\Omega = 1$ et $S = 0$.

12.2 Propriétés des corps purs sous une seule phase à 0 K (*)

12.2.1 Effondrement des capacités thermiques

D'après (5.41), on a :

$$(dS)_V = C_V \frac{dT}{T} \quad \text{et} \quad (dS)_p = C_p \frac{dT}{T}$$

soit en intégrant entre 0 et T et en utilisant le 3^{ème} principe :

$$S_V(T) = \int_0^T C_V \frac{d\theta}{\theta} \quad \text{et} \quad S_p(T) = \int_0^T C_p \frac{d\theta}{\theta}$$

Comme les membres de gauche sont finis, il faut que C_V et C_p tendent vers zéro quand T tend vers 0 K plus vite que T . C'est bien ce que l'expérience indique (figure 12.3). Cet effondrement est en fait différent pour les métaux ($C_V^{(m)} = aT^3 + bT$) et pour les corps non métalliques ($C_V^{(nm)} = aT^3$). On en déduit les variations correspondantes de $(\Delta S)_V$ entre 0 et T :

$$\Delta S_V^{(m)} = \frac{a}{3}T^3 + bT \quad \text{et} \quad \Delta S_V^{(nm)} = \frac{a}{3}T^3$$

Les figures 12.1 et 12.2 représentent respectivement les variations de c_p au voisinage de $T = 0$ pour deux métaux et pour un diélectrique non métallique.

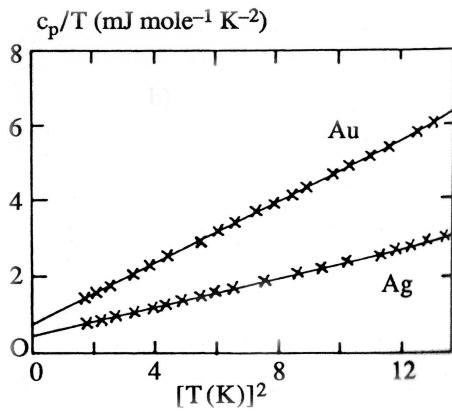


FIGURE 12.1 – Variations expérimentales de c_p/T pour l'or et l'argent (d'après [14, page 185])

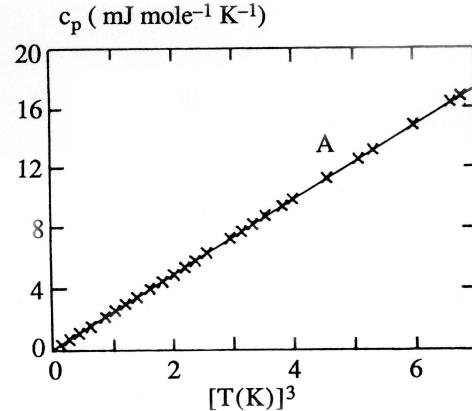


FIGURE 12.2 – Variation expérimentale de c_p pour l'argon (d'après [14, page 185])

12.2.2 Effondrement des coefficients thermoélastiques

A l'aide des relations de Maxwell (5.76) et (5.75), on peut exprimer les coefficients thermoélastiques α et β sous la forme :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \quad \text{et} \quad \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (12.1)$$

D'après le 3^{ème} principe, l'entropie d'un corps devient indépendante des autres variables lorsque la température T tend vers zéro. On en déduit que :

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0 \quad \text{et} \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (12.2)$$

Les coefficients α et β tendent donc vers zéro quand T tend vers zéro². Cette conséquence du 3^{ème} principe est bien vérifiée expérimentalement (figure 12.4).

D'après la relation de Mayer (5.53), $C_p - C_V$ doit tendre vers zéro (car V et χ_T ont des valeurs finies au zéro absolu). Ainsi, la figure 12.3 montre que les courbes $C_p(T)$ et $C_V(T)$ sont confondues pour le cuivre au dessous de $T = 150$ K.

12.2.3 Calcul de l'entropie absolue d'un corps pur

Le 3^{ème} principe permet d'attribuer à toute substance une entropie absolue, à une température donnée. Pour cela, on effectue par la pensée une succession de transformations qui amènent le corps pur du zéro absolu à l'état final, en incluant si nécessaire des transitions de phase. Par exemple, pour une mole d'eau à $T_0 = 25$ °C à la pression atmosphérique, on écrirait l'entropie molaire s sous la forme :

$$s(T_0) = \int_0^{T_f} c_p^{\text{liquide}} \frac{dT}{T} + \frac{h_{S \rightarrow L}}{T_f} + \int_{T_f}^{T_0} c_p^{\text{solide}} \frac{dT}{T}$$

où $T_f = 273,15$ K est la température de fusion de la glace. On obtient après calcul $s(T_0) = 69,9$ J/mK/mol.

12.3 Equilibre entre deux phases à 0 K (*)

Certaines courbes d'équilibre se prolongent continûment jusqu'aux très basses températures. On peut citer par exemple les deux phases solides du carbone (graphite-diamant), la transition de phase solide-liquide de l'hélium ⁴He (figure 7.28) et les transitions de phase vers l'état supraconducteur.

2. Ceci a une grande importance pratique car les inconvénients des phénomènes de dilatation disparaissent à basse température : un cryostat testé à l'azote liquide (77 K) supportera sans problème des températures plus basses.

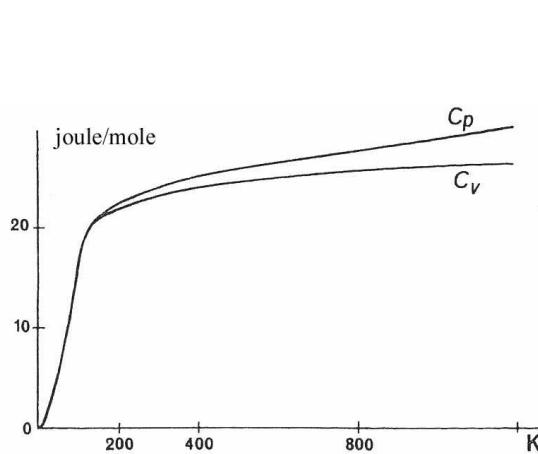


FIGURE 12.3 – Variations expérimentales de c_p et c_v pour le cuivre (d'après [28, page 247]). A basse température, la courbe suit une loi en T^3 . A haute température, on retrouve la loi de Dulong et Petit

D'après la relation de Clapeyron (7.15), la pente de la courbe d'équilibre doit s'annuler à $T = 0$ K pour un corps pur car :

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{dp}{dT} \right) = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{s_{1 \rightarrow 2}}{v_{1 \rightarrow 2}} \right) = 0$$

puisque $s_{1 \rightarrow 2}$ s'annule d'après le 3^{ème} principe et que $v_{1 \rightarrow 2} \neq 0$. Cette loi est bien vérifiée expérimentalement (voir par exemple les figures 7.28 et 7.29 pour l'hélium).

Une autre conséquence immédiate du 3^{ème} principe est que l'enthalpie de changement de phase $h_{1 \rightarrow 2} = T s_{1 \rightarrow 2}$ doit tendre vers zéro avec la température. Ceci est bien vérifié expérimentalement. Par exemple, l'enthalpie molaire de fusion de l'hélium ${}^4\text{He}$ suit la loi $h_{S \rightarrow L} = 0,09 T^8 \text{ J/mol}$ pour $T < 1,8 \text{ K}$.

Les deux variétés allotropiques du carbone (diamant et graphite) peuvent être obtenues à basse température car la courbe de coexistence des deux phases se prolonge jusqu'à 0 K. Ceci est une exception car dans le cas général, il n'y a qu'une seule phase stable au zéro absolu. Dans certains cas particuliers comme le carbone, on peut néanmoins observer des phases, stables à haute température, près du zéro absolu : ce sont des états métastables. Par exemple, une des premières vérifications expérimentales du 3^{ème} principe a été faite sur l'étain qui possède deux variétés allotropiques (§ 8.4.3) dont chacune existe à l'état métastable dans le domaine de stabilité de l'autre, même à très basse température.

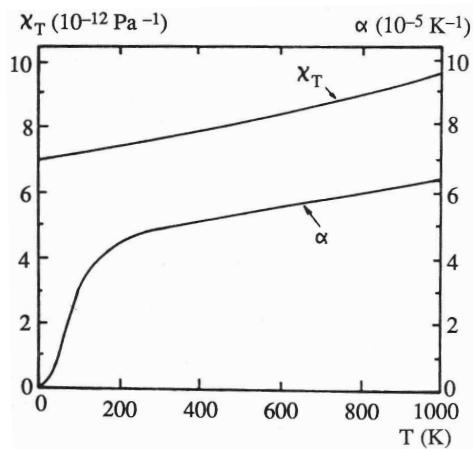


FIGURE 12.4 – Variations des coefficients thermoélastiques α et χ_T du cuivre à pression atmosphérique (d'après [14, page 171])

12.4 Impossibilité d'atteindre 0 K

On illustre généralement l'impossibilité d'atteindre le zéro absolu à l'aide du diagramme (T, S) de la figure 12.5. D'après le 3^{ème} principe, les courbes $S(T, X)$ où X désigne toute variable intensive caractéristique de l'état du système (pression, champ magnétique, ...), doivent passer par l'origine.

Pour refroidir un système, on peut de manière générale réduire son entropie en faisant varier un paramètre X de X_A à X_B à température constante. Ensuite, à entropie constante, on baisse la température de T_0 à T_1 en ramenant le paramètre de X_B à X_A , mais on ne parviendra jamais à atteindre le zéro absolu.

Par exemple, une succession alternée de transformations isothermes et isentropiques telles que décrites au § 11.4.4 dans l'étude de la désaimantation adiabatique ne permet pas d'atteindre l'axe $T = 0$ en un nombre fini d'opérations. Dans ce cas, le paramètre X est le champ magnétique. On

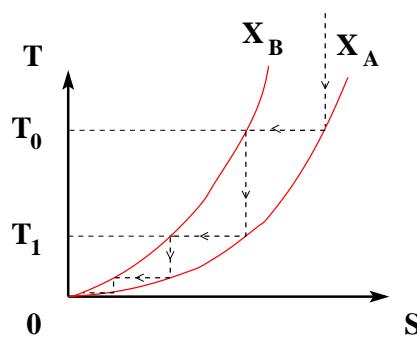


FIGURE 12.5 – Evolution de S vers le zéro absolu : les courbes $S(T, X)$ - où X représente une variable intensive caractéristique de l'état du système - doivent toutes passer par zéro, ce qui empêche d'atteindre le zéro absolu (voir texte)

peut atteindre dans certains cas des rapports T_0/T_1 de l'ordre de 1000, mais ce rapport reste fini³. La figure 12.6 résume quelques phénomènes physiques à la base de l'obtention des plus basses températures. On peut remarquer que les plus basses températures sont obtenues à partir de transitions de phase du 2^{ème} ordre.

12.5 Transition supraconductrice (*)

12.5.1 Température et champ critiques

La supraconductivité a été découverte par Onnes en 1911 lorsqu'il a observé que la résistivité du mercure s'effondrait en dessous de 4,16 K. D'autres corps ont montré le même comportement, toujours à basse température (voir table 12.1). Cet effet concerne aussi bien les corps purs (Zn, Al, Nb, ..) que les alliages (Nb_3Sn , YBa_2CuO_7). Jusqu'en 1986, la température maximale de transition vers la phase supraconductrice était de 23 K. En 1986, une découverte majeure a été effectuée par G. Bednorz et A. Müller avec la mise en évidence de la supraconductivité dans des céramiques (systèmes à base de BaLaCuO) à 35 K, puis très rapidement dans des systèmes similaires jusque vers 150 K (figure 12.7). En particulier, avec des composés tels que YBa_2CuO_7 , la transition a lieu à des températures supérieures à celle de l'azote liquide à pression atmosphérique (77 K).

	Zn	Al	Sn	Pb	Nb	Nb_3Sn	YBa_2CuO_7
T_c (K)	0,9	1,2	3,7	7,2	8,7	18,1	≈ 90

TABLE 12.1 – Seuils d'apparition de la supraconductivité (en champ magnétique nul) pour quelques matériaux

3. Dans le cas d'une détente adiabatique, le paramètre X est la pression. En ordre de grandeur, un rapport X_A/X_B de l'ordre de 100 ne donne que $T_0/T_1 \approx 5 - 6$ pour un gaz monoatomique.

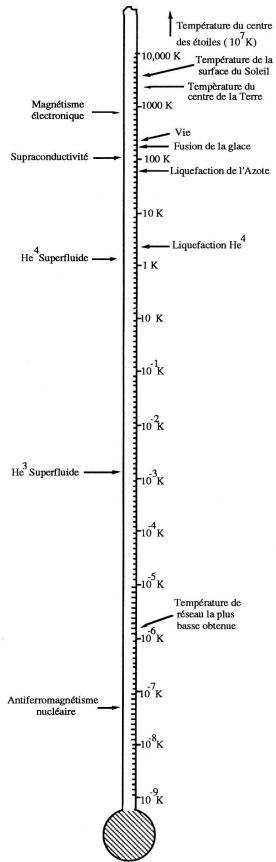


FIGURE 12.6 – Echelle des températures de certains phénomènes physiques (figure extraite de [17, page 419])

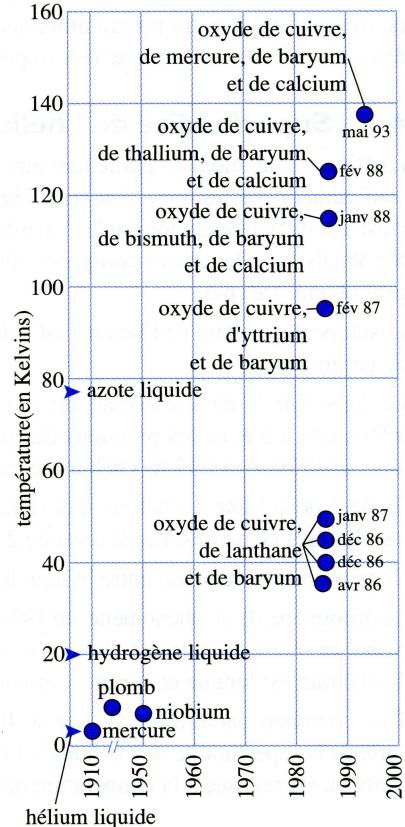


FIGURE 12.7 – Evolution en fonction du temps des températures critiques des supraconducteurs. La "révolution" de 1987 a permis d'obtenir des corps supraconducteurs à une température supérieure à celle de l'azote liquide (figure extraite de HPREPA - Thermodynamique - 2ème année - page 180)

On observe expérimentalement que la supraconductivité disparaît au dessus d'une certaine température, et que cette température est une fonction décroissante du champ magnétique (figures 12.8 et 12.9). La courbe de coexistence entre les phases normale et supraconductrice suit empiriquement une loi de la forme :

$$H_c(T) = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (12.3)$$

où H_0 est une caractéristique du matériau qui vaut typiquement 10^4 à 10^5 A/m, ce qui correspond à une induction $B_0 = \mu_0 H_0$ comprise entre 10^{-1} et 10^{-2} T. Le champ $H_c(T)$ joue le rôle d'un champ critique pour la transition de phase supraconductrice.

Une propriété remarquable de la supraconductivité a été mise en évidence en 1933 : l'induction magnétique \vec{B} est nulle à l'intérieur de la phase supraconductrice (*effet Meissner*). Ceci est expliqué par l'apparition de courants superficiels permanents qui, par leurs effets, annulent \vec{B} dans la phase supraconductrice. On peut donc modéliser ces courants en leur substituant une aimantation fictive \vec{M} dans le supraconducteur telle que :

$$\vec{M} = -\vec{H} \quad \text{pour que} \quad \vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \equiv \vec{0}$$

bien que l'aimantation y soit en réalité nulle. Tout se passe comme si le supraconducteur était un diamagnétique parfait ($\chi = -1$). Au delà du champ critique, le corps redevient normal et χ prend alors une valeur très faible (typiquement 10^{-3} ou 10^{-4}), ce qui revient à dire que $\vec{M} \approx \vec{0}$ dans la phase normale.

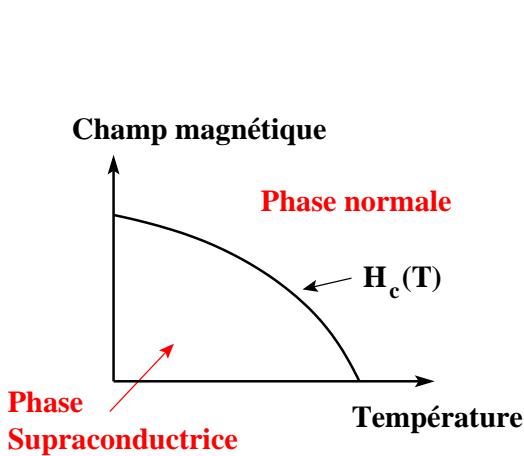


FIGURE 12.8 – Courbe d'équilibre typique entre les phases normale et supraconductrice

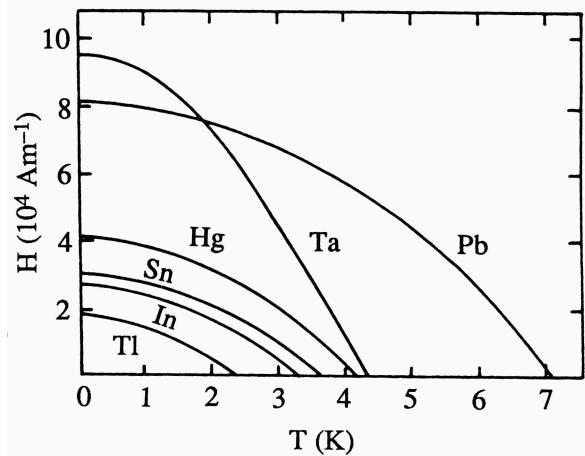


FIGURE 12.9 – Variation du champ critique en fonction de la température pour quelques corps purs (d'après [14, page 306])

D'après (10.21), le travail magnétique associé à un corps rigide dans un champ magnétique s'écrit $\delta W = \mu_0 V \vec{H} \cdot d\vec{M}$ donc la différentielle de l'énergie libre est $dF = -S dT + \mu_0 V \vec{H} \cdot d\vec{M}$. L'énergie libre $\tilde{\mathcal{F}}$ obtenue en passant aux variables T et H à l'aide d'une transformation de Legendre s'écrit $\tilde{\mathcal{F}} = F - \mu_0 V \vec{H} \cdot \vec{M}$ soit encore :

$$d\tilde{\mathcal{F}} = -S dT - \mu_0 V M dH \quad (12.4)$$

D'après ce qu'on a dit précédemment, on aura $M = -H$ dans la phase supraconductrice et $M \approx 0$ dans la phase normale. C'est à dire qu'en intégrant on obtient :

$$\tilde{\mathcal{F}}_s(T, V, H) = F_s(T, V) + \mu_0 V \frac{H^2}{2} \quad \text{et} \quad \tilde{\mathcal{F}}_n(T, V, H) \approx F_n(T, V) \quad (12.5)$$

où $F_s(T, V)$ et $F_n(T, V)$ représentent respectivement les énergies libres des phases supraconductrice et normale en l'absence de champ. À température donnée, les propriétés de la substance ne dépendent que faiblement du champ magnétique. On peut alors déterminer, à température donnée, la phase la plus stable. En effet, en négligeant l'effet des forces de pression, les fonctions $\tilde{\mathcal{F}}$ peuvent être assimilées à des enthalpies libres. À T et H donnés, la phase la plus stable sera celle pour laquelle la fonction $\tilde{\mathcal{F}}$ sera minimale. On distingue alors deux cas :

- Si $F_n(T, V) > F_s(T, V)$, la substance sera supraconductrice (c'est à dire que la phase la plus stable sera la phase supraconductrice) à la température T si :

$$\tilde{\mathcal{F}}_s < \tilde{\mathcal{F}}_n \quad \text{ou de manière équivalente si} \quad F_s(T, V) + \mu_0 V \frac{H^2}{2} < F_n(T, V)$$

La transition a lieu à la valeur $H_c(T)$ telle que :

$$\tilde{\mathcal{F}}_s = \tilde{\mathcal{F}}_n \quad \text{soit} \quad F_n(T, V) - F_s(T, V) = \mu_0 V \frac{H_c^2(T)}{2} \quad (12.6)$$

Ceci est représenté sur la figure 12.10 où l'on distingue bien que la substance sera supraconductrice si $H < H_c(T)$ et normale si $H > H_c(T)$.

- Si par contre $F_s(T, V) > F_n(T, V)$, la substance ne sera jamais supraconductrice à la température T .

12.5.2 Chaleur latente de transition de phase

Sur la courbe d'équilibre

Pour calculer la chaleur latente $L_{s \rightarrow n}$ de transition de la phase supraconductrice vers la phase normale, on considère deux points voisins sur la courbe d'équilibre $H_c(T)$ et on utilise la même méthode que celle donnant la formule de Clapeyron au § 7.4.2. On déduit que $d\tilde{\mathcal{F}}_n = d\tilde{\mathcal{F}}_s$ que :

$$-S_n dT = -S_s dT + \mu_0 V H_c dH_c \quad \text{soit} \quad S_n - S_s = -\mu_0 V H_c \frac{dH_c}{dT}$$

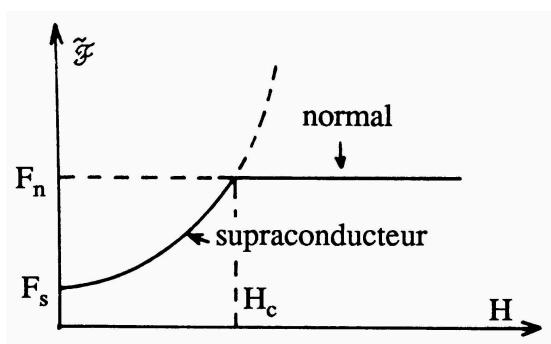


FIGURE 12.10 – Variation de l'énergie libre \tilde{F} en fonction de l'excitation magnétique H (si $F_n(T, V) > F_s(T, V)$) (d'après [14, page 307])

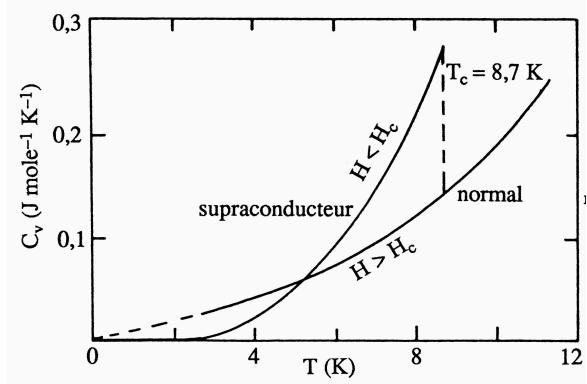


FIGURE 12.11 – Variation de la capacité calorifique C_v du niobium en fonction de la température (d'après [14, page 309])

On peut donc définir une chaleur latente de transition de phase $L_{s \rightarrow n}$ telle que :

$$L_{s \rightarrow n} = T(S_n - S_s) = -\mu_0 V T H_c \frac{dH_c}{dT} \quad (12.7)$$

Comme la fonction $H_c(T)$ est décroissante (voir figure 12.9), la chaleur latente $L_{s \rightarrow n}$ est positive. La substance absorbe de la chaleur pour passer de la phase supraconductrice à la phase normale. C'est une transition du 1^{er} ordre (voir § 7.4.2). Plus quantitativement, en introduisant (12.3) dans (12.7), on montre que :

$$L_{s \rightarrow n} = 2\mu_0 V H_0^2 \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$$

La figure 12.12 représente l'évolution de la quantité sans dimension $L_{s \rightarrow n}/\mu_0 V H_0^2$. On observe que l'enthalpie de transition de phase présente un maximum pour une température réduite $(T/T_c)^2 = 0,5$, soit $T/T_c \approx 0,7$.

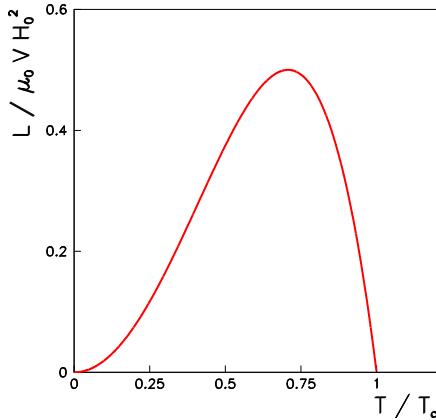


FIGURE 12.12 – Evolution de l'enthalpie de transition de phase en fonction de la température

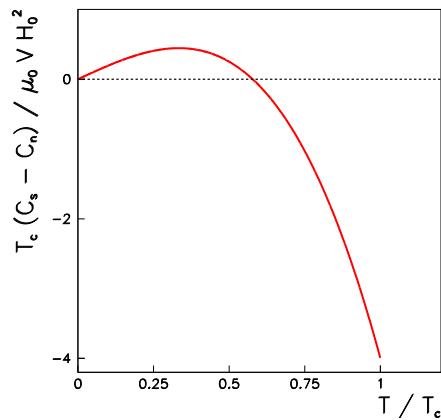


FIGURE 12.13 – Evolution de $C_s - C_n$ en fonction de la température (voir texte)

La transition de phase étant une transformation isobare réversible, on a : $\delta Q = T dS = C dT$, d'où :

$$C = T \frac{dS}{dT} \quad \text{et} \quad C_s - C_n = T \frac{d(S_s - S_n)}{dT}$$

où $S_s - S_n$ est donné par $L_{s \rightarrow n} = T(S_n - S_s)$. On obtient finalement :

$$C_s - C_n = 2\mu_0 V \frac{H_0^2}{T_c} \frac{T}{T_c} \left[1 - 3 \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (12.8)$$

La figure 12.13 représente l'évolution de $C_s - C_n$ en fonction de la température.

Au point critique

À la température critique T_c , $L_{s \rightarrow n}$ et M s'annulent avec H_c . D'après (12.4), les dérivées premières de $\tilde{\mathcal{F}}$ sont S et M , et sont donc continues en $T = T_c$. On montre expérimentalement que les dérivées seconde de $\tilde{\mathcal{F}}$ sont discontinues en $T = T_c$, sans diverger (voir par exemple la figure 12.11). On conclut de tout ceci que la transition en $T = T_c$ est une transition de 2^{ème} espèce (voir § 7.4.3). Plus qualitativement, (12.8) permet d'écrire, en $T = T_c$:

$$C_s - C_n = -4\mu_0 V \frac{H_0^2}{T_c} \quad (12.9)$$

Exercice 12.1 : Etude de la transition supraconductrice du niobium

On étudie la transition de phase du niobium entre l'état supraconducteur et l'état normal. On note $L_{s \rightarrow n}$ la chaleur latente de transition de phase et C_n et C_s les capacités thermiques des phases normale et supraconductrice.

1. Pourquoi les entropies et les capacités calorifiques des deux phases d'un corps supraconducteur sont-elles indépendantes du champ H ?
2. Donner l'expression de $L_{s \rightarrow n}$ et de la différence $C_n - C_s$ en supposant que $H_c(T)$ suit la loi donnée par (12.3)
3. Déterminer la valeur de la discontinuité $C_n - C_s$ au point critique ainsi que la température T_i pour laquelle $C_n = C_s$

Application numérique : $T_c = 8,7$ K, $H_0 = 1,54 \cdot 10^5$ A/m et $v = 10,8$ cm³/mol.

Quatrième partie

Thermodynamique hors d'équilibre et extensions

Chapitre 13

Phénomènes de transport

Sommaire

13.1 Généralités sur les phénomènes de transport	265
13.2 Diffusion moléculaire	268
13.3 Diffusion thermique	278
13.4 Diffusion de charges	287
13.5 Diffusion de quantité de mouvement	288
13.6 Résumé sur les phénomènes de diffusion	289

Ce chapitre traite des phénomènes de transport qui résultent de légers déséquilibres dans la configuration initiale du système, tels qu'on puisse traiter l'évolution du système par une approximation linéaire. Le premier paragraphe étudie les phénomènes de transport de manière approchée en considérant que les particules¹ d'un gaz ont une trajectoire rectiligne entre deux collisions et rappelle quelques résultats généraux de Physique Statistique. Les deux paragraphes suivants détaillent la diffusion moléculaire et la diffusion thermique. Les similarités de comportement avec la diffusion des charges électriques et la diffusion de la quantité de mouvement sont brièvement présentées dans les deux paragraphes suivants.

13.1 Généralités sur les phénomènes de transport

On ne peut étudier un système hors d'équilibre que si ses variables d'état restent définies, et notamment pendant son évolution. On supposera donc que tous les systèmes considérés peuvent être décrits par un état d'équilibre thermodynamique local (§ 1.3.3), valable à l'échelle mésoscopique.

13.1.1 Libre parcours moyen et section efficace de collision dans un gaz

On considère une molécule d'un gaz. On appellera *libre parcours moyen* la distance moyenne ℓ entre deux chocs successifs avec les autres molécules de ce gaz.

On peut évaluer le libre parcours moyen ℓ dans le cadre du modèle des *sphères dures* qui suppose :

1. Dans tout ce chapitre, "particule" est à prendre au sens "d'entité élémentaire", c'est à dire atome, molécule, ion, neutron, ...

- que les molécules du gaz support et du gaz diffusé sont des boules impénétrables de rayons respectifs² r_s et r_d .
- que les molécules du gaz support sont immobiles et uniformément réparties avec la densité n_s .
- que lors d'un choc supposé élastique, la vitesse d'une molécule change de direction. Au cours du choc, la quantité de mouvement et l'énergie cinétique des deux molécules se conservent.

On considère une molécule du gaz diffusé, de barycentre A , arrivant dans la direction Ox sur une molécule du gaz support, de barycentre S . On supposera pour simplifier que S est immobile.

Les deux molécules se heurtent si la molécule A est contenue dans le cylindre d'axe Sx et de rayon $r_s + r_d$. L'aire σ de la section droite de ce cylindre est appelée *section efficace de collision* et vaut :

$$\sigma = \pi (r_s + r_d)^2 \quad (13.1)$$

Dans le cas où la taille des particules incidentes est négligeable, la section efficace de collision est simplement donnée par :

$$\sigma = \pi R^2 \quad (13.2)$$

Dans le cas où les molécules en mouvement sont identiques aux molécules cible, la section efficace de collision est donnée par :

$$\sigma = 4\pi R^2 \sqrt{2} \quad (13.3)$$

Dans tous les cas, le libre parcours moyen est défini comme étant la distance au cours de laquelle la molécule subit un choc le long de Ox , c'est à dire que le cylindre de section σ et de longueur ℓ doit contenir une molécule. On en déduit que $n_s \ell \sigma = 1$ soit encore en utilisant (13.1) :

$$\ell = \frac{1}{n_s \sigma} = \frac{1}{n_s \pi (r_s + r_d)^2} \quad (13.4)$$

Pour préciser la valeur de ℓ , on peut négliger le covolume dans l'équation d'état du gaz support, ce qui revient à dire qu'on peut utiliser la loi des gaz parfaits pour calculer n_s . On en déduit :

$$p = n_s k_B T \quad \text{soit} \quad n_s = \frac{p}{k_B T}$$

d'où finalement :

$$\ell = \frac{k_B T}{p \pi (r_s + r_d)^2} \quad (13.5)$$

Le libre parcours moyen est dans ce modèle proportionnel à la température et inversement proportionnel à la pression. Pour fixer les ordres de grandeur, dans le cas de l'azote N₂ à $T = 300$ K sous une atmosphère, avec $r_s = r_d \approx 1,5$ Å, on obtient $\ell = 0,15$ μm.

13.1.2 Durée moyenne de collision

Le temps moyen τ entre deux collisions, ou *durée moyenne de collision*, est donné par :

$$\tau = \frac{\ell}{\langle v \rangle}$$

où $\langle v \rangle$ est la vitesse moyenne des molécules. On suppose généralement que la vitesse moyenne est donnée par la distribution de Maxwell des vitesses (§ 2.1.2).

2. Ce modèle où les molécules ne sont pas ponctuelles est incompatible avec le modèle du gaz parfait, mais serait compatible avec le modèle de Van der Waals.

13.1.3 Marche au hasard

On appelle *marche au hasard* le mouvement d'une particule qui est soumise de façon aléatoire aux collisions élastiques avec les autres particules. La probabilité pour qu'au bout d'un temps t , la particule se soit déplacée de x est :

$$P_x = \left(\frac{\tau}{2\pi t \ell^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{\tau}{2t\ell^2}x^2}$$

La valeur moyenne de la distance parcourue est nulle puisque la fonction est symétrique. Par contre, ce n'est pas le cas pour la distance quadratique moyenne x_q définie par :

$$x_q = \frac{\int_0^{+\infty} x^2 e^{-\frac{\tau}{2t\ell^2}x^2} dx}{\int_0^{+\infty} e^{-\frac{\tau}{2t\ell^2}x^2} dx}$$

Après calculs et en utilisant (A.49), on obtient :

$$x_q = \ell \left(\frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \quad (13.6)$$

Cette relation montre qu'au cours du temps, la distribution s'élargit proportionnellement à \sqrt{t} . Cet élargissement de la courbe de probabilité est appelé *diffusion*.

13.1.4 Transport d'une propriété quelconque

On suppose que le transport d'une propriété X , uniquement dû au mouvement aléatoire des molécules, s'effectue dans la direction définie par \vec{u}_x . L'expérience montre que les causes du transport sont dues à la non-uniformité du nombre de particules, par unité de volume, qui possèdent une valeur déterminée de la grandeur considérée. Par exemple, on observe que :

- une non-uniformité de la concentration moléculaire ρ entraîne la *diffusion moléculaire* (§ 13.2)
- une non-uniformité de la concentration de molécules ayant une énergie cinétique déterminée entraîne la *diffusion thermique* (§ 13.3)
- une non-uniformité de la charge électrique entraîne un transport de charge à l'origine de la *conduction électrique* (§ 13.4)
- une non-uniformité de la concentration de molécules ayant une vitesse déterminée entraîne une diffusion de quantité de mouvement à l'origine de la *viscosité* (§ 13.5)

Un système présentant cette propriété de non-uniformité est dit *hors d'équilibre*. Dans un tel état, la vitesse moyenne des particules d'un élément de volume mésoscopique est non nulle. Cette vitesse moyenne \vec{v} est appelée *vitesse de dérive des particules*.

On introduit naturellement un courant volumique \vec{J}_X de la quantité X transportée par :

$$\vec{J}_X = \rho_X \vec{v} \quad (13.7)$$

Ce courant volumique permet d'exprimer le flux Φ_X de la quantité X à travers une surface (Σ) :

$$\Phi_X = \iint_{(\Sigma)} \vec{J}_X \cdot \vec{n} d\Sigma \quad (13.8)$$

13.1.5 Modélisation microscopique du transport dans un gaz

On considère une portion de plan située à l'abscisse x (figure 13.1). En raison de l'isotropie, il y a $\rho/3$ molécules (par unité de volume) qui ont une vitesse dirigée principalement suivant \vec{u}_x . Il y a donc $\rho/6$ molécules qui se déplacent vers les x croissants et autant en sens opposé.

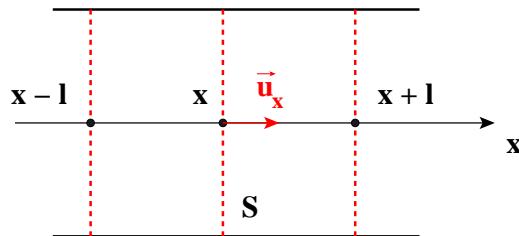


FIGURE 13.1 – Le libre parcours moyen ℓ est défini par le fait qu'il n'y a en moyenne qu'une collision entre $x - \ell$ et x

Par définition du libre parcours moyen ℓ , les particules qui traversent le plan d'abscisse x sont celles qui se trouvaient à l'abscisse $x - \ell$ (puisque il n'y a aucune particule entre x et $x - \ell$). Pendant l'intervalle de temps dt , $S < v > dt \rho/6$ molécules transportent ainsi chacune la quantité $X(x - \ell)$. Symétriquement, le même nombre de molécules transportent chacune la quantité $X(x + \ell)$ en sens inverse.

Le flux Φ_X de la quantité X à travers la surface (S) vérifiera donc :

$$\Phi_X dt = S < v > dt \frac{\rho}{6} [X(x - \ell) - X(x + \ell)] \quad (13.9)$$

Comme ℓ est petit devant toute distance nécessaire pour une variation significative de X , on peut écrire :

$$X(x - \ell) - X(x + \ell) \approx \left[X(x) - \ell \frac{\partial X}{\partial x} \right] - \left[X(x) + \ell \frac{\partial X}{\partial x} \right] = -2\ell \frac{\partial X}{\partial x}$$

d'où l'expression de Φ_X et du courant volumique \vec{J}_X :

$$\Phi_X = -\frac{1}{3}\rho\ell < v > S \frac{\partial X}{\partial x} \quad \text{et} \quad \vec{J}_X = \frac{\Phi_X}{S} \vec{u}_x = -\frac{1}{3}\rho\ell < v > \frac{\partial X}{\partial x} \vec{u}_x \quad (13.10)$$

Cette équation se généralise à trois dimensions sous la forme :

$$\vec{J} = Cste \times \vec{\nabla}(X) \quad (13.11)$$

Le courant volumique est proportionnel au gradient de la propriété transportée. On admettra que ce modèle simpliste de la diffusion dans un gaz se généralise au cas des liquides et des solides et qu'un transport d'une quantité X entraîne l'apparition d'un courant volumique proportionnel à $\vec{\nabla}(X)$.

13.2 Diffusion moléculaire

Il existe deux manières différentes de transférer de la matière :

- la *diffusion*, qui correspond à un échange de matière à travers une surface, en l'absence d'un déplacement d'ensemble. L'étude de ce mode de transfert de matière (également appelé *diffusion moléculaire*), est l'objet de ce paragraphe

- la *convection*, qui correspond à un échange de matière à travers une surface, avec déplacement d'ensemble³. Ce mode de transfert ne sera pas étudié dans ce cours

13.2.1 Mise en évidence expérimentale

On peut mettre en évidence la diffusion de manière simple sur les exemples suivants :

- Lorsqu'on ouvre une bouteille de parfum dans une atmosphère calme, on en perçoit l'odeur au bout de quelques instants. Des molécules de parfum se sont déplacées de la surface du liquide jusqu'au nez. L'atmosphère étant calme, aucun courant d'air n'a entraîné les molécules qui se sont déplacées grâce à la *diffusion* dans l'air
- Le même phénomène s'observe dans la *diffusion* d'une goutte d'encre dans un verre d'eau. La diffusion des particules traduit une tendance à l'uniformisation de la concentration en particules.

On appellera donc *diffusion* un phénomène de transport de particules sans mouvement macroscopique du support (l'air dans l'exemple précédent) se produisant, dans un système initialement hors équilibre, des régions riches en particules vers les régions pauvres en particules. Ce phénomène tend donc à uniformiser la répartition des particules qui diffusent.

Comme indiqué précédemment, si la diffusion a lieu en présence de courants d'air, on parle de *transport convectif* ou simplement de *convection*. On négligera la convection dans toute la suite du paragraphe. Ceci est parfaitement justifié pour les solides (pour lesquels la convection n'existe pas), mais l'est moins pour les liquides et a fortiori encore moins pour les gaz.

On appellera *autodiffusion* la diffusion d'atomes ou molécules d'un gaz dans lui-même. Ce phénomène entraîne l'évolution vers l'équilibre thermodynamique d'un système initialement hors équilibre.

La diffusion met toujours en jeu un *support matériel*. On constate expérimentalement que si le support est un gaz, la diffusion est d'autant plus lente que la densité du gaz est élevée.

13.2.2 Approche macroscopique

Définitions

On admettra qu'il est possible de définir une *densité de flux de particules diffusées* \vec{J}_n telle que le nombre de particules diffusées à travers un élément de surface $d\vec{S}$ pendant l'intervalle dt soit :

$$\delta^2 N = \vec{J}_n \cdot d\vec{S} dt \quad \text{avec} \quad \vec{J}_n = \rho \vec{v} \quad (13.12)$$

où ρ est la densité volumique de particules et \vec{v} la vitesse des particules qui traversent la surface $d\vec{S}$ pendant l'intervalle dt ⁴. Selon la convention habituelle, on comptera positivement les particules traversant dans le sens de $d\vec{S}$ (c'est à dire que $\vec{J}_n \cdot d\vec{S} > 0$) et négativement celles qui traversent la surface en sens opposé ($\vec{J}_n \cdot d\vec{S} < 0$).

On appellera *flux élémentaire de particules diffusées* le nombre $\delta\phi$ de particules qui traversent la surface dS par unité de temps :

$$\delta\phi = \frac{\delta^2 N}{dt} = \vec{J}_n \cdot d\vec{S} \quad (13.13)$$

3. Par exemple, le vent traduit un déplacement global de matière (donc la convection), mais comme on le verra dans ce paragraphe, les molécules d'un parfum envahissant une pièce fermée s'interprètent par la diffusion.

4. Cette définition du courant volumique \vec{J}_n est à rapprocher de celle du courant volumique de charges électriques $\vec{J} = \rho \vec{v}$ (cf § 13.4). Comme dans le cas électrique, on peut noter que \vec{v} est une vitesse de dérive, qui est généralement beaucoup plus faible que la vitesse d'agitation des particules.

Lorsque la diffusion se fait dans une seule direction, on écrira simplement les relations (13.12) et (13.13) sous la forme :

$$\delta^2 N = J_n dS dt \quad \text{et} \quad \delta\phi = J_n dS \quad (13.14)$$

Loi de conservation

Le bilan dN du nombre N de particules contenues dans un volume (V) délimité par une surface fermée (S) s'écrit entre deux instants t et $t + dt$:

$$dN = \delta N^r + \delta N^c \quad (13.15)$$

où δN^r représente le nombre de particules reçues par le système et δN^c le nombre de particules créées (δN^c et δN^r sont comme toujours des quantités algébriques). Ces trois quantités s'expriment respectivement par :

$$dN = d \left(\iiint_{(V)} \rho dV \right) \quad \delta N^r = dt \times \iint_{(S)} \vec{J}_n \cdot (-\vec{n}) dS \quad \delta N^c = dt \times \iiint_{(V)} \sigma_n dV \quad (13.16)$$

où ρ est la densité volumique de particules et σ_n est le *taux de production de particules* par unité de temps et par unité de volume⁵.

On suppose que la diffusion se fait dans la seule direction Ox , et on considère un cylindre de section S et de hauteur dx , compris entre les abscisses x et $x + dx$. En notant $\rho(x, t)$ la densité particulaire, le cylindre contient $N(t) = \rho(x, t) S dx$ particules à l'instant t et $N(t + dt) = \rho(x, t + dt) S dx$ particules à l'instant $t + dt$. Entre t et $t + dt$, le nombre de particules dans le cylindre a varié de :

$$dN = N(x, t + dt) - N(x, t) = S dx [\rho(x, t + dt) - \rho(x, t)]$$

soit

$$dN = S dx dt \frac{\partial \rho}{\partial t} \quad (13.17)$$

en se limitant à l'ordre 1 en dt .

Le nombre de particules δN^r reçues de l'extérieur par le cylindre pendant l'intervalle dt est la somme des nombres de particules δN_x^r reçues par la face d'abscisse x et δN_{x+dx}^r reçues par la face d'abscisse $x + dx$. On en déduit de (13.14) que δN_x^r et δN_{x+dx}^r s'écrivent :

$$\delta N_x^r = J_n(x, t) S dt \quad \text{et} \quad \delta N_{x+dx}^r = -J_n(x + dx, t) S dt$$

car les molécules entrant dans le cylindre sont comptées positivement et les molécules sortant négativement. En se limitant à l'ordre 1 en dx , on obtient :

$$\delta N^r = J_n(x, t) S dt - J_n(x + dx, t) S dt = -S dx dt \frac{\partial J_n}{\partial x} \quad (13.18)$$

Le nombre de particules créées δN^c s'écrit simplement :

$$\delta N^c = \sigma_n S dx dt \quad (13.19)$$

5. On peut par exemple avoir création de particules en observant la diffusion de neutrons dans un barreau de plutonium. Du fait des réactions nucléaires, on a alors $\sigma_n \neq 0$. Ceci peut également être le cas lorsque des réactions chimiques se produisent dans le milieu.

En combinant (13.17), (13.18) et (13.19), le bilan (13.15) du nombre de particules N contenues dans ce cylindre entre les instants t et $t + dt$ s'écrit :

$$dN = \delta N^r + \delta N^c \implies S dx dt \frac{\partial \rho}{\partial t} = - S dx dt \frac{\partial J_n}{\partial x} + \sigma_n S dx dt$$

soit encore :

$$\frac{\partial J_n}{\partial x} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = \sigma_n \quad (13.20)$$

Cette équation de conservation est une loi universelle qui donne l'évolution de la répartition des particules diffusées pour une densité de flux J_n donnée.

On peut généraliser cette loi à trois dimensions en remarquant qu'en utilisant (13.15) et (13.16), on peut écrire en utilisant le théorème d'Ostrogradsky (A.52) :

$$\frac{d}{dt} \left(\iiint_{(V)} \rho dV \right) = \iiint_{(V)} \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = - \iiint_{(V)} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_n dV + \iiint_{(V)} \sigma_n dV$$

On en déduit l'équation locale, dite *équation de continuité* :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_n = \sigma_n \quad (13.21)$$

Cette équation, rigoureuse, est valable sans aucune approximation.

Loi de Fick

On dispose de deux indications qualitatives :

- la diffusion cesse lorsque la concentration ρ est homogène
- le transport par diffusion appauvrit les zones initialement riches en particules pour peupler les zones initialement pauvres en particules

La *1^{ère} loi de Fick* rend compte de ces deux observations et s'écrit :

$$J_n = -D \frac{\partial \rho}{\partial x} \quad (13.22)$$

et introduit le *coefficient de diffusion* D (toujours positif et exprimé en m^2/s) qui dépend à la fois du support et des particules qui diffusent. A trois dimensions, la loi de Fick s'écrit :

$$\vec{J}_n = -D \vec{\nabla}(\rho) \quad (13.23)$$

C'est une loi phénoménologique qui rend compte de la diffusion dans de nombreuses situations, mais qui n'est pas universelle, au contraire de (13.21). Elle traduit, à l'approximation linéaire, la proportionnalité entre le courant volumique de particules \vec{J}_n et le gradient de la concentration ρ . Si l'inhomogénéité est trop forte, il n'est plus possible de relier \vec{J}_n et $\vec{\nabla}(\rho)$ par une loi linéaire mais il faut également prendre en compte des termes non linéaires.

La table 13.1 donne des valeurs de D pour quelques corps et quelques supports. On y remarque que le coefficient de diffusion est beaucoup plus élevé dans les gaz que dans les liquides, et beaucoup plus élevé dans les liquides que dans les solides.

Phase	Gaz	Gaz	Gaz	Liquide	Liquide	Solide
Support	Air	Air	H ₂	H ₂ O	H ₂ O	Cu
Diffusant	H ₂	O ₂	D ₂	O ₂	Sucre	Al
D (m ² s ⁻¹)	7,12 10 ⁻⁵	2,06 10 ⁻⁵	1,24 10 ⁻⁵	1,80 10 ⁻⁹	0,52 10 ⁻⁹	1,30 10 ⁻³⁰

TABLE 13.1 – Coefficient de diffusion D pour quelques corps et quelques supports à $T = 25$ °C**Equation de la diffusion moléculaire**

En substituant (13.22) dans (13.20), on obtient :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial \rho}{\partial x} \right) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = \sigma_n$$

En supposant que D est indépendant du point considéré⁶, ceci s'écrit :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \sigma_n \quad (13.24)$$

Cette équation est connue sous le nom d'*équation de la diffusion* ou *2^{ème} loi de Fick*. Elle n'est pas invariante par renversement du temps et traduit le fait que la diffusion est un phénomène irréversible.

A trois dimensions, l'équation de la diffusion se généralise en :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \Delta \rho + \sigma_n \quad (13.25)$$

En régime stationnaire, cette équation se réduit à :

$$\Delta \rho = - \frac{\sigma_n}{D} \quad (13.26)$$

Formellement, cette équation est identique à l'équation de Poisson de l'électrostatique. Les solutions seront donc les mêmes. En particulier, le cas d'un système sans terme de production ($\sigma_n = 0$) se ramène à la résolution de l'équation de Laplace.

Solution en régime stationnaire sans terme de production

On considère un système en régime stationnaire pour lequel la concentration ρ ne dépend que de la variable x . L'équation de la diffusion se réduit à :

$$\frac{d^2 \rho}{dx^2} = 0 \quad \text{soit} \quad \rho(x) = - \frac{J_n}{D} x + \rho(0)$$

où $\rho(0)$ représente la valeur de la concentration au point de l'axe pris comme origine.

6. Cela revient à supposer dans les gaz que la densité du fluide support est uniforme. Ceci est évidemment absurde dans le cas de l'auto-diffusion qui nécessite une densité non uniforme ...

Solution en régime quelconque sans terme de production

On considère un cylindre infiniment long de section S , au centre duquel à l'instant $t = 0$ on introduit N_0 particules dans un volume négligeable devant les dimensions de l'ensemble. La résolution dans le cas général de l'équation (13.24) n'est pas simple. On admettra qu'en l'absence de terme de production ($\sigma_n = 0$), la solution en est :

$$\rho(x, t) = \frac{N_0}{S\sqrt{4\pi D t}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \quad (13.27)$$

La figure 13.2 représente cette solution à trois instants successifs $t = \tau$, $t = 2\tau$ et $t = 10\tau$. On observe un étalement des graphes de $n(x, t)$ lorsque t augmente, compatible avec les conditions initiales du problème. L'intégration de (13.27) montrerait que l'aire sous la courbe est indépendante du temps. C'est logique car le nombre total de particules doit se conserver (puisque on a supposé $\sigma_n \equiv 0$).

Il faut noter que dans (13.27), les variables spatiales et temporelles interviennent par le rapport x^2/t et jouent donc un rôle très dissymétrique. C'est une propriété très générale des phénomènes de diffusion⁷.

L'expression (13.27) permet d'obtenir la largeur à mi-hauteur $L_{1/2}$ de cette courbe :

$$L_{1/2} = \sqrt{4Dt \ln(2)} \quad (13.28)$$

A un instant t donné, les particules ont notablement diffusé dans un domaine dont l'extension spatiale est donnée par $L_{1/2}$ et qui croît avec le temps comme \sqrt{t} . La figure 13.3 représente la densité particulaire $n(x, t)$ en fonction du temps à une position x donnée. Elle tend bien vers zéro pour $t \rightarrow 0$.

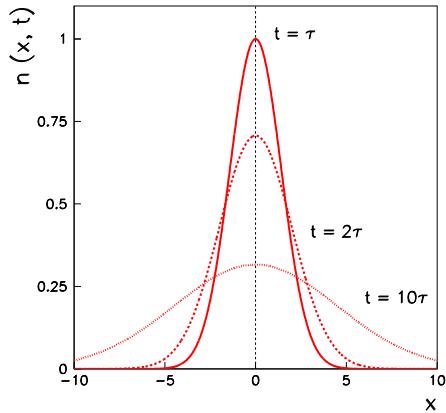


FIGURE 13.2 – Solution de l'équation de la diffusion à trois instants successifs τ , 2τ et 10τ

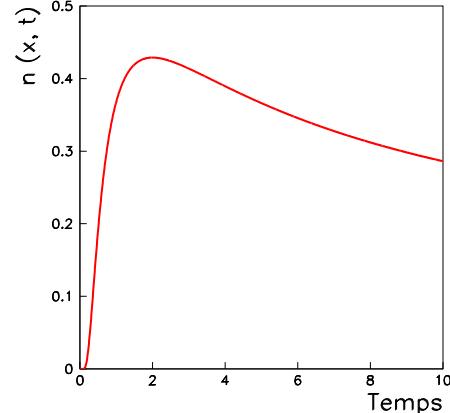


FIGURE 13.3 – Solution de l'équation de la diffusion en fonction du temps à une position x donnée

Conditions aux limites

L'équation (13.24) fait apparaître des dérivées du 1^{er} ordre par rapport au temps et du 2^{ème} ordre par rapport à la position. Les conditions aux limites vont fixer le problème et seront donc responsables

7. Ceci est fondamentalement différent du cas de la propagation où le temps et l'espace jouent un rôle symétrique.

de la grande variété des solutions de l'équation de la diffusion.

Echelles caractéristiques

On suppose que le problème de diffusion posé possède une échelle spatiale caractéristique L . On peut obtenir une échelle de temps caractéristique τ en utilisant le changement de variable :

$$x^* = \frac{x}{L} \quad \text{et} \quad t^* = \frac{t}{\tau}$$

On en déduit :

$$\frac{\partial \rho}{\partial x} = \frac{1}{L} \frac{\partial \rho}{\partial x^*} \quad \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} = \frac{1}{L^2} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^{*2}} \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{\tau} \frac{\partial \rho}{\partial t^*}$$

d'où l'équation aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t^*} = \frac{D \tau}{L^2} \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^{*2}}$$

On dira que les échelles spatiales et temporelles sont *adaptées* lorsque les poids relatifs des deux membres de cette équation sont égaux, ce qui revient à prendre $D \tau / L^2 \approx 1$, soit :

$$L^2 \approx D \tau \tag{13.29}$$

La dissymétrie entre L et D est une traduction de la dissymétrie entre distance et temps de l'équation (13.24).

A l'aide de la table 13.1 et de (13.29), on peut préciser quelques ordres de grandeur :

- avec $D \approx 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ pour un gaz à 25°C , la diffusion met environ $\tau \approx 4 \cdot 10^2 \text{ s}$, soit quelques minutes, pour avoir un effet significatif sur une distance L de 10 cm
- avec $D \approx 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ pour un liquide à 25°C , la diffusion met environ $\tau \approx 4 \cdot 10^6 \text{ s}$, soit 45 jours, pour avoir un effet significatif sur une distance L de 10 cm
- le même calcul montre que le temps caractéristique de diffusion du sucre dans l'eau d'une tasse est de l'ordre de huit semaines. Il vaut mieux compter sur la convection pour sucrer son café que sur la diffusion !
- avec $D \approx 10^{-30} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ pour un solide à 25°C , la diffusion met environ $\tau \approx 10^{28} \text{ s}$, soit $3 \cdot 10^{20}$ années, pour avoir un effet significatif sur une distance L de 10 cm. Dans la pratique, cela signifie que la diffusion dans les solides n'a pas lieu à température ambiante et que pour obtenir des valeurs significatives, il faut observer le phénomène à plus haute température

Dans la pratique, on observe des temps caractéristiques τ inférieurs à ceux cités ci-dessus car la convection que nous avons négligée accélère l'évolution de la densité particulaire dans les gaz et les liquides.

13.2.3 Approche microscopique de la diffusion gazeuse

On se place dans le cas d'un gaz de densité $\rho(x, t)$ diffusé par un support gazeux de densité n_s uniforme.

Calcul du coefficient de diffusion

On considère le modèle suivant :

- toutes les molécules ont la même vitesse v^* égale à la vitesse quadratique moyenne

- dans tout échantillon du système, les vecteurs vitesses des molécules du gaz diffusé dans une des six directions possibles ($\pm \vec{u}_x, \pm \vec{u}_y, \pm \vec{u}_z$) représentent $1/6$ du nombre total de molécules. Ceci traduit de manière simplifiée l'isotropie de la distribution des vitesses
- entre deux chocs sur les molécules du gaz support, les molécules ont un mouvement rectiligne uniforme dans une des six directions ($\pm \vec{u}_x, \pm \vec{u}_y, \pm \vec{u}_z$). En particulier, on néglige les chocs des molécules du gaz diffusé entre elles
- les chocs ont lieu au même instant pour toutes les molécules. L'intervalle de temps entre deux chocs est alors $t^* = v^*/\ell$

On suppose que toutes les molécules ont subit une collision à l'instant t et n'en subiront pas d'autre entre t et $t + t^*$. Les molécules qui peuvent franchir la surface dS dans le sens de \vec{u}_x pendant t^* sont situées dans le cylindre de section dS et de hauteur $\ell = v^*t^*$, compris entre les abscisses $x - \ell$ et x et qui ont un vecteur vitesse parallèle à \vec{u}_x . Le nombre de molécules contenues dans ce cylindre vaut $n(x - \ell) v^* t^* dS$ en notant $n(x - \ell)$ la densité moléculaire moyenne dans le cylindre. En se limitant au premier ordre en t^* , on peut écrire que :

$$n(x - \ell) = n(x) - \ell \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)$$

De plus, parmi toutes les molécules, seule une sur six va dans la direction \vec{u}_x . Le nombre de molécules traversant dS pendant t^* dans le sens de \vec{u}_x est donc :

$$\delta N_g^* = \frac{1}{6} \left[n(x) - \ell \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right) \right] v^* t^* dS \quad (13.30)$$

De la même manière, on obtient le nombre δN_d^* de molécules qui peuvent franchir la surface dS dans le sens $-\vec{u}_x$ pendant le temps t^* :

$$\delta N_d^* = \frac{1}{6} \left[n(x) + \ell \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right) \right] v^* t^* dS \quad (13.31)$$

Le nombre δN (algébrique) de molécules franchissant dS pendant l'intervalle t^* est d'après (13.30) et (13.31) :

$$\delta N_d^* = \delta N_g^* - \delta N_d^* = -\frac{1}{3} \ell v^* t^* dS \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right) \quad (13.32)$$

Pour exprimer la densité de flux de particules $J_n(x, t)$ à l'instant t , la durée dt choisie pour le calcul de δN doit être :

- très inférieure à la durée caractéristique τ de variation des grandeurs macroscopiques telles que la densité particulaire $n(x, t)$.
- très supérieure au temps t^* entre deux chocs pour qu'un comportement collectif macroscopique ait un sens.

Ces deux conditions sont aisément satisfaites car τ est toujours très supérieur à t^* . Par exemple, dans de l'air à $T = 300$ K où $\ell \approx 150$ nm et $v^* \approx 500$ m/s, on a $t^* \approx 0,3$ ns alors que τ est de l'ordre de la seconde.

On peut donc considérer $\partial n / \partial x$ indépendant du temps sur la durée dt . On additionne donc les nombres de particules qui traversent dS entre t^* et $t + t^*$, $t + t^*$ et $t + 2t^*$, $t + 2t^*$ et $t + 3t^*$, jusqu'à atteindre l'instant $t + \sum t^* = t + dt$. On obtient :

$$\delta N = \sum \delta N^* = -\frac{1}{3} \ell v^* dS \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right) dt$$

Par identification avec $\delta N = J_n dS dt$, on obtient :

$$J_n = -\frac{1}{3} \ell v^* \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right) \quad (13.33)$$

La loi de Fick permet d'en déduire une expression du coefficient de diffusion :

$$D = \frac{1}{3} \ell v^* \quad (13.34)$$

Cas d'un gaz parfait

Finalement, en utilisant (2.1) et (13.5), le coefficient de diffusion s'écrit :

$$D = \frac{k_B^{3/2}}{\pi \sqrt{3m} (r_s + r_d)^2} \frac{T^{3/2}}{p} \quad (13.35)$$

Le coefficient de diffusion est proportionnel à $T^{3/2}$ et inversement proportionnel à p . Ces dépendances sont assez bien vérifiées dans les gaz. Cette relation permet de mesurer le coefficient de diffusion. Par exemple, dans le cas de la diffusion du monoxyde de carbone CO dans l'azote N₂ à $T = 300$ K sous la pression atmosphérique (avec $r_s \approx r_d \approx 1,5$ Å), on obtient $D \approx 2,5 \cdot 10^{-5}$ m²/s, alors que la valeur expérimentale est $D_{exp} = 2,1 \cdot 10^{-5}$ m²/s.

L'importance de cette relation vient du fait qu'elle permet de relier une quantité macroscopique (le coefficient de diffusion D) et une quantité microscopique associée aux collisions (la section efficace $\sigma = (r_s + r_d)^2$).

La dépendance de D en $1/\sqrt{m}$ est connue sous le nom de *loi de Graham* et est utilisée pour séparer les isotopes d'un même corps par diffusion.

Cas de l'autodiffusion

Dans le cas de l'autodiffusion, le coefficient D donné par (13.34) varie avec la densité par l'intermédiaire de la dépendance du libre parcours moyen ℓ avec la densité (13.4). Or on avait supposé pour établir l'équation de la diffusion (13.24) que le coefficient D était uniforme.

Il y a un moyen de contourner la difficulté et de simuler l'autodiffusion en étudiant la diffusion d'isotopes très peu abondants dans un gaz support homogène, par exemple la diffusion du deutérium D₂ dans l'hydrogène H₂. Dans ce cas, le libre parcours moyen ℓ et donc le coefficient de diffusion D dépendent de la densité ρ_{H_2} de l'hydrogène, qui est quasiment uniforme. La densité ρ_{D_2} du deutérium est elle solution de l'équation de la diffusion. Le coefficient d'autodiffusion suit donc les lois (13.34) et (13.35). Par exemple, la figure 13.4 montre la variation attendue en $T^{3/2}$ du coefficient d'autodiffusion de l'argon.

13.2.4 Diffusion moléculaire dans les liquides

L'hypothèse de base des théories de transport dans les gaz est que les interactions entre molécules sont négligeables dans l'intervalle de temps entre deux chocs (§ 13.2.3). Cette hypothèse n'est plus valable pour les liquides au sein desquels les interactions sont toujours très importantes.

On pourrait montrer⁸ que dans le modèle des sphères dures, si une particule de rayon R se déplace par rapport au liquide avec la vitesse \vec{v} , la force d'interaction avec le liquide est donnée par la force

8. Voir par exemple "E. Guyon, J.P. Hulin et L. Petit, *Hydrodynamique physique*, InterEditions, Paris, 1991 (Bibliothèque du Magistère)", page 36

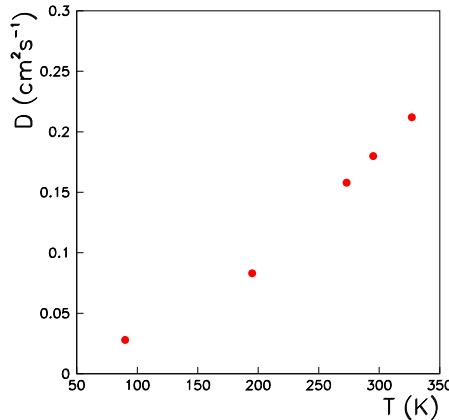


FIGURE 13.4 – Variation du coefficient d'autodiffusion de l'argon en fonction de la température (à pression normale)

de Stokes :

$$\vec{F} = -\frac{\vec{v}}{\mu} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{1}{6\pi\eta R}$$

où η est la *viscosité* du fluide et μ son *coefficient de mobilité*. Si la particule est de petite dimension (c'est à dire si R est typiquement inférieur au micromètre), on peut calculer le coefficient de diffusion D correspondant⁹ :

$$D = \mu k_B T \quad \text{soit encore} \quad D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (13.36)$$

Cette relation est connue sous le nom de *relation d'Einstein* et explique le mouvement brownien. Le coefficient D représente un étalement en l'absence de force extérieure, mais en présence d'agitation thermique.

La relation (13.36) est en bon accord avec les mesures expérimentales. Par exemple, on obtiendrait $D = 2,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ pour une molécule de diamètre 1 nm et une viscosité $\eta = 10^{-3} \text{ Pa.s}$. On peut remarquer que cette valeur est très inférieure aux valeurs typiques des coefficients de diffusion dans les gaz.

Exercice 13.1 : Diffusion de l'hydrogène à travers une membrane

On modélise la diffusion de l'hydrogène à travers les parois d'un ballon de baudruche par un problème à une dimension en régime permanent où en $x = 0$, la concentration massique c_0 de l'hydrogène est de 80 g/m^3 , tandis. On suppose que cette concentration C_L mesurée en $x = L = 0,1 \text{ mm}$ est négligeable.

Quelle est la masse d'hydrogène perdue par unité de temps par un ballon sphérique de surface $S = 0,1 \text{ m}^2$ gonflé sous un bar à 300 K ?

On donne le coefficient de diffusion de l'hydrogène à travers la membrane : $D = 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$

9. C'est le sujet de l'article de A. Einstein de 1905 relatif au mouvement brownien...

Exercice 13.2 : Enrichissement de l'uranium

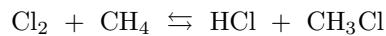
Dans les centrales nucléaires françaises (basées sur la filière PWR), on utilise de l'uranium, dont seul l'isotope 235 est fissile. Or dans la nature, $^{235}_{92}U$ ne représente que 0,71% de l'uranium, le reste étant essentiellement l'isotope 238.

Sachant que les deux isotopes ont les mêmes propriétés chimiques, expliquer comment on peut enrichir l'uranium naturel en isotope 235 en utilisant de l'hexafluorure d'uranium UF_6 gazeux.

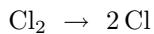
On donne la masse molaire du fluor $M_F = 19$.

Exercice 13.3 : Modèle d'une réaction chimique

On considère la réaction chimique de chloration du méthane :



Pour démarrer cette réaction, il faut fournir de la lumière au système, afin de produire des radicaux libres selon :



Ceci peut se faire en envoyant un faisceau de lumière dans un volume fermé. On suppose que cette réaction produit p radicaux libres par unité de temps et par unité de volume. On note S la section illuminée du récipient et $2a$ sa longueur.

Donner l'expression de la densité volumique $n(x, t)$ de radicaux dans le volume en notant D leur diffusivité.

13.3 Diffusion thermique

On s'intéresse dans ce paragraphe au transfert thermique qui se produit entre deux états d'équilibre d'un système. Le transfert constitue une transformation du système, que l'on supposera suffisamment lente pour être considérée comme quasi statique (§ 13.1). Il existe trois manières différentes de transférer de l'énergie sous forme thermique¹⁰ :

1. la *conduction*, qui correspond à un transfert thermique avec support matériel mais sans transfert de matière. L'étude de ce mode de transfert thermique (également appelé *diffusion thermique*, ou *conduction thermique*), est l'objet de ce paragraphe
- la *convection*, qui correspond à un transfert thermique avec support matériel mais avec transfert de matière. La convection est *libre* lorsqu'elle se produit naturellement, et *forcée* dans le cas contraire. Ce mode de transfert thermique ne sera pas étudié dans ce cours
- le *rayonnement*, qui correspond à un transfert thermique par des phénomènes électromagnétiques, même en l'absence de transfert de matière. Ce mode de transfert thermique sera étudié au chapitre 14

10. L'expression usuelle "transfert de chaleur" est à prohiber car par définition, la "chaleur" est le transfert d'énergie...

13.3.1 Mise en évidence expérimentale

En 1789, le physicien hollandais J. Ingen-Housz a décrit une expérience permettant de comparer les diffusions thermiques dans plusieurs matériaux métalliques. Elle était réalisée en enduisant de cire des tiges métalliques de même forme, dont une extrémité est en contact avec un thermostat contenant de l'eau bouillante (figure 13.5).

On constate que la température augmente au cours du temps sur les tiges, faisant fondre la cire, mais plus ou moins rapidement selon les matériaux. Ceci met en évidence les différences de diffusion thermique entre les matériaux.

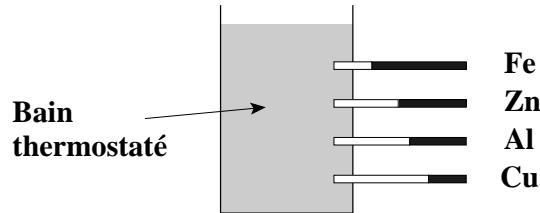


FIGURE 13.5 – Principe de l'expérience de Ingen Housz permettant de comparer la diffusion thermique de plusieurs matériaux. La longueur de cire fondu sur les barreaux met en évidence les différences de diffusion thermique entre les matériaux

On constate donc que lorsqu'une différence de température existe, un flux d'énergie, orienté des zones chaudes vers les zones froides tend à uniformiser la température. Ce flux n'est associé ni à un déplacement global de matière ni à un travail.

13.3.2 Approche macroscopique

Définitions

On définit le *flux thermique* I_u comme le flux d'énergie interne U , sans travail, à travers une surface¹¹ :

$$I_u = \frac{dU}{dt} \quad (13.37)$$

On introduit également le *courant thermique volumique* ou *courant volumique d'énergie interne sans travail* \vec{J}_u dont le flux à travers une surface (Σ) est donné par :

$$I_u = \iint_{(\Sigma)} \vec{J}_u \cdot \vec{n} d\Sigma \quad (13.38)$$

où \vec{n} est une normale unitaire à la surface.

Loi de conservation

Pour un système fermé occupant un volume (V) délimité par une surface (Σ), le bilan d'énergie interne entre les instants t et $t + dt$ s'écrit :

$$dU = \delta Q + \delta Q^c \quad (13.39)$$

11. On peut relier cette définition à celle du flux de particules par unité de surface $I_n = \delta N/dt$, ou du flux de charge électrique $I = \delta q/dt$.

où le terme d'échange thermique δQ est relié au flux thermique reçu à travers la surface et où δQ^c correspond à une éventuelle création d'énergie au sein du système (réaction chimique ou effet Joule dû au passage d'un courant dans une résistance par exemple). En appelant u l'énergie interne massique, ρ la masse volumique, ρu l'énergie interne volumique et σ_u l'apport d'énergie volumique par unité de temps¹², on a :

$$dU = d \left(\iiint_{(V)} \rho u dV \right) \quad \delta Q = -dt \times \iint_{(\Sigma)} \vec{J}_u \cdot \vec{n} d\Sigma \quad \delta Q^c = \iiint_{(V)} \sigma_u dV$$

En utilisant le théorème d'Ostrogradsky (A.52), le bilan d'énergie interne (13.39) s'écrit :

$$\frac{d}{dt} \left[\iiint_{(V)} \rho u dV \right] = \iiint_{(V)} \frac{\partial(\rho u)}{\partial t} dV = - \iiint_{(V)} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_u dV + \iiint_{(V)} \sigma_u dV$$

Comme ceci est valable pour tout volume (V), on en déduit l'équation locale dite *équation de continuité relative à l'énergie interne* :

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_u + \sigma_u \quad (13.40)$$

On a de plus $d(\rho u) = \rho c_v dT$ où c_v est la capacité thermique massique à volume constant. On en déduit :

$$\rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_u + \sigma_u \quad (13.41)$$

Loi de Fourier

Lorsque la température du système considéré est uniforme, on constate qu'il n'y a aucun transfert thermique en son sein. Un transfert thermique n'est possible qu'à partir du moment où il existe des différences de température dans le système.

La *loi de Fourier* (1815) est une loi phénoménologique, comme le sont les lois d'Ohm et de Fick, et traduit la proportionnalité entre le courant thermique \vec{J}_u et le gradient de température $\vec{\nabla}(T)$:

$$\vec{J}_u = -\lambda \vec{\nabla}(T) \quad (13.42)$$

où le coefficient λ , toujours positif, représente la *conductivité thermique* et s'exprime en W/m/K. Les limitations de cette loi phénoménologique sont notables pour des gradients de température trop forts (qui nécessitent l'introduction de termes d'ordre supérieur) ou trop faibles (de l'ordre des fluctuations). La table 13.2 donne des valeurs de conductivité thermique pour quelques matériaux. On peut retenir qu'on a généralement $\lambda_{solide} \gg \lambda_{liquide} \gg \lambda_{gaz}$.

Variation de la conductivité thermique avec la température

La variation de la conductivité thermique avec la température est représentée pour quelques corps sur les figures 13.6 et 13.7. On peut principalement distinguer :

- **Les métaux :**

La conduction dans les métaux est assurée par les électrons libres, ce qui explique le lien général qui existe entre la conductivité électrique et la conductivité thermique, ainsi que l'exprime la loi de Wiedemann et Franz (13.58). Elle est donc très sensible à la pureté du métal. La figure 13.6 représente la conductivité du cuivre qui présente un maximum vers 20 K. Qualitativement, ceci s'explique de la façon suivante :

12. Cet apport d'énergie interne peut être dû à un dégagement de chaleur par effet Joule ou à une réaction chimique exothermique. Il est par ailleurs parfois noté w .

	Cuivre	Acier inox	Verre	Corps humain	Bois	Air
λ (W/m/K)	389	16	1,2	0,5	0,23	$24 \cdot 10^{-3}$
κ ($10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$)	114	4	0,58	0,1	0,45	
β (10^3 SI)	36,5	8	1,58	1,6	0,34	

TABLE 13.2 – Conductivités thermiques λ , diffusivités thermiques κ et effusivités β pour quelques matériaux à température ambiante

- A basse température, les impuretés du métal deviennent prépondérantes et réduisent la conductivité thermique
- Vers les hautes températures, les vibrations du réseau peuvent être décrites comme un gaz de phonons dont la densité augmente avec la température, ce qui diminue la conductivité thermique

Qualitativement, tous les métaux se comportent ainsi et ont une conductivité thermique de l'ordre de 1 cal/cm/K/s pour des températures supérieures à 100 K

• **Les solides non métalliques et les liquides :**

La propagation de la chaleur est assurée par l'agitation thermique qui induit un mouvement des phonons ou des atomes. La conductivité thermique augmente généralement avec la température

• **Les gaz :**

De manière générale, les gaz sont moins bons conducteurs thermiques que les solides ou les liquides. Néanmoins, au contraire des solides, ils sont soumis à la convection qui augmente leur possibilité de transfert thermique. Un corps contenant de l'air dont on empêche la convection sera donc un bon isolant thermique (double vitrage, fourrures animales et laine de verre par exemple)

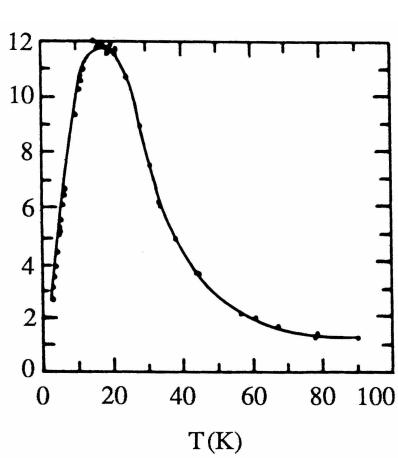


FIGURE 13.6 – Conductivité thermique (en cal/cm/K/s) du cuivre (d'après [14, page 45])

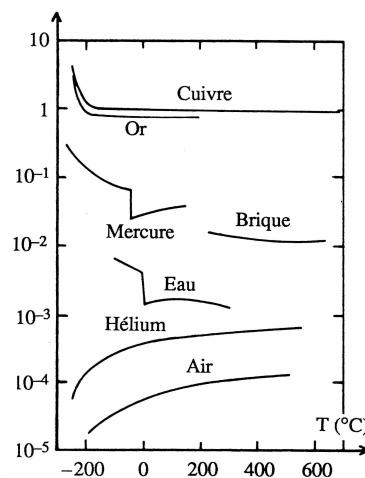


FIGURE 13.7 – Conductivité thermique (en cal/cm/K/s) de divers corps (d'après [14, page 45])

Equation de la diffusion thermique

En utilisant la loi de Fourier (13.42) pour exprimer \vec{J}_u dans l'équation (13.40), on obtient :

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (\lambda \vec{\nabla}(T)) + \sigma_u = \lambda \Delta T + \sigma_u \quad (13.43)$$

en supposant que λ est uniforme¹³. On a de plus $d(\rho u) = \rho c_v dT$ où c_v est la capacité thermique massique à volume constant. On en déduit *l'équation de la diffusion thermique* ou *équation de diffusion de la chaleur* :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_v} \Delta T + \frac{\sigma_u}{\rho c_v} \quad (13.44)$$

Cette relation n'est pas invariante par renversement du temps. La diffusion thermique est donc un processus irréversible.

Dans le cas des milieux condensés (liquides ou solides), $c_p \approx c_v$. Comme c_p est facilement mesurable, on a introduit historiquement la *diffusivité thermique* κ définie par :

$$\kappa = \frac{\lambda}{\rho c_p} \approx \frac{\lambda}{\rho c_v} \quad (13.45)$$

Une grande diffusivité thermique κ correspond à une grande conductivité thermique λ et à une faible inertie au transfert de la chaleur, mesurée par ρc_v . La table 13.2 recense les diffusivités thermiques de quelques corps. On appellera donc généralement *équation de la diffusion thermique* la relation :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \Delta T + \frac{\sigma_u}{\rho c_v} \quad \text{ou encore} \quad \Delta T = -\frac{\sigma_u}{\lambda} \quad (13.46)$$

pour un régime stationnaire. Comme dans le cas de la diffusion moléculaire, cette équation est semblable à l'équation de Poisson de l'électrostatique, ou à l'équation de Laplace en l'absence de source de chaleur.

Conditions aux limites

Pour résoudre cette équation, on a besoin de connaître quelques conditions aux limites. En particulier, on pourra parfois utiliser la *loi de Newton* (1.14) qui décrit l'échange d'énergie thermique entre le matériau et le milieu extérieur.

Echelles caractéristiques

Comme pour la diffusion de particules, on peut montrer qu'il existe une échelle de longueur L et de temps τ caractéristiques de la diffusion thermique, reliées entre elles par :

$$L^2 \approx \kappa \tau \quad (13.47)$$

On en déduit qu'un corps, plongé dans un thermostat à la température T_0 , acquiert cette température au bout d'un temps $\tau \approx L^2/\kappa$. A l'aide de la table 13.2, on peut préciser quelques ordres de grandeur : pour du cuivre, il faut environ 88 s pour avoir un effet significatif sur une distance L de 10 cm, alors qu'il faut environ 5 h pour obtenir le même effet sur du verre. La proportionnalité entre le temps caractéristique τ et la distance L^2 a plusieurs conséquences :

13. On vient de voir qu'en toute rigueur, cette hypothèse n'est vérifiée que sur une certaine plage de température (voir figures 13.6 et 13.7).

- ceci explique pourquoi les bâties de plusieurs siècles sont si froides : les murs étant très épais (jusqu'à un mètre), la température interne est insensible à la température externe. Et comme elles ne sont jamais chauffées, elles restent toujours froides
- de manière générale, avant l'invention des matériaux isolants spécifiques, on ne pouvait jouer que sur L pour ralentir les échanges thermiques avec l'extérieur

Solution en régime stationnaire sans terme de production

On considère un système unidimensionnel en régime stationnaire. L'équation de la diffusion thermique se résume à :

$$\frac{d^2T}{dx^2} = 0$$

D'après la loi de Fourier, on obtient en intégrant :

$$\frac{dT}{dx} = \text{cste} = -\frac{J_{u,x}}{\lambda} \quad \text{et} \quad T(x) = -\frac{J_{u,x}}{\lambda}x + T(0)$$

où $T(0)$ est la température évaluée à l'origine.

Solution en régime quelconque sans terme de production

La résolution dans le cas général de l'équation (13.46) n'est pas simple. On admettra que la solution en est :

$$T(x, t) = \frac{\text{cste}}{\sqrt{4\pi\kappa t}} e^{-\frac{x^2}{4\kappa t}} \quad (13.48)$$

On peut remarquer que la fonction $T(x, 0)$ est nulle en tout point d'abscisse $x \neq 0$. Cela signifie qu'à l'instant initial ($t = 0$), toute l'énergie interne est accumulée au point pris comme origine spatiale, avant le démarrage du processus de diffusion. La figure 13.8 représente cette solution à trois instants successifs $t = \tau$, $t = 5\tau$ et $t = 20\tau$. Comme pour la diffusion de particules, on observe un étalement des graphes lorsque le temps s'écoule. La largeur à mi-hauteur $L_{1/2}$ de cette courbe s'écrit :

$$L_{1/2} = 2\sqrt{4\kappa t \ln(2)} \quad (13.49)$$

A un instant t donné, la chaleur a notablement diffusé dans un domaine dont l'extension spatiale est donnée par $L_{1/2}$ et qui croît avec le temps comme $\sqrt{\kappa t}$.

Ce résultat explique l'inefficacité des phénomènes de diffusion à grande distance. Pour l'air par exemple, on a $\sqrt{\kappa t} = 1$ cm pour $t = 10$ s et $\sqrt{\kappa t} = 10$ cm pour $t = 10^2$ s ≈ 20 min. On voit sur cet exemple que le chauffage d'une pièce par diffusion thermique uniquement serait quasiment impossible. Heureusement, dans ce cas, il existe également de la convection !

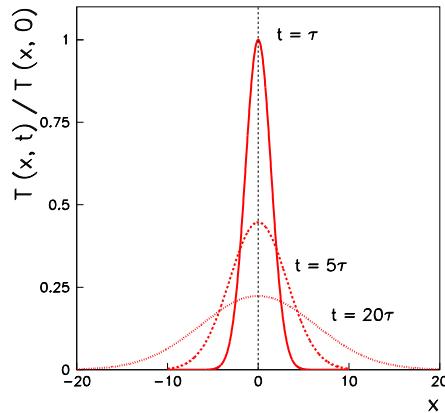


FIGURE 13.8 – Solutions de l'équation de diffusion de la chaleur à trois instants successifs τ , 5τ et 20τ

Exercice 13.4 : Equilibre thermique dans un barreau

On considère un barreau solide, de base cylindrique droite, de conductivité λ , de section S et de longueur L le long de l'axe Ox , dont les extrémités sont portées aux températures T_1 en $x = 0$ et $T_2 < T_1$ en $x = L$. On suppose que la température ne dépend que de la position longitudinale x et que les échanges thermiques à travers la surface latérale du barreau sont négligeables.

1. Déterminer le profil thermique le long du barreau
2. En déduire le flux thermique par conduction entre les abscisses $x = 0$ et $x = L$

Conductances et résistances thermiques

On vient de voir sur un exemple que le flux thermique Φ est proportionnel à la différence de température ΔT . On admettra que ceci se généralise à tout régime stationnaire. On appelle alors *conductance thermique* G_u et *résistance thermique* R_u les coefficients tels que :

$$\Phi = G_u \Delta T \quad \text{et} \quad R_u = \frac{1}{G_u} \quad (13.50)$$

Ces notions sont très utilisées dans la pratique. Pour transmettre un flux thermique, on cherchera à minimiser la résistance thermique. Au contraire, une bonne isolation thermique nécessitera une forte résistance thermique.

13.3.3 Applications

On considère plusieurs applications classiques de la diffusion thermique, en régime stationnaire et en régime non permanent.

Régime sinusoïdal

En supposant une fluctuation $\theta = T - T_m$ de la température T autour de sa valeur moyenne T_m , l'équation de la diffusion thermique unidimensionnelle s'écrit en l'absence de source thermique :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \text{soit} \quad \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \frac{1}{\kappa} \frac{\partial \theta}{\partial t} = 0 \quad (13.51)$$

On peut montrer que dans le cas d'une variation sinusoïdale de la forme :

$$\theta = \theta_m e^{\pm r x} e^{i \omega t}$$

la solution se met sous la forme :

$$\theta = \theta_m e^{-\frac{x}{\delta}} \cos(\phi) \quad \text{avec} \quad \delta = \sqrt{\frac{2\kappa}{\omega}} \quad \text{et} \quad \phi = \omega t - \frac{x}{\delta} - \frac{\pi}{4} \quad (13.52)$$

où δ , homogène à une longueur, représente *l'épaisseur thermique*. Tout se passe comme si une onde thermique se propageait dans le milieu, avec un amortissement semblable à l'effet de peau dans les conducteurs électriques. On observe donc sur ce modèle qu'à une profondeur de quelques δ , les fluctuations de températures sont négligeables. Par exemple, dans le cas des fluctuations quotidiennes de température, l'épaisseur thermique du sol vaut $\delta = 8,7$ cm. Elle vaut $\delta = 1,7$ m dans le cas des fluctuations annuelles de température. Cette notion d'épaisseur thermique sert à expliquer plusieurs phénomènes bien connus :

- La température sera uniforme tout au long de l'année dans une cave : idéal pour le stockage du vin !
- Ceci explique pourquoi les verres de terre réussissent à passer l'hiver, même lorsqu'il gèle. Il leur suffit de descendre suffisamment profondément

On pourrait pousser encore plus loin la comparaison avec l'effet de peau de l'électromagnétisme en remarquant que cette onde thermique a une vitesse de phase v_ϕ donnée par :

$$v_\phi = \delta \omega = \sqrt{2\kappa\omega}$$

qui montre que le milieu est dispersif. Plus la pulsation est élevée, plus l'onde est arrêtée rapidement (car δ diminue), mais elle le fait plus rapidement car sa vitesse est plus grande. En plus d'une atténuation de l'amplitude dans un rapport $e^{-x/\delta}$, toute variation de température se propage donc dans le sol avec un retard t tel que :

$$\omega t = \frac{x}{\delta}$$

Par exemple, ce retard est de l'ordre du mois à une profondeur de 2 m. Pour les variations diurnes, le retard est de deux jours à la même profondeur. Une cave est donc entièrement insensible aux effets journaliers.

Température de contact

Le problème de la température de contact est lié à l'interprétation de la sensation de chaud ou de froid différente que l'on constate en touchant des objets néanmoins à la même température (par exemple du bois et du marbre). Qualitativement, ceci s'explique par un écoulement de chaleur du corps humain vers l'objet, d'autant meilleur que celui-ci est bon conducteur thermique.

On considère deux matériaux (1) et (2) en contact à des températures T_1 et T_2 différentes avec $T_1 < T_2$. On prend les notations de la figure 13.9. A partir du moment où les deux corps sont en

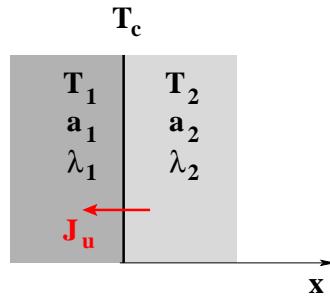


FIGURE 13.9 – Contact entre deux milieux (1) et (2) de températures respectives T_1 et $T_2 > T_1$

contact, il y a diffusion thermique du corps (2) vers le corps (1). Le flux thermique étant le même entre les deux matériaux, on a :

$$-\lambda_1 \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_1 (0) = -\lambda_2 \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_2 (0) \quad (13.53)$$

On introduit une température de contact T_c intermédiaire entre T_1 et T_2 et on pose $\theta_1 = T_1 - T_c$ et $\theta_2 = T_2 - T_c$. D'après (13.52), on peut écrire¹⁴ :

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial \theta}{\partial x} = \theta_m e^{-\frac{x}{\delta}} \left[-\frac{1}{\delta} \cos \left(\omega t - \frac{x}{\delta} \right) + \frac{1}{\delta} \sin \left(\omega t - \frac{x}{\delta} \right) \right]$$

A l'aide de cette équation, on peut réécrire (13.53) sous la forme :

$$\lambda_1 \theta_{1,m} \left[-\frac{1}{\delta} \cos(\omega t) + \frac{1}{\delta} \sin(\omega t) \right] = \lambda_2 \theta_{2,m} \left[-\frac{1}{\delta} \cos(\omega t) + \frac{1}{\delta} \sin(\omega t) \right]$$

d'où :

$$\frac{\lambda_1 \theta_{1,m}}{\delta_1} = \frac{\lambda_2 \theta_{2,m}}{\delta_2} \quad \text{ou encore} \quad \frac{\lambda_1 \theta_{1,m}}{\sqrt{\kappa_1}} = \frac{\lambda_2 \theta_{2,m}}{\sqrt{\kappa_2}} \quad (13.54)$$

On définit *l'effusivité thermique* β par :

$$\beta = \frac{\lambda}{\sqrt{\kappa}} = \sqrt{\lambda \rho c_p}$$

Le tableau 13.2 donne les effusivités de certains corps. On peut réécrire (13.54) sous la forme :

$$\beta_1 (T_c - T_1) = \beta_2 (T_c - T_2) \quad \text{ou encore} \quad T_c = \frac{\beta_1 T_1 + \beta_2 T_2}{\beta_1 + \beta_2}$$

La température de contact est la température moyenne des deux matériaux, pondérée par leurs effusivités.

Par exemple, si on touche une pièce de bois à 100 °C, la température de contact est $T_c \approx 47$ °C, si on suppose que la température de la main est 36 °C. Si on touche un morceau de cuivre à la même température, on a cette fois $T_c \approx 97$ °C. On trouve là l'intérêt d'un manche en bois pour équiper une casserole !

14. On applique ce résultat venant du régime sinusoïdal car tout régime variable peut se décomposer en une somme de régimes sinusoïdaux.

Exercice 13.5 : Equilibre thermique d'une sphère radioactive

Une sphère homogène de rayon R est constituée d'un matériau radioactif, de conductivité thermique λ , et dégageant une puissance thermique de densité volumique constante w .

1. Déterminer la distribution de température dans la sphère en régime permanent sachant que sa surface est maintenue à la température constante T_0
2. Quel est le flux thermique Φ sortant de la sphère ?

Exercice 13.6 : Double vitrage

On considère une vitre en verre d'épaisseur ℓ , de conductivité thermique λ , perdant la puissance P par conduction thermique par sa surface extérieure notée S .

1. Exprimer la différence de température $T_2 - T_1$ entre les deux faces de la vitre en fonction de P , ℓ , λ et S
2. On considère deux vitres comme celle décrite ci-dessus, chacune d'épaisseur $\ell/2$, séparées par une lame d'air d'épaisseur $\ell/2$ et de conductivité thermique λ_a . On note P' la nouvelle puissance de fuite. Evaluer le rapport P/P'
Application numérique pour $\lambda = 1 \text{ W/m/K}$ et $\lambda_a = 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ W/m/K}$.

13.4 Diffusion de charges

Le phénomène de *conduction électrique* est lié à un gradient de potentiel électrostatique, et entraîne un transport de charges électriques. On définit le vecteur *densité volumique de courant* \vec{J}_e comme étant le nombre de charges qui traversent une surface unité pendant l'unité de temps.

La *loi d'Ohm* s'écrit :

$$\vec{J}_e = -\gamma \vec{\nabla}(\phi) \quad (13.55)$$

où γ est la conductivité électrique et ϕ le potentiel électrostatique. La conservation de la charge électrique permet d'écrire que :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_e = 0 \quad (13.56)$$

où ρ est la densité volumique de charge. En utilisant l'équation de Poisson, un calcul élémentaire montre que la densité volumique de charges ρ vérifie :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\gamma}{\epsilon_0} \rho = 0 \quad (13.57)$$

La conductivité thermique λ et la conductivité électrique γ sont généralement reliées : les métaux ayant une forte conductivité électrique ont également une forte conductivité thermique. Ces deux conductivités sont d'ailleurs reliées par la *loi de Wiedemann et Franz* :

$$\frac{\lambda}{\gamma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T = 2,45 \cdot 10^{-8} T \quad (13.58)$$

13.5 Diffusion de quantité de mouvement

Dans les paragraphes précédents, on a montré comment la diffusion pouvait affecter des grandeurs scalaires (densité particulaire, température, etc ...). Dans ce paragraphe, on va montrer sur l'exemple de la quantité de mouvement que ce phénomène peut également concerner des grandeurs vectorielles.

13.5.1 Définition macroscopique de la viscosité

On considère dans un gaz deux plaques parallèles, la seconde se déplaçant à la vitesse \vec{v} par rapport à la première supposée fixe (figure 13.10). L'expérience montre que le gaz est en partie entraîné par la plaque mobile en raison des forces de frottement dues à la différence de vitesse entre la plaque et les molécules du gaz. La grandeur X transportée par chaque molécule est la quantité de mouvement $m v_z$ de cette molécule suivant l'axe \vec{u}_z . D'après (13.10), le courant volumique de quantité de mouvement est :

$$\vec{J}_p = -\frac{1}{3} n_v \ell v_m \frac{\partial(m v_z)}{\partial x} \vec{u}_x$$

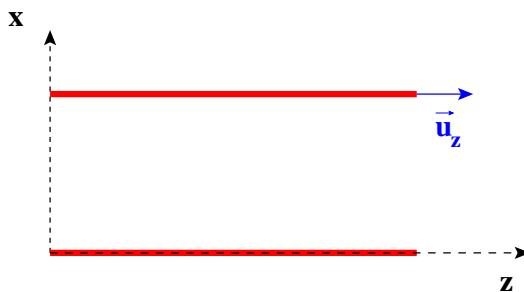


FIGURE 13.10 – Le glissement dans un gaz d'une plaque par rapport à une autre provoque un transport de quantité de mouvement par les molécules du gaz

On définit la *viscosité* ou *viscosité dynamique* η par :

$$\vec{J}_p = -\eta \frac{\partial v_z}{\partial x} \vec{u}_x \quad (13.59)$$

L'unité SI de la viscosité est le *Poiseuille*¹⁵ (1 Pl = 1 Pa s). Le signe négatif signifie que la force est opposée à la direction Ox lorsque le gradient de vitesse est positif.

En utilisant le libre parcours moyen donné par le modèle des sphères dures (13.3) et la vitesse moyenne (2.1) donnée par la distribution de Maxwell, on obtient pour la viscosité :

$$\eta = \frac{1}{6 \pi^{3/2}} \frac{\sqrt{m k_B T}}{R^2}$$

Cette loi de variation de la viscosité avec la température est bien vérifiée expérimentalement. La mesure de la viscosité d'un gaz permet ainsi de remonter au diamètre R de ses molécules dans le modèle des sphères dures.

13.5.2 Équation de diffusion de la quantité de mouvement

On pourrait montrer que l'équation de diffusion de la quantité de mouvement peut se mettre sous la forme :

$$\frac{\partial v_x}{\partial t} = \nu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} \quad \text{où} \quad \nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (13.60)$$

15. L'équation aux dimensions du Poiseuille est $[M] [L]^{-1} [T]^{-1}$.

Le paramètre ν , qui dépend des propriétés du matériau, est appelé la *viscosité cinématique*¹⁶.

L'équation (13.60) peut être généralisée à trois dimensions, tant que la convection reste négligeable. On obtient alors :

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \nu \Delta \vec{v} \quad (13.61)$$

13.6 Résumé sur les phénomènes de diffusion

13.6.1 Généralités

On peut résumer certains points communs aux phénomènes de diffusion relevés dans ce chapitre :

- L'origine du phénomène est une inhomogénéité d'une grandeur intensive (densité volumique de particules, température, potentiel électrique)
- Le phénomène de transport est irréversible car les équations ne sont pas invariantes par renversement du temps et va dans le sens d'un retour à l'équilibre
- Le courant volumique de la quantité transportée est proportionnel au gradient de la grandeur intensive qui est la cause du transport

	Loi de conservation	Loi phénoménologique	Équation de la diffusion
Diffusion de particules	$\vec{\nabla} \cdot (\vec{J}_n) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = \sigma_n$	$\vec{J}_n = -D \vec{\nabla}(\rho)$ (Loi de Fick)	$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \Delta \rho + \sigma_n$
Diffusion de la chaleur	$\vec{\nabla} \cdot (\vec{J}_u) + \rho c_v \frac{\partial T}{\partial t} = \sigma_u$	$\vec{J}_u = -\lambda \vec{\nabla}(T)$ (Loi de Fourier)	$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \Delta T + \frac{\sigma_u}{\rho c_v}$
Diffusion de charges	$\vec{\nabla} \cdot (\vec{J}_e) + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$	$\vec{J}_e = -\gamma \vec{\nabla}(\phi)$ (Loi d'Ohm)	$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\gamma}{\epsilon_0} \rho = 0$
Diffusion de quantité de mouvement		$\vec{J}_p = -\eta \vec{\nabla}(v)$	$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \nu \Delta \vec{v}$

TABLE 13.3 – Les quatre principaux phénomènes de diffusion

13.6.2 Phénomènes de transport et irréversibilité

Les phénomènes de transport décrits dans ce chapitre sont des phénomènes irréversibles. Ceci se voit sur les équations de diffusion vues dans ce chapitre en inversant le sens du temps. Les équations sont alors modifiées car la dérivée spatiale reste inchangée alors que la dérivée temporelle change de signe.

16. La viscosité cinématique a pour dimension $[L]^2 [T]^{-1}$.

13.6.3 Remarque sur les phénomènes de propagation par diffusion et par ondes

On peut comparer les équations de diffusion vues dans ce chapitre à l'équation bien connue de la propagation d'une onde d'amplitude A dans la direction Ox :

$$\frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = v \frac{\partial^2 A}{\partial x^2}$$

où v est la *célérité* de l'onde. Les solutions de cette équation sont de la forme :

$$A(x, t) = f(x - vt) + g(x + vt)$$

et décrivent la propagation d'une onde dans les directions $+x$ et $-x$ à la vitesse v constante.

La situation est différente pour les équations de la diffusion qui admettent des solutions pour lesquelles la distance de propagation x varie comme \sqrt{t} . La *vitesse effective* x/t décroît donc avec la distance. Ceci est dû au fait que le flux de la variable qui diffuse (concentration, température, ...) est proportionnel au gradient de celle-ci : plus le front de la variation s'étale, plus la propagation est lente.

Dans le cas où la diffusion est en compétition avec une propagation par onde, les phénomènes diffusifs sont efficaces sur des temps courts ou des petites distances, tandis que la propagation par ondes sera dominante dans les autres cas¹⁷.

17. La convection par le fluide en mouvement donne, comme la propagation par onde, un déplacement linéaire avec le temps.

Chapitre 14

Rayonnement thermique

Sommaire

14.1 Mise en évidence expérimentale	291
14.2 Rayonnement d'équilibre	292
14.3 Corps noir	295
14.4 Etude thermodynamique du rayonnement	297
14.5 Etude corpusculaire du rayonnement	300

Les transferts thermiques décrits au § 13.3 faisaient intervenir des systèmes matériels en contact les uns avec les autres. Dans certains cas, le transfert thermique se fait sans contact entre la source et le récepteur, et sans échauffement du milieu intermédiaire. Il correspond à l'émission d'ondes électromagnétiques induites à l'échelle microscopique par le mouvement de particules chargées à la surface du corps.

On étudie dans ce chapitre les lois du rayonnement issues de l'hypothèse de Planck, et les fonctions thermodynamiques qui leur sont associées.

14.1 Mise en évidence expérimentale

On peut mettre en évidence les propriétés de ce rayonnement par plusieurs expériences simples :

- Des braises chauffent directement un solide (par exemple le corps humain) et non l'air ambiant. Par contre, ce rayonnement est arrêté par un écran opaque
- Ce rayonnement obéit aux lois de l'optique géométrique. Ceci peut se montrer avec l'expérience décrite sur la figure 14.1. Le thermomètre placé au foyer du miroir indique une température supérieure à celle de la pièce. Il reçoit un rayonnement de la part de la lampe
- La surface illuminée par le rayonnement joue un rôle dans la puissance reçue. Ceci peut se montrer avec l'expérience décrite sur la figure 14.2. On constate qu'avec des conditions expérimentales identiques, la température du thermomètre dont le réservoir est recouvert de noir de fumée est plus élevée que celle de l'autre thermomètre

L'expérience montre que tout corps émet ce rayonnement électromagnétique et que son spectre d'émission est continu et d'autant plus décalé vers les hautes fréquences (ie les hautes énergies) que la température est élevée.

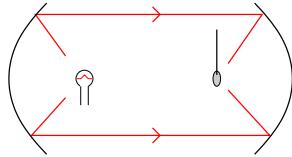


FIGURE 14.1 – Le thermomètre placé au foyer du miroir indique une température supérieure à celle de la pièce. Il reçoit un rayonnement de la part de la lampe

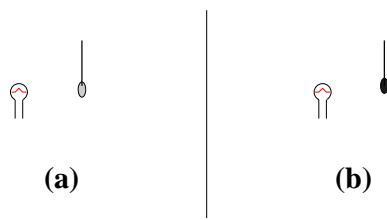


FIGURE 14.2 – A conditions expérimentales identiques, la température d'un thermomètre à alcool dont le réservoir est recouvert de noir de fumée (b) est plus élevée que celle d'un autre thermomètre identique mais sans noir de fumée (a)

14.2 Rayonnement d'équilibre

14.2.1 Energie volumique spectrale

On considère le rayonnement à l'intérieur d'une cavité dont les parois sont maintenues à une température T . Il s'établit un équilibre thermique entre les parois et le rayonnement électromagnétique à l'intérieur de l'enceinte. A partir du 2^{ème} principe, **Kirchhoff** a démontré en 1859 que ce rayonnement ne dépendait que de la température¹. En 1900, **Planck** a montré² par un raisonnement de physique statistique que l'énergie volumique spectrale $u_\nu(\nu, T)$ pouvait se mettre sous la forme :

$$u_\nu(\nu, T) = \frac{1}{V} \frac{dU}{d\nu} = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 \frac{1}{e^{\beta h \nu} - 1} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (14.1)$$

La figure 14.3 représente l'énergie volumique spectrale $u_\nu(\nu, T)$ en fonction de la fréquence ν . On peut également représenter comme sur la figure 14.4 la variation de l'énergie volumique spectrale $u_\lambda(\lambda, T)$ en fonction de la longueur d'onde $\lambda = c/\nu$. Les deux représentations sont reliées par :

$$u_\nu d\nu = -u_\lambda d\lambda \quad \text{c'est à dire} \quad u_\lambda = -u_\nu \frac{d\nu}{d\lambda} = u_\nu \frac{c}{\lambda^2} \quad (14.2)$$

On en déduit :

$$u_\lambda(\lambda, T) = \frac{8\pi c}{\lambda^5} \frac{h}{e^{\beta h c/\lambda} - 1} \quad \text{soit encore} \quad u_\lambda(\lambda, T) = \frac{4c_1}{c\lambda^5} \frac{1}{e^{c_2/(\lambda T)} - 1} \quad (14.3)$$

en introduisant les deux *constantes de rayonnement* c_1 et c_2 :

$$c_1 = 2\pi h c^2 = 374,18 \cdot 10^{-18} \text{ Wm}^2 \quad \text{et} \quad c_2 = \frac{hc}{k_B} = 14,39 \cdot 10^3 \text{ Km} \quad (14.4)$$

14.2.2 Développements limites de la loi de Planck

Les fonctions u_λ et u_ν sont toutes les deux des fonctions positives, tendant vers zéro pour les faibles valeurs et vers l'infini. Les courbes de la figure 14.3 passent par un maximum que l'on détermine par :

$$\frac{du_\nu}{d\nu} = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^2 \frac{3[e^{\beta h \nu} - 1] - \beta h \nu}{[e^{\beta h \nu} - 1]^2} e^{\beta h \nu} = 0$$

1. On trouvera un historique complet de la génèse de la loi de Planck dans [29, page 473].

2. On en trouvera une esquisse de démonstration dans [34, page 359].

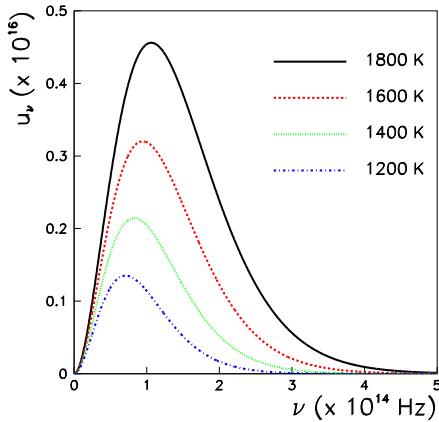


FIGURE 14.3 – Energie volumique spectrale u_ν en fonction de la fréquence ν

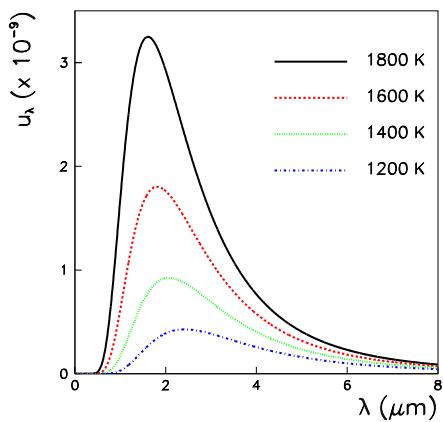


FIGURE 14.4 – Energie volumique spectrale u_λ en fonction de la longueur d'onde λ

La résolution numérique de l'équation $3(1 - e^{-x}) = 0$ donne $x = 2,82$. On obtient finalement :

$$\nu_m = \frac{2,82}{\beta h} = 5,88 \cdot 10^{10} T \quad (14.5)$$

Par exemple, pour $T = 5600$ K (température à la surface du soleil considéré comme un corps noir), le maximum se situe à la fréquence $\nu_m = 3,3 \cdot 10^{14}$ Hz, c'est à dire à la longueur d'onde $\lambda = c/\nu_m = 0,91 \mu\text{m}$.

Remarque 1 : On peut remarquer que la longueur d'onde λ_m correspondant au maximum de la courbe en longueur d'onde n'est pas égale à c/ν_m car les fonctions u_λ et u_ν sont différentes.

Remarque 2 : 98% du rayonnement est émis entre $0,5 \lambda_m$ et $8 \lambda_m$

On peut développer la relation (14.1) vers les basses et les hautes fréquences. On obtient les cas limites suivants :

- dans le cas des faibles fréquences ($h\nu \ll k_B T$) :

$$u_\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{\beta h \nu} = \frac{8\pi k_B T}{c^3} \nu^2 \quad (14.6)$$

Cette équation est connue sous le nom d'*approximation de Rayleigh-Jeans*. Historiquement, Lord **Rayleigh** et **Jeans** avaient auparavant trouvé cette loi expérimentalement et l'avaient expliquée par des arguments thermodynamiques. Néanmoins, ils n'étaient pas parvenu à expliquer pourquoi u_ν s'effondrait dans le domaine des hautes fréquences³

- dans le cas des hautes fréquences ($h\nu \gg k_B T$) :

$$u_\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\beta h \nu} = \frac{8\pi h}{c^3} \nu^3 e^{-\frac{h\nu}{k_B T}} \quad (14.7)$$

Cette équation est connue sous le nom de *loi de Wien*

3. Ce problème est resté célèbre sous le nom de *catastrophe ultraviolette*.

14.2.3 Loi du déplacement de Wien

En posant $x = h c / (\lambda k_B T)$, on peut réécrire (14.3) sous la forme :

$$u_\lambda = \frac{8\pi k_B^5 T^5}{(h c)^4} \frac{x^5}{e^x - 1} \quad (14.8)$$

La détermination du maximum de cette fonction revient à résoudre $5(e^{-x} - 1) - x e^x = 0$. Numériquement, on trouve $x = 4,965$. On en déduit que le maximum λ_m de la fonction $u_\lambda(T)$ vérifie :

$$\lambda_m T = 2898 \text{ } \mu\text{m K} \quad (14.9)$$

Cette loi est connue sous le nom de *loi du déplacement de Wien* car elle a été trouvée expérimentalement par **Wien** en 1893. On peut faire les commentaires suivants :

- Par exemple, pour $T = 5600 \text{ K}$ (température à la surface du soleil considéré comme un corps noir), le maximum se situe à la longueur d'onde $\lambda_m = 0,52 \text{ } \mu\text{m}$ (jaune-vert)
- La loi de Wien montre que plus un corps s'échauffe, plus λ_m devient petit et plus la couleur du corps tend donc vers le bleu. Une bûche qui flambe apparaît jaune à ses endroits les plus chauds et rouge à ses endroits les "moins" chauds

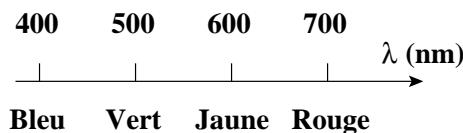


FIGURE 14.5 – Partie visible du spectre du rayonnement

- Un corps humain à 300 K émet un rayonnement centré sur $9,66 \text{ } \mu\text{m}$ (infrarouge)
- La loi de Wien est utilisée pour déterminer la température de surface des étoiles. Les plus chaudes ont un rayonnement visible dans le bleu (Rigel par exemple) et les moins chaudes dans le rouge (Bételgeuse par exemple)
- Le rayonnement cosmique fossile, associé à la température de $2,72 \text{ K}$, correspond à $\lambda_m \approx 1 \text{ mm}$, c'est à dire aux ondes radioélectriques (figure 14.6)

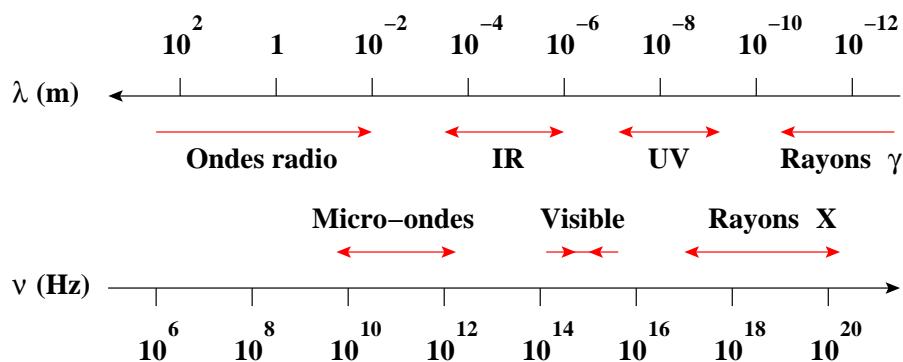


FIGURE 14.6 – Spectre du rayonnement

14.2.4 Loi de Stephan - Boltzmann

En sommant l'énergie interne spectrale u_ν sur toutes les fréquences, on obtient l'énergie interne spectrale totale, soit :

$$\begin{aligned} u &= \int_0^\infty u_\nu d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu \\ &= \frac{8\pi (k_B T)^4}{(h c)^3} \int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad \text{en posant} \quad x = \frac{h\nu}{k_B T} \end{aligned}$$

On obtient finalement⁴ :

$$u = \sigma_B T^4 \quad \text{avec} \quad \sigma_B = \frac{8\pi^5}{15} \frac{k_B^4}{(h c)^3} = 7,56 \cdot 10^{-16} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-4} \quad (14.10)$$

où σ_B est appelé *constante de Stephan*. Cette loi a été établie expérimentalement en 1879 par **Stephan** et interprétée en 1884 par **Boltzmann**. Par exemple, on trouve que la température du rayonnement fossile cosmologique ($T = 2,72$ K) est associée à une densité volumique d'énergie de 0,25 eV/cm³.

14.3 Corps noir

14.3.1 Définition

On peut classer les corps en plusieurs catégories, en fonction de leurs propriétés vis à vis du rayonnement thermique :

- un *corps noir* est un corps capable d'absorber intégralement tout rayonnement incident, quelle que soit sa fréquence ν . Le *facteur d'absorption* d'un corps noir est donc $a_\nu = 1$. Ce sont ces corps qui obéissent aux lois issues du modèle de Planck données au paragraphe § 14.2
- un *corps gris* est un corps dont le facteur d'absorption a_ν est inférieur à un et ne varie pas avec la température
- un *corps coloré* est un corps dont la couleur à température ambiante n'est ni noire, ni grise. Pour de tels corps, l'absorption est sélective et a_ν varie avec la fréquence

S'ils portent ces noms (*noirs, gris ou colorés*), c'est que cela correspond à leur "couleur" en lumière naturelle, à température ambiante.

La réalisation pratique d'un corps noir est en toute rigueur impossible. De manière approchée, on peut réaliser un corps noir par une petite ouverture à la surface d'une enceinte dont les parois intérieures absorbent le rayonnement puisque tout rayonnement qui pénètre dans l'enceinte subira plusieurs réflexions au cours desquelles il sera partiellement absorbé. Après un certain nombre de réflexions, tout le rayonnement sera absorbé. L'ouverture peut donc être vue comme un corps noir.

4. En utilisant la valeur tabulée :

$$\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x - 1} dx = \frac{\pi^4}{15}$$

14.3.2 Energie solaire

La densité d'énergie spectrale solaire est représentée sur la figure 14.7, superposée à une courbe de corps noir pour $T = 5900$ K. Le débit total moyen d'énergie solaire peut donc s'écrire :

$$\dot{W} = 4\pi R_O^2 \sigma_B T^4$$

où $R_O = 7 \cdot 10^8$ m est le rayon du Soleil. On obtient numériquement $\dot{W} = 4,3 \cdot 10^{26}$ W. Cette énergie rayonnée provient des réactions de nucléosynthèse au sein du Soleil⁵. La puissance reçue par une surface d'aire A située à une distance d du Soleil est la fraction $A/(4\pi d^2)$ de la puissance totale rayonnée. En introduisant l'angle apparent α selon lequel on voit le Soleil depuis la Terre ($\alpha = 2R_O/d$), on écrira finalement :

$$P = \frac{1}{4} A \alpha^2 \sigma_B T^4$$

Numériquement, on obtient que le flux d'énergie reçu du Soleil sur la Terre est de 1400 W/m². Cette valeur est évidemment la valeur mesurée en dehors de l'atmosphère terrestre. A la surface de la Terre, plusieurs facteurs diminuent cette puissance reçue :

- environ 50% du spectre est absorbé par l'atmosphère
- le temps d'ensoleillement moyen n'est que de 2500 heures par an

Tout ceci fait que la puissance reçue annuellement au niveau de la mer est en moyenne de 1000 kWh, soit l'équivalent d'environ 100 kg de pétrole.

On constate expérimentalement que 42% de l'énergie est émise sous forme visible, 9% en lumière ultraviolette et 49% en lumière infrarouge.

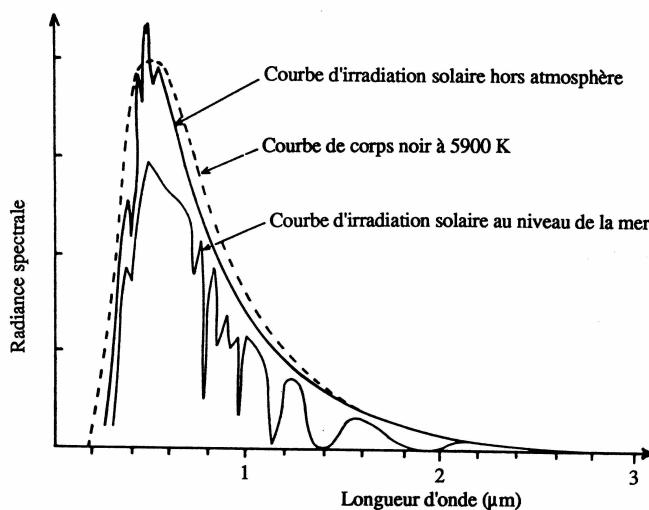


FIGURE 14.7 – Radiance spectrale solaire (figure extraite de [14, page 53])

5. On peut d'ailleurs par ce biais évaluer la perte de masse \dot{M} du Soleil par seconde :

$$\dot{M} = \frac{\dot{W}}{c^2} = 4,7 \cdot 10^9 \text{ kg/s}$$

Comme la masse du Soleil est $M_O = 2 \cdot 10^{30}$ kg, la variation relative $\dot{M}/M_O \approx 10^{-21}$ est néanmoins très faible.

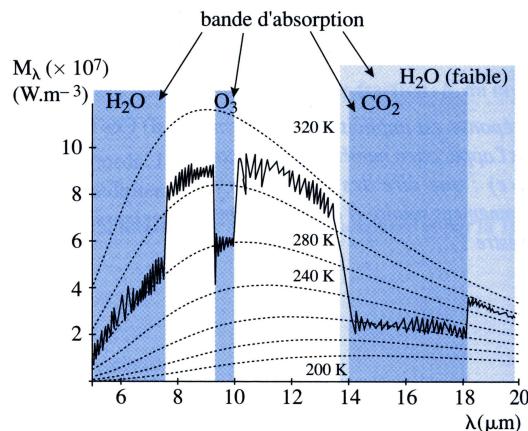
Exercice 14.1 : Rayonnement du corps humain

Evaluer les pertes énergétiques quotidiennes par rayonnement d'un être humain de corpulence moyenne, assimilé à un corps noir de 37 °C, plongé dans un environnement à 0 °C

Exercice 14.2 : Etude d'une lampe à incandescence

Déterminer le diamètre d et la longueur ℓ du filament de tungstène d'une lampe à incandescence de 100 W alimentée sous 200 V, sachant que pour obtenir une lumière suffisamment blanche, la température du filament doit être voisine de 2500 K. On considèrera que toute la puissance électrique est rayonnée, c'est à dire que le vide de l'ampoule est quasiment parfait et que les contacts thermiques du filament avec le culot de la lampe sont négligeables.

On donne la résistivité du tungstène $\rho_W = 8,5 \cdot 10^{-7} \Omega \text{m}$ et son coefficient d'absorption $\alpha_W = 0,35$

Exercice 14.3 : Emittance de la Terre du côté du Sahara


La figure ci-contre représente l'émissivité spectrale d'une portion du Sahara vue de l'espace à midi solaire.

On a superposé les émissivités de corps noir à diverses températures ainsi que les bandes d'absorption de O₃, CO₂ et H₂O

- Que peut-on déduire de ce diagramme ?
- Sachant que la bande d'absorption du méthane et des CFC se situe entre 8 et 12 μm, expliquer pourquoi on cherche actuellement à limiter au maximum le rejet de ces gaz dans l'atmosphère par les activités humaines

14.4 Etude thermodynamique du rayonnement

14.4.1 Fonctions thermodynamiques du rayonnement

Du point de vue thermodynamique, on peut assimiler une onde électromagnétique stationnaire confinée dans une enceinte à un fluide dont l'énergie interne U serait donnée par (14.10) :

$$U = uV = \sigma_B T^4 V \quad (14.11)$$

La 1^{ère} relation de **Gibbs-Helmholtz** (5.68) permet d'obtenir l'énergie libre :

$$F = T \left(- \int \frac{U}{T^2} dT + \phi(V) \right) = - \frac{\sigma_B T^4 V}{3} + T \phi(V)$$

où la constante d'intégration $\phi(V)$ est pour l'instant indéterminée. En utilisant $dF = -S dT - p dV$, on peut en déduire l'expression de l'entropie :

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{4 \sigma_B T^3 V}{3} - \phi(V)$$

Le 3^{ème} principe impose $\phi(V) \equiv 0$. Les expressions finales de l'énergie libre et de l'entropie sont donc :

$$F = - \frac{\sigma_B T^4 V}{3} \quad \text{et} \quad S = \frac{4 \sigma_B T^3 V}{3} \quad (14.12)$$

La *pression de radiation* p s'obtient par :

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{\sigma_B T^4}{3} \quad (14.13)$$

Cette équation d'état représente la pression exercée sur les parois par le rayonnement de photons en équilibre thermique. La relation (14.13) est l'équation d'état du gaz de photons et montre que la pression ne dépend pas du volume mais uniquement de la température. Pour des températures inférieures à 1000 K, la pression du rayonnement est faible. Par contre, elle devient importante pour les températures typiques au centre des étoiles. Par exemple, elle vaut $2,52 \times 10^{12}$ Pa soit 2×10^7 atm pour $T=10^7$ K (figure 14.8).

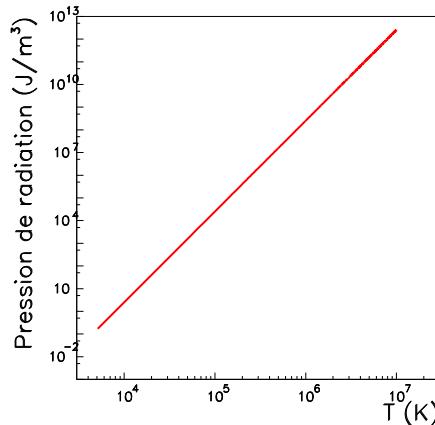


FIGURE 14.8 – Variation de la pression de radiation avec la température

Une modification isotherme du volume de l'enceinte ne modifiera pas la pression. D'après (14.11), on peut écrire⁶ :

$$p = \frac{U}{3V} = \frac{u}{3} \quad (14.14)$$

L'enthalpie H et l'enthalpie libre G du système s'écrivent respectivement :

$$H = U + pV = \frac{4}{3}U = 4pV \quad (14.15)$$

6. Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique, on avait obtenu $p = 2/3 \times u$ (2.20).

et

$$G = H - TS = 4pV - \frac{4}{3}\sigma_B T^4 V \equiv 0 \quad (14.16)$$

L'enthalpie libre du gaz de photon est donc toujours nulle⁷. Le terme de "gaz de photons" est donc à utiliser avec précautions, car on ne retrouve aucun des résultats classiques des gaz..

14.4.2 Loi d'évolution d'une isentropique

De plus, pour une transformation adiabatique réversible, le gaz de photons ne reçoit pas de chaleur d'où :

$$\delta Q = 0 = dU + p dV = \sigma_B d(T^4 V) + p dV = 4\sigma_B T^3 V dT + (\sigma_B T^4 + p) dV$$

On déduit de l'équation d'état (14.13) que $dp = \frac{4}{3}\sigma_B T^3 dT$ d'où :

$$\delta Q = 0 = 3V dp + 4p dV \quad \text{soit} \quad \ln(p^3 V^4) = Cste$$

La transformation isentropique d'un gaz de photons est donc soumise à une loi "analogue" à la loi de Laplace (3.24) qui s'énonce :

$$p^3 V^4 = Cste \quad \text{ou encore} \quad p V^{4/3} = Cste \quad (14.17)$$

On verra un exemple d'application de cette loi au § 16.1.

14.4.3 Capacités thermiques du rayonnement

On peut déduire de (14.11) que :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 4\sigma_B T^3 V$$

où C_V représente la *capacité thermique du rayonnement*. On obtient par exemple (pour 1 cm³) $C_V = 81,6 \cdot 10^{-15}$ J/K pour $T = 300$ K et $C_V = 0,38 \cdot 10^{-3}$ J/K pour $T = 0,5 \cdot 10^6$ K. On voit donc que cette capacité thermique n'est de l'ordre de grandeur des capacités thermiques des systèmes matériels habituels que pour des températures supérieures à plusieurs centaines de milliers de degrés⁸.

D'après (14.13), une transformation isobare d'un gaz de photons est également isotherme. La capacité thermique à pression constante (donnée par $C_p = (\partial H / \partial T)_p$) n'est pas définie et le rapport $\gamma = C_p/C_V$ non plus. L'exposant 4/3 obtenu dans l'équation (14.17) de l'isentropique n'a donc pas la même signification physique que pour le gaz parfait !

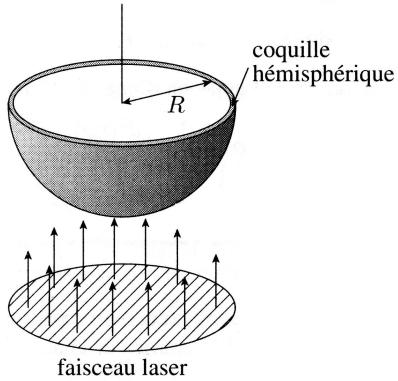
7. Cela signifie en particulier que pour une réaction de photolyse à l'air libre (donc monobare et monotherme) telle que $AB \rightleftharpoons A + B$, le photon qui induit la réaction n'apparaît pas dans la variation d'enthalpie libre entre les composants :

$$\Delta G = G_A + G_B - G_{AB}$$

La constante d'action de masse ne fait jamais intervenir d'activité photonique !

8. Puisque pour 1 cm³, on a :

$$C_V \approx nR \approx \frac{8,314}{22400} \approx 0,37 \cdot 10^{-3} \text{ J/K}$$

Exercice 14.4 : Lévitation par pression de radiation


Une coquille hémisphérique, de masse m et de rayon r , est constituée d'un métal parfaitement réfléchissant. On éclaire la base de cette coquille à l'aide d'un faisceau laser cylindrique de rayon R et de puissance P .

A quelle condition la coquille est-elle maintenue en lévitation ?

14.5 Etude corpusculaire du rayonnement

On peut retrouver la relation (14.14) en utilisant le raisonnement corpusculaire utilisé au § 2.1.3 pour établir la pression cinétique. On considère pour cela une enceinte close de volume V dont les parois sont à la température T . Elle renferme un rayonnement assimilé à des photons d'énergie $\epsilon = h\nu$ associée à la quantité de mouvement \vec{P} telle que :

$$\vec{P} = \frac{h\nu}{c} \frac{\vec{P}}{P} = \frac{\epsilon}{c} \frac{\vec{P}}{P} \quad (14.18)$$

On considère un élément de surface $d\vec{S} = dS \vec{n}$ de ces parois soumis aux chocs des photons de l'enceinte et on étudie le choc (supposé élastique) sur la paroi d'un de ces photons d'énergie ϵ , et de quantité de mouvement incidente et réfléchie \vec{P}_i et \vec{P}_r respectivement. Au cours du rebond, dont on suppose qu'il dure dt , le photon subit la force \vec{f}_i donnée par :

$$\vec{f}_i = \frac{\Delta \vec{P}}{dt} = \frac{\vec{P}_r - \vec{P}_i}{dt}$$

Avec les notations de la figure ci-dessous, on en déduit que :

$$\vec{f}_i = - \frac{2 P_i \cos(\theta)}{dt} \vec{n} = - \frac{2 \epsilon \cos(\theta)}{c dt} \vec{n}$$

La force \vec{F}_i subie par la paroi est alors :

$$\vec{F}_i = \frac{2 \epsilon \cos(\theta)}{c dt} \vec{n} \quad (14.19)$$

Le volume élémentaire $d\tau$ dans lequel doit se trouver le photon pour entrer en collision avec dS pendant dt est $d\tau = c dt \cos(\theta) dS$. La probabilité que le photon s'y trouve vaut :

$$\mathcal{P}(d\tau) = \frac{d\tau}{V} \quad (14.20)$$

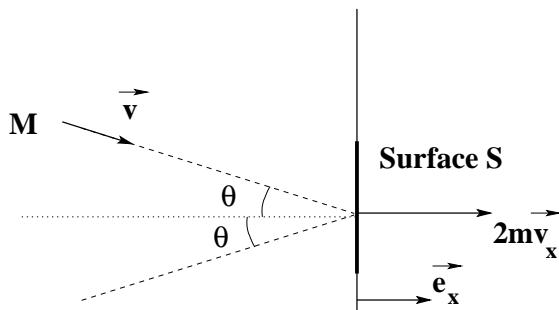


FIGURE 14.9 – Quantité de mouvement transférée à la paroi par chaque photon (cette figure est identique à la figure 2.3)

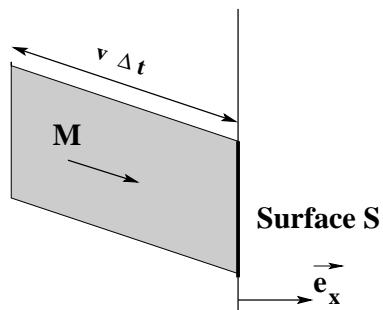


FIGURE 14.10 – Volume initialement occupé par les photons qui viennent heurter la paroi pendant Δt (cette figure est identique à la figure 2.4)

On note $n(\epsilon)$ le nombre de photons d'énergie ϵ et $\mathcal{P}(\epsilon)$ la probabilité associée :

$$\mathcal{P}(\epsilon) = \frac{n(\epsilon)}{N} \quad (14.21)$$

où N est le nombre total de photons.

Pour qu'un photon contenu dans le volume $d\tau$ heurte la paroi dS pendant dt , il faut également que sa quantité de mouvement \vec{P}_i soit comprise dans l'angle solide $d\Omega = 2\pi \sin(\theta) d\theta$. Les chocs subis par dS ne proviennent que d'un seul demi-espace, donc l'angle solide à considérer est $\Omega = 2\pi$. La probabilité \mathcal{P} qu'un photon ait son impulsion \vec{P}_i dans l'angle solide $d\Omega$ est donc :

$$\mathcal{P}(d\Omega) = \frac{d\Omega}{\Omega} = \sin(\theta) d\theta \quad (14.22)$$

La force résultant des photons qui exercent la force \vec{F}_i donnée par (14.19) pendant l'intervalle de temps dt peut s'écrire :

$$\delta^3 \vec{F} = \frac{1}{2} N \times \mathcal{P}(d\tau) \times \mathcal{P}(\epsilon) \times \mathcal{P}(d\Omega) \times \vec{F}_i$$

où le facteur $1/2$ vient du fait que seuls les photons se dirigeant vers la paroi vont contribuer à la force $\delta^3 \vec{F}$. On en déduit que :

$$\delta^3 \vec{F} = \frac{1}{V} \epsilon n(\epsilon) \times \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta \times d\vec{S}$$

En introduisant la densité volumique d'énergie u définie par :

$$u = \frac{1}{V} \sum_{\epsilon} \epsilon n(\epsilon) \quad (14.23)$$

on montre que la force totale qui s'exerce sur la paroi dS pendant dt peut se mettre sous la forme :

$$\delta \vec{F} = u \times \left(\int_0^{\pi/2} \cos^2(\theta) \sin(\theta) d\theta \right) \times d\vec{S} = \frac{1}{3} u d\vec{S}$$

Cette force qui s'exerce sur la surface dS est équivalente à une *pression de radiation* dont l'expression serait :

$$p = \frac{u}{3} \quad (14.24)$$

On retrouve bien la relation (14.14) obtenue précédemment.

Remarque : Il est cohérent de ne pas prendre en compte de terme de pression moléculaire comme on l'a fait pour le gaz réel (§ 6.2) car il n'existe pas de force attractive entre les photons !

Chapitre 15

Le régime linéaire de la thermodynamique hors d'équilibre

Sommaire

15.1 Forces thermodynamiques	302
15.2 Théorie de Onsager - Casimir	303
15.3 Théorème de Prigogine	306
15.4 Effets thermoélectriques	307
15.5 Phénomènes irréversibles mettant en jeux des transferts de matière	316

La non uniformité du nombre de particules par unité de volume n_v est à l'origine de la diffusion irréversible des particules. La non uniformité de la température T s'explique par la diffusion irréversible de l'énergie. Enfin, les collisions sur les imperfections du réseau cristallin des porteurs de charge mobiles dans un conducteur traduisent également un processus irréversible.

Les lois phénoménologiques à l'origine de l'interprétation de ces trois phénomènes sont les lois de Fick (13.22), de Fourier (13.42) et d'Ohm (13.55) qui s'écrivent respectivement :

$$\vec{J}_n = -D \vec{\nabla}(\rho) \quad \vec{J}_u = -\lambda \vec{\nabla}(T) \quad \vec{J}_e = -\gamma \vec{\nabla}(\phi)$$

où D est le coefficient de diffusion, λ la conductivité thermique, γ la conductivité électrique et \vec{J}_n , \vec{J}_u et \vec{J}_e les courants volumiques respectifs de particules, d'énergie et de charge. En fait, il arrive souvent que plusieurs phénomènes interviennent simultanément. On dit alors qu'ils sont *couplés*. Leur interférence donne généralement naissance à de nouveaux effets.

On étudie dans ce chapitre les couplages linéaires de ces phénomènes irréversibles, que l'on exprime généralement à l'aide du concept de *force thermodynamique*, dont une application concerne le théorème de Prigogine qui permet de prévoir le comportement des systèmes dans un domaine proche de l'équilibre. On se place exclusivement dans le cas du couplage de deux phénomènes uniquement.

15.1 Forces thermodynamiques

Pour une transformation réversible induisant des échanges thermiques, électriques et particulaires, on peut écrire :

$$dU = T dS + \phi dq + \mu dN \quad \text{ou encore} \quad dS = \frac{1}{T} dU - \frac{\phi}{T} dq - \frac{\mu}{T} dN \quad (15.1)$$

En passant aux variables volumiques, on en déduit l'équation locale :

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\phi}{T} \frac{\partial \rho_e}{\partial t} - \frac{\mu}{T} \frac{\partial n_v}{\partial t} \quad (15.2)$$

en appelant ρ_e la charge volumique et n_v la densité volumique. On peut également déduire de (15.1) la relation suivante sur les courants volumiques correspondants :

$$\vec{J}_s = \frac{1}{T} \vec{J}_u - \frac{\phi}{T} \vec{J}_e - \frac{\mu}{T} \vec{J}_n \quad (15.3)$$

L'énergie interne se confondant ici avec l'énergie totale, l'équation (3.9) s'écrit :

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{J}_u) + \frac{\partial u}{\partial t} = 0 \quad (15.4)$$

En supposant également que les taux de création de charges et de particules sont nuls, on peut écrire :

$$\vec{\nabla} \cdot (\vec{J}_e) + \frac{\partial \rho_e}{\partial t} = 0 \quad \text{et} \quad \vec{\nabla} \cdot (\vec{J}_n) + \frac{\partial n_v}{\partial t} = 0 \quad (15.5)$$

Le taux de production de l'entropie par unité de volume et par unité de temps se déduit du bilan local de l'entropie (4.9) :

$$\sigma_s = \vec{\nabla} \cdot (\vec{J}_s) + \frac{\partial s}{\partial t} \quad (15.6)$$

En injectant (15.2), (15.3), (15.4) et (15.5) dans (15.6), on obtient finalement :

$$\sigma_s = \vec{J}_u \cdot \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + \vec{J}_e \cdot \vec{\nabla} \left(-\frac{\phi}{T} \right) + \vec{J}_n \cdot \vec{\nabla} \left(-\frac{\mu}{T} \right) \quad (15.7)$$

De manière générale, on appellera *force thermodynamique* toute grandeur vectorielle \vec{F}_i associée à un vecteur courant volumique \vec{J}_i d'une grandeur extensive dans l'expression (15.7) du taux de création d'entropie selon :

$$\sigma_s = \sum_i \vec{J}_i \cdot \vec{F}_i \quad (15.8)$$

Les forces thermodynamiques mesurent donc l'écart par rapport à l'équilibre¹.

La relation (15.7) définit donc respectivement les forces thermodynamiques d'origine *thermique* \vec{F}_u , *électrique* \vec{F}_e et *diffusive* \vec{F}_n selon :

$$\vec{F}_u = \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \vec{F}_e = \vec{\nabla} \left(-\frac{\phi}{T} \right) \quad \vec{F}_n = \vec{\nabla} \left(-\frac{\mu}{T} \right) \quad (15.9)$$

15.2 Théorie de Onsager - Casimir

Une théorie macroscopique du couplage linéaire des phénomènes irréversibles a été publiée en 1931 par **Onsager** et perfectionnée ensuite par **Casimir** et **Prigogine**. Elle suppose une relation linéaire entre les courants volumiques et les forces thermodynamiques² et est à la base du régime linéaire de la thermodynamique hors d'équilibre. Cette hypothèse est parfois appelée *4^{ème} principe de la thermodynamique*. La force de cette théorie est d'être indépendante de tout modèle moléculaire et de ne reposer que sur la Physique Statistique.

1. On peut remarquer le lien qu'il y a avec l'affinité définie au § 5.3.3. En fait, certains auteurs [17] nomment *affinité* ce que nous appellerons ici *force thermodynamique*.

2. Elle suppose simplement que l'amplitude des forces thermodynamiques \vec{F}_i est relativement faible.

15.2.1 Coefficients de Onsager

On suppose, dans le cadre de cette théorie, que tout courant volumique \vec{J}_i (d'origine thermique, électrique, diffusive, ..) peut se mettre sous la forme d'une combinaison linéaire des forces thermodynamiques \vec{F}_i :

$$\vec{J}_i = \sum_k L_{ik} \vec{F}_k \quad (15.10)$$

où les coefficients L_{ik} sont des coefficients phénoménologiques. Les termes diagonaux L_{ii} (ou *coefficients propres*) sont reliés aux conductivités thermique, électrique, .. alors que les termes non diagonaux (ou *coefficients mutuels*) traduisent le couplage entre les phénomènes irréversibles.

15.2.2 4^{ème} principe de la thermodynamique

La thermodynamique statistique permet d'établir le *principe de réciprocité de Onsager et Casimir* qui s'énonce sous la forme :

En choisissant de manière convenable les forces \vec{F}_i et les courants volumiques \vec{J}_i , la matrice des coefficients phénoménologiques L_{ik} est telle que, en présence d'un champ magnétique \vec{B} et d'une force de Coriolis due à la vitesse angulaire $\vec{\omega}$, le coefficient mutuel traduisant l'influence de la force thermodynamique \vec{F}_i sur le courant volumique \vec{J}_k est égal à celui qui traduit l'influence de la force thermodynamique \vec{F}_k sur le courant \vec{J}_i . On note ceci :

$$L_{ik}(\vec{B}, \vec{\omega}) = L_{ki}(-\vec{B}, -\vec{\omega}) \quad (15.11)$$

En l'absence de champ magnétique³ et de force de Coriolis, la relation (15.11) se réduit à :

$$L_{ik} = L_{ki} \quad (15.12)$$

15.2.3 Relations caractéristiques sur les coefficients de couplage

Si la description du système en terme de flux et de forces à été réduite au nombre minimal de flux et de forces indépendants, on peut réaliser différents flux avec des forces choisies arbitrairement.

On peut déduire deux très importantes relations du fait que le taux de création d'entropie σ_s par unité de volume est toujours positif. En utilisant le fait que $L_{ik} \equiv L_{ki}$, on peut écrire :

$$\sigma_s = \sum_i \vec{J}_i \cdot \vec{F}_i = \sum_i \left(\sum_k L_{ik} \vec{F}_k \right) \cdot \vec{F}_i = L_{11} F_1^2 + 2 L_{12} \vec{F}_1 \cdot \vec{F}_2 + \dots + L_{22} F_2^2 + \dots \quad (15.13)$$

En n'appliquant que la force \vec{F}_1 , toutes les forces $\vec{F}_{i \neq 1}$ sont nulles. L'équation (15.13) se ramène alors à :

$$\sigma_s = L_{11} F_1^2 > 0 \quad \text{qui montre que} \quad L_{11} > 0$$

En procédant de même pour chaque force \vec{F}_i , on montre finalement que :

$$\forall i \quad L_{ii} > 0 \quad (15.14)$$

3. Les arguments évoqués pour démontrer ces relations font intervenir l'invariance des équations de la physique par renversement du temps. Le champ magnétique \vec{B} étant dépendant de l'orientation de l'espace, ceci fait que l'on change de signe de \vec{B} dans (15.11).

Si on suppose désormais que seules les forces \vec{F}_1 et \vec{F}_2 sont non nulles, l'équation (15.13) se ramène à :

$$\sigma_s = L_{11} F_1^2 + 2 L_{12} \vec{F}_1 \cdot \vec{F}_2 + L_{22} F_2^2 > 0$$

On peut montrer que ceci se ramène à⁴ :

$$L_{11} L_{22} > L_{12}^2 \quad (15.15)$$

En raisonnant de la même façon sur toute les paires de forces (\vec{F}_i, \vec{F}_j) , on montre finalement que :

$$\forall i \quad \forall k \quad L_{ii} L_{kk} > L_{ik}^2 \quad (15.16)$$

Dans le cas du couplage de deux phénomènes irréversibles, on écrira :

$$\begin{cases} \vec{J}_1 = L_{11} \vec{F}_1 + L_{12} \vec{F}_2 \\ \vec{J}_2 = L_{21} \vec{F}_1 + L_{22} \vec{F}_2 \end{cases} \quad (15.17)$$

Le 4^{ème} principe de la thermodynamique et les relations (15.14) et (15.16) impliquent alors que :

$$L_{12} = L_{21} \quad L_{11} > 0 \quad L_{22} > 0 \quad L_{11} L_{22} > L_{12}^2 \quad (15.18)$$

15.2.4 Expression des coefficients propres

Relation entre L_{nn} et le coefficient de diffusion D

Le coefficient L_{nn} est le coefficient propre relatif à la diffusion des particules. On peut écrire :

$$\vec{J}_n = L_{nn} \vec{F}_n = L_{nn} \vec{\nabla} \left(-\frac{\mu}{T} \right)$$

Dans le cas d'un gaz parfait, on peut montrer (voir par exemple [34, page 329]) que le potentiel chimique μ se met sous la forme :

$$\mu = k_B T \left(\ln(\rho \ell^3) \right) \quad (15.19)$$

où ℓ est une longueur constante associée à la longueur d'onde de de Broglie. On en déduit :

$$\vec{J}_n = -L_{nn} k_B \vec{\nabla} \left(\ln(\rho \ell^3) \right) = -\frac{L_{nn} k_B}{\rho} \vec{\nabla}(\rho)$$

puisque ℓ est constante. D'après l'expression de la loi de Fick, on en déduit une expression du coefficient de diffusion D dans un gaz parfait :

$$D = \frac{k_B L_{nn}}{\rho} \quad (15.20)$$

4. En notant a, b, c, d les coefficients L_{ij} , on doit montrer que $a x^2 + (b+c) x y + d y^2 > 0$. En faisant le changement de variable $z = x/y$, on voit que le signe de ce polynôme est le même que celui de $a z^2 + (b+c) z + d$. Ce polynôme en z sera positif pour toute valeur de z si $(b+c)^2 - 4 a d < 0$. Comme $b = c$ d'après les relations (15.12), ceci se ramène à :

$$(b+c)^2 - 4 b c < 4 a d - 4 b c \Leftrightarrow (b-c)^2 < 4 a d - 4 b c \Leftrightarrow 0 < a d - b c$$

ce qui démontre (15.15).

Relation entre L_{uu} et la conductivité thermique λ

Le coefficient L_{uu} est le coefficient propre relatif à la diffusion thermique. On peut écrire :

$$\vec{J}_u = L_{uu} \vec{F}_u = L_{uu} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) = - \frac{L_{uu}}{T^2} \vec{\nabla}(T)$$

D'après l'expression de la loi de Fourier, on en déduit une expression de la conductivité thermique λ :

$$\lambda = \frac{L_{uu}}{T^2} \quad (15.21)$$

Relation entre L_{ee} et la conductivité électrique γ

Le coefficient L_{ee} est le coefficient propre relatif à la conduction électrique. On peut écrire :

$$\vec{J}_e = L_{ee} \vec{F}_e = L_{ee} \vec{\nabla} \left(-\frac{\phi}{T} \right) = - \frac{L_{ee}}{T} \vec{\nabla}(\phi)$$

D'après l'expression de la forme locale de la loi d'Ohm, on en déduit une expression de la conductivité électrique γ :

$$\lambda = \frac{L_{ee}}{T} \quad (15.22)$$

Exercice 15.1 : Etude d'un thermocouple

Un fabricant de dispositifs thermoélectriques affirme avoir mis au point un thermocouple qui vérifie les relations phénoménologiques suivantes :

$$\begin{cases} I &= 3,5 \Delta\phi + 0,135 \frac{\Delta T}{T} \\ J_u &= 0,135 \Delta\phi + 5,5 10^{-5} \frac{\Delta T}{T} \end{cases}$$

où I est le courant (en ampère), J_u le flux thermique (en joule/s) et ΔT et $\Delta\phi$ de petits écarts de température (en kelvin) et de potentiel (en volt).

Avez-vous un argument pour rejeter a priori ce thermocouple ?

15.3 Théorème de Prigogine

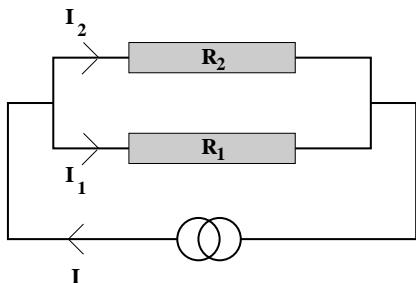
Le théorème de **Prigogine** concerne les systèmes ouverts en régime permanent pour lesquels on montre que toutes les fonctions d'état intensives sont indépendantes du temps. On dit que le système est dans un *état stationnaire de non-équilibre*. Ce théorème⁵ s'exprime comme suit :

5. Ce théorème a été d'abord démontré par **Maxwell** en 1876, sans que le lien avec le 2^{ème} principe soit établi. **Prigogine** l'a redémontré en 1945 dans le cadre de la thermodynamique hors d'équilibre. C'est pourquoi il est parfois appelé *théorème de Maxwell-Prigogine*.

Si l'état stationnaire d'un système ouvert en régime permanent est suffisamment proche d'un état d'équilibre, la création d'entropie est minimale

Pour un système isolé à l'équilibre, on a vu (§ 4.2.1) que l'entropie était maximale et la création d'entropie nulle. Pour un système ouvert, la création d'entropie est en général non nulle, mais elle est contrebalancée par le flux d'entropie sortant du système. Ce théorème a de nombreuses applications, en particulier en biologie⁶.

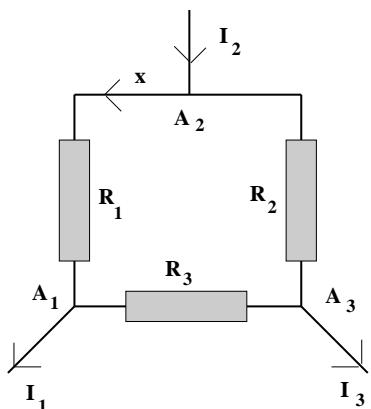
Exercice 15.2 : Crédit d'entropie dans un conducteur ohmique



On considère le circuit de la figure ci-contre. On note T_a la température ambiante.

1. Calculer le flux d'entropie créé dans les deux résistances
2. Quel est le minimum de ce flux entropique, en faisant varier I_1 à I constant ? Commentaire

Exercice 15.3 : Détermination de l'état stationnaire d'un circuit à l'aide du théorème de Prigogine



On considère le schéma de la figure ci-contre. Déterminer le courant x qui circule dans R_1 si les courants I_1 , I_2 et I_3 sont maintenus constants en dehors de la maille.

On donne $R_1 = 50 \Omega$, $R_2 = 30 \Omega$, $R_3 = 20 \Omega$, $I_1 = 10 \text{ mA}$ et $I_2 = 40 \text{ mA}$.

15.4 Effets thermoélectriques

On regroupe sous le nom d'*effets thermoélectriques* les effets résultant de l'interaction entre la conduction thermique et la conduction électrique. Ils furent principalement étudiés par **Seebeck** en 1822, **Peltier** en 1834 et **Thomson** en 1854.

6. Pour cela, on modélise un organisme vivant (une fois sa croissance terminée), comme un système ouvert en régime permanent pour lequel la création d'entropie doit être minimale.

Les relations linéaires reliant les forces \vec{F}_u et \vec{F}_e aux courants \vec{J}_u et \vec{J}_e s'écrivent pour les effets thermoélectriques :

$$\begin{cases} \vec{J}_u = L_{uu} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{ue} \vec{\nabla} \left(-\frac{\phi}{T} \right) \\ \vec{J}_e = L_{eu} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{ee} \vec{\nabla} \left(-\frac{\phi}{T} \right) \end{cases} \quad (15.23)$$

La relation d'Onsager $L_{ue} \equiv L_{eu}$ est une 3^{ème} relation entre les courants volumiques \vec{J}_u et \vec{J}_e qui sont donc couplés. Avant d'étudier les effets thermoélectriques, on va d'abord chercher dans le prochain paragraphe à exprimer \vec{J}_u en fonction de \vec{J}_e .

15.4.1 Cas général

Circuit ouvert

On a $\vec{J}_e = \vec{0}$ en circuit ouvert. On a alors affaire à un phénomène de conduction thermique pure. D'où :

$$\vec{0} = L_{eu} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) - L_{ee} \vec{\nabla} \left(\frac{\phi}{T} \right) \quad \text{soit encore} \quad (L_{eu} - L_{ee} \phi) \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) - \frac{L_{ee}}{T} \vec{\nabla}(\phi) = \vec{0}$$

On en déduit :

$$\vec{\nabla}(\phi) = -\epsilon \vec{\nabla}(T) \quad \text{avec} \quad \epsilon = \frac{L_{eu} - L_{ee} \phi}{T L_{ee}} \quad (15.24)$$

où ϵ est le *coefficient Seebeck* parfois également appelé *coefficient thermoélectrique*. On a $\epsilon \approx 10 \mu\text{V/K}$ pour un métal et $\epsilon \approx 1 \text{ mV/K}$ pour un semi-conducteur.

On peut écrire \vec{J}_u sous la forme :

$$\vec{J}_u = -\frac{L_{uu}}{T^2} \vec{\nabla}(T) - L_{ue} \left[-\frac{\phi}{T^2} \vec{\nabla}(T) + \frac{1}{T} \vec{\nabla}(\phi) \right]$$

On déduit de (15.24) l'expression de \vec{J}_u en circuit ouvert :

$$\vec{J}_u = -\frac{L_{uu} - \phi L_{ue} - T \epsilon L_{ue}}{T^2} \vec{\nabla}(T)$$

A l'aide de la loi de Fourier $\vec{J}_u = -\lambda \vec{\nabla}(T)$, on en déduit l'expression de la conductivité thermique λ :

$$\lambda = \frac{L_{uu} - \phi L_{ue} - T \epsilon L_{ue}}{T^2} \quad \text{ou} \quad \lambda = \frac{L_{uu} L_{ee} - L_{ue}^2}{T^2 L_{ee}} \quad (15.25)$$

en utilisant (15.24) et la relation de réciprocité $L_{eu} = L_{ue}$.

Conducteur isotherme

A T constant, la force thermique sera nulle. On aura :

$$(\vec{J}_e)_T = -\frac{L_{ee}}{T} \vec{\nabla}(\phi)$$

La forme locale de la loi d'Ohm $\vec{J}_e = -\gamma \vec{\nabla}(\phi)$, permet d'en déduire que :

$$L_{ee} = \gamma T \quad (15.26)$$

On en déduit avec l'expression (15.24) que :

$$\epsilon = \frac{L_{eu} - \gamma T \phi}{\gamma T^2} \quad \text{soit} \quad L_{eu} = L_{ue} = \epsilon \gamma T^2 + \phi \gamma T$$

Les coefficients mutuels se mettent finalement sous la forme :

$$L_{eu} = L_{ue} = \gamma T (\epsilon T + \phi) \quad (15.27)$$

D'après (15.25), on a :

$$L_{uu} = \lambda T^2 + \frac{L_{ue}^2}{L_{ee}} \quad (15.28)$$

dont on déduit l'expression du deuxième coefficient propre L_{uu} :

$$L_{uu} = \lambda T^2 + \gamma T (\epsilon T + \phi)^2 \quad (15.29)$$

Redondance du système initial

Si on élimine $\vec{\nabla}(\phi/T)$ entre les deux expressions initiales des courants volumiques du système (15.23), on obtient :

$$\vec{J}_u = L_{uu} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{L_{ue}}{L_{ee}} \left[\vec{J}_e - L_{eu} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) \right] = \left(L_{uu} - \frac{L_{ue}^2}{L_{ee}} \right) \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{L_{ue}}{L_{ee}} \vec{J}_e$$

En utilisant (15.28) pour le premier terme et (15.26) et (15.27) pour le second, ceci s'écrit :

$$\vec{J}_u = \lambda T^2 \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + (\epsilon T + \phi) \vec{J}_e$$

soit finalement la relation cherchée entre \vec{J}_u et \vec{J}_e :

$$\vec{J}_u = -\lambda \vec{\nabla}(T) + (\epsilon T + \phi) \vec{J}_e \quad (15.30)$$

15.4.2 Effet Seebeck

Force électromotrice de Seebeck

On considère deux conducteurs ou deux semi conducteurs A et B formant deux jonctions J_1 et J_2 dont on note T_1 et T_2 les températures. On appelle *effet Seebeck* l'apparition d'une force électromotrice E_S , également appelée *force électromotrice de Seebeck*, aux bornes M et N du circuit quand ses jonctions sont à des températures différentes (figure ci-contre).

Cette f.e.m. s'explique par l'existence d'un champ électrique dans un conducteur ouvert, dès qu'il est soumis à un gradient de température.

En effet, pour $\vec{J}_e = \vec{0}$, on a d'après (15.24) :

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}(\phi) = \epsilon \vec{\nabla}(T)$$

On note T_0 la température du dipôle MN (généralement T_0 est la température ambiante). La f.e.m. E_S peut s'écrire :

$$E_S = \phi(M) - \phi(N) = \int_N^{J_1} d\phi + \int_{J_1}^{J_2} d\phi + \int_{J_2}^M d\phi$$

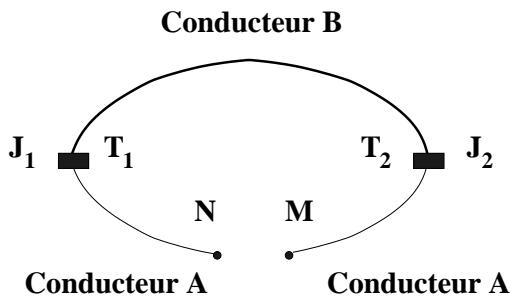


FIGURE 15.1 – Montage permettant la mise en évidence expérimentale de l'effet Seebeck

En utilisant $d\phi = -\epsilon dT$, ceci s'écrit :

$$E_S = \int_{T_0}^{T_1} (-\epsilon_A) dT + \int_{T_1}^{T_2} (-\epsilon_B) dT + \int_{T_2}^{T_0} (-\epsilon_A) dT$$

soit finalement :

$$E_S = \int_{T_1}^{T_2} (\epsilon_A - \epsilon_B) dT \quad (15.31)$$

On a évidemment $E_S = 0$ si $T_1 = T_2$ ou si les deux conducteurs sont identiques.

Thermocouples

L'effet Seebeck est utilisé pour réaliser des *thermocouples* servant à mesurer des écarts de températures ΔT entre deux points (figure 15.2). Pour cela, on impose la valeur de la température à l'une des deux jonctions (par exemple en plongeant J_1 dans un mélange homogène d'eau et de glace) et on étalonne la dépendance de E_S avec $\Delta T = T_2 - T_1$. Si la mesure en J_2 se fait en laissant J_1 à la température ambiante, il en résultera un biais d'autant plus grand que la température ambiante est éloignée de la température de référence du thermocouple.

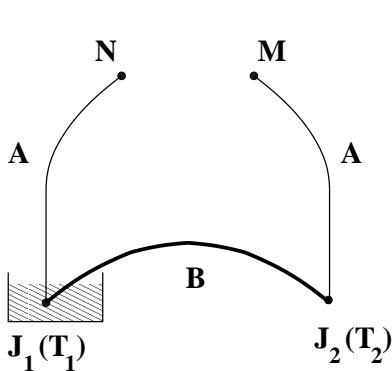


FIGURE 15.2 – Principe du thermocouple à deux jonctions

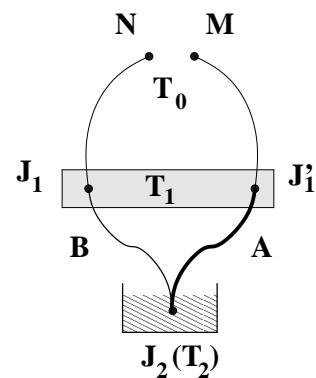


FIGURE 15.3 – Principe du thermocouple à trois jonctions

Dans la pratique, on utilise généralement des thermocouples à trois jonctions (figure 15.3) qui permettent d'utiliser un fil ordinaire pour relier le thermocouple au circuit de mesure. La tension entre les bornes M et N d'un dipôle situé sur un troisième conducteur C vaut alors :

$$E_S = \phi(M) - \phi(N) = \int_N^{J_1} d\phi + \int_{J_1}^{J_2} d\phi + \int_{J_2}^{J'_1} d\phi + \int_{J'_1}^M d\phi$$

qui peut également s'écrire :

$$E_S = \int_{T_0}^{T_1} (-\epsilon_C) dT + \int_{T_1}^{T_2} (-\epsilon_B) dT + \int_{T_2}^{T_1} (-\epsilon_A) dT + \int_{T_1}^{T_0} (-\epsilon_C) dT$$

soit encore :

$$E_S = \int_{T_1}^{T_2} (\epsilon_A - \epsilon_B) dT \quad (15.32)$$

Pour que ce montage à trois jonctions soit correct, il faut évidemment utiliser le même métal pour les jonctions NJ_1 et MJ'_1 .

Les valeurs des f.e.m. de Seebeck de thermocouples standards sont indiquées dans le tableau 15.1. Les principaux alliages utilisés sont le chromel (Ni-Cr), l'alumel (Ni-Al), le constantan (Cu-Ni), le nicrosil (Ni-Cr), le nisil (Ni-Si) et le platine rodhié (Pt-Rh). Intuitivement, on conçoit bien que la composition de l'alliage doit avoir de l'importance. Ceci est mis en évidence sur la figure 15.4 pour le platine rodhié.

	Ni-Cr	Cu	Fe	Ni-Cr-Si	Ni-Cr	Pt-Rh (10%)
	-	-	-	-	-	-
	Ni-Al	Cu-Ni	Cu-Ni	Ni-Si	Cu-Ni	Pt
$\Delta\epsilon$ ($\mu\text{V/K}$)	42	46	54	30	68	8

TABLE 15.1 – Valeurs approximatives du coefficient Seebeck $\Delta\epsilon = dE_S/dT$ ($T_1 = 273, 15 \text{ K}$ et $\Delta T = 100 \text{ K}$) pour quelques thermocouples standards

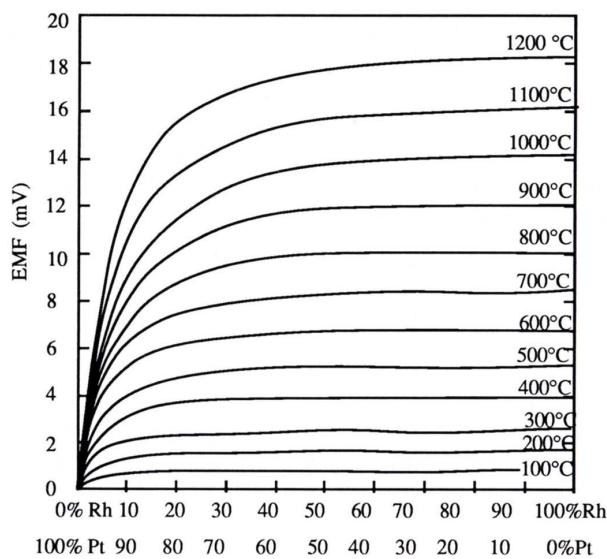


FIGURE 15.4 – Force électromotrice d'un couple rhodium-platine/platine en fonction de la concentration de l'alliage en rhodium pour différentes températures (figure extraite de [17, page 225])

Thermopiles

Les *thermopiles* sont également utilisées pour mesurer des écarts de température. Elles sont constituées d'un ensemble de thermocouples identiques disposés en série : une soudure sur deux est maintenue à une température de référence⁷, les autres sont à la température que l'on cherche à mesurer. La f.e.m. de la thermopile est alors la somme des f.e.m. des thermocouples. Les thermopiles ont généralement l'avantage d'avoir une réponse spectrale uniforme.

Générateur thermoélectrique

Un générateur thermoélectrique est constitué d'un ensemble d'éléments qui consomme de l'énergie reçue d'une source chaude et produit de l'énergie électrique. Il est constitué de semi conducteurs de type *n* et *p* disposés électriquement en série et thermiquement en parallèle. Pour simplifier, on ne considèrera qu'un seul module (figure 15.5). La jonction de type *n* du module est reliée à la borne positive du générateur, la seconde jonction de type *p* étant reliée à la borne négative. Les autres extrémités des semi conducteurs sont reliées à une plaque en cuivre qui reçoit la chaleur de la source chaude.

L'efficacité de la conversion est faible (de l'ordre de 10%). Ce type de générateur est principalement utilisé pour convertir en énergie électrique de l'énergie solaire.

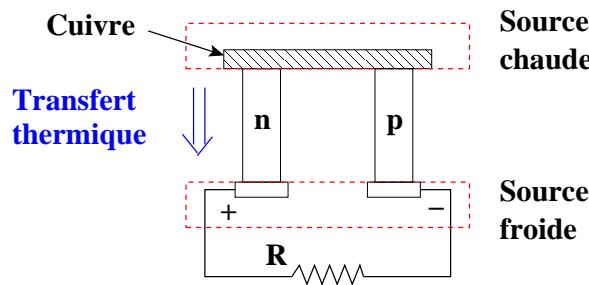


FIGURE 15.5 – Un générateur thermoélectrique est constitué d'un ensemble de jonctions *n-p* placées électriquement en série et thermiquement en parallèle

15.4.3 Effet Thomson

L'*effet Thomson* est l'effet thermique, différent de l'effet Joule, qui accompagne le passage d'un courant électrique stationnaire dans un conducteur, du fait de l'existence d'un gradient de température.

L'énergie $\delta\mathcal{E}$ reçue sous forme thermique par le conducteur à travers la surface (Σ) qui l'entoure pendant l'intervalle dt est :

$$\delta\mathcal{E} = -dt \iint_{(\Sigma)} \vec{J}_u \cdot \vec{n} d\Sigma$$

où \vec{n} est une normale sortante du volume (V) limité par (Σ). D'après le théorème d'Ostrogradsky (A.52), la puissance correspondante reçue est :

$$\delta\mathcal{P}_u = \frac{\delta\mathcal{E}}{dt} = - \iiint_{(V)} \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_u dV \quad (15.33)$$

7. Idéalement, la température de référence est prise à un point fixe (par exemple un mélange d'eau et de glace à 273,15 K). Si on utilise la température ambiante comme température de référence, il faut théoriquement faire une correction. Généralement, cette correction est négligeable si les températures à mesurer sont de l'ordre de plusieurs centaines de degrés.

D'après (15.30), on peut écrire $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_u$ sous la forme :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_u = \vec{\nabla} \cdot (-\lambda \vec{\nabla}(T)) + \vec{\nabla} \cdot (\epsilon T \vec{J}_e) + \vec{\nabla} \cdot (\phi \vec{J}_e)$$

En supposant que λ est indépendant de la température, ceci s'écrit encore :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_u = -\lambda \Delta(T) + [\vec{J}_e \cdot \vec{\nabla}(\epsilon T) + \epsilon T \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_e] + [\vec{J}_e \cdot \vec{\nabla}(\phi) + \phi \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_e] \quad (15.34)$$

Le courant qui traverse le conducteur est stationnaire donc $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_e = 0$ et $\vec{\nabla}(\phi)$ peut se mettre sous la forme d'une contribution due au courant stationnaire et d'une contribution due à l'effet thermique :

$$\vec{\nabla}(\phi) = -\frac{\vec{J}_e}{\gamma} - \epsilon \vec{\nabla}(T)$$

En combinant ces deux résultats, on peut réécrire (15.34) sous la forme :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_u = -\lambda \Delta(T) + \vec{J}_e \cdot \vec{\nabla}(\epsilon T) - \vec{J}_e \cdot \left(\frac{\vec{J}_e}{\gamma} + \epsilon \vec{\nabla}(T) \right) = -\lambda \Delta(T) + T \vec{J}_e \cdot \vec{\nabla}(\epsilon) - \frac{J_e^2}{\gamma}$$

D'après (15.33), la puissance volumique reçue par le conducteur peut donc s'écrire :

$$\frac{\delta \mathcal{P}_u}{dV} = \frac{J_e^2}{\gamma} + \lambda \Delta(T) - T \vec{J}_e \cdot \vec{\nabla}(\epsilon) \quad (15.35)$$

Cette puissance volumique se décompose en trois contributions :

1. la première (J_e^2/γ) correspond à l'effet Joule et est indépendante du sens du courant
2. la seconde ($\lambda \Delta(T)$) est relative à la diffusion thermique (13.43)
3. la troisième ($-T \vec{J}_e \cdot \vec{\nabla}(\epsilon)$) est une puissance volumique due à l'effet Thomson

On peut exprimer la puissance Thomson à l'aide du *coefficient Thomson* :

$$\tau = T \frac{d\epsilon}{dT} \quad (15.36)$$

Comme en plus :

$$\vec{\nabla}(\epsilon) = \frac{d\epsilon}{dT} \vec{\nabla}(T)$$

on peut exprimer la puissance volumique Thomson sous la forme :

$$\left(\frac{\delta \mathcal{P}_u}{dV} \right)_{\text{Thomson}} = -T \vec{J}_e \cdot \vec{\nabla}(\epsilon) = -\tau \vec{J}_e \cdot \vec{\nabla}(T) \quad (15.37)$$

Cette puissance volumique change de signe lorsque le courant change de sens. Plus précisément (figure 15.6), lorsque $\tau > 0$, la puissance thermique Thomson $(\delta \mathcal{P}_u)_{\text{Thomson}}$ est négative si \vec{J}_e et $\vec{\nabla}(T)$ sont de même sens (elle est alors fournie au milieu extérieur), et positive si \vec{J}_e et $\vec{\nabla}(T)$ sont de sens opposé (elle est alors prélevée au milieu extérieur).



FIGURE 15.6 – La puissance Thomson est fournie au milieu extérieur si $\vec{\nabla}(T)$ et \vec{J}_e sont de même sens et prise au milieu extérieur si $\vec{\nabla}(T)$ et \vec{J}_e sont de sens opposé (si $\tau > 0$)

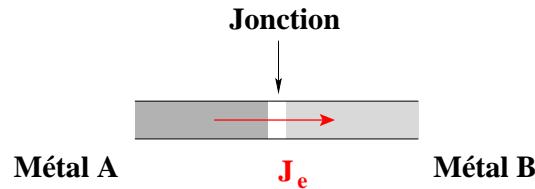


FIGURE 15.7 – Une jonction entre deux métaux à la même température et parcourus par un courant est le siège d'un effet thermique qui dépend du sens du courant : l'effet Peltier

15.4.4 Effet Peltier

Puissance thermique Peltier

On appelle *effet Peltier* l'effet thermique qui accompagne le passage d'un courant électrique à travers la jonction de deux métaux différents A et B à la même température T (figure 15.7). Cet effet est différent de l'effet Joule. Les porteurs de charge qui assurent la conduction électrique dans les métaux A et B véhiculent également de l'énergie cinétique d'agitation. Les conductivités électrique et thermique étant différentes entre deux matériaux différents, le rapport entre les transports électrique et thermique est différent d'un matériau à un autre. Il en résulte donc un effet thermique à la jonction.

Puisque $\vec{\nabla}(T) = \vec{0}$ et $\phi = 0$, la relation (15.30) devient :

$$\vec{J}_u = \epsilon T \vec{J}_e$$

On note S_A et S_B les sections des deux conducteurs (qui peuvent être différentes). En intégrant sur une surface fermée (Σ) entourant la jonction, on obtient :

$$\iint_{(\Sigma)} \vec{J}_u \cdot \vec{n} d\Sigma = \iint_{(\Sigma)} \epsilon T \vec{J}_e \cdot \vec{n} d\Sigma \quad (15.38)$$

soit encore :

$$-J_{u,A} S_A + J_{u,B} S_B = -\epsilon_A T J_{e,A} S_A + \epsilon_B T J_{e,B} S_B$$

De plus on a :

$$J_{e,A} S_A = J_{e,B} S_B = I_e$$

où I_e représente l'intensité du courant qui circule dans les deux conducteurs. On définit la *puissance thermique Peltier* reçue par la jonction par :

$$(\mathcal{P}_u)_{\text{Peltier}} = J_{u,A} S_A - J_{u,B} S_B$$

La relation (15.38) peut finalement se mettre sous la forme :

$$(\mathcal{P}_u)_{\text{Peltier}} = T (\epsilon_A - \epsilon_B) I_e \quad (15.39)$$

Relations de Thomson

En utilisant les coefficients Thomson définis par (15.36), on peut écrire la *1^{ère} relation de Thomson* :

$$\tau_A - \tau_B = T \frac{d(\epsilon_A - \epsilon_B)}{dT} \quad (15.40)$$

On définit le *coefficient Peltier* Π_{AB} par :

$$(\mathcal{P}_u)_{\text{Peltier}} = \Pi_{AB} I_e \quad (15.41)$$

Cette définition et (15.39) permettent d'obtenir la *2^{ème} relation de Thomson* :

$$\Pi_{AB} = T (\epsilon_A - \epsilon_B) \quad (15.42)$$

D'après (15.32), on voit que le coefficient thermique Peltier est relié à l'effet Seebeck par :

$$\Pi_{AB} = T \frac{dE_S}{dT}$$

Elément à effet Peltier

Suivant le signe de Π_{AB} , une jonction peut fournir ou absorber de l'énergie par effet Peltier :

- si $\Pi_{AB} < 0$ (ie $\epsilon_A < \epsilon_B$), le passage d'un courant de A vers B fournit de la chaleur au milieu extérieur (figure 15.8)
- si $\Pi_{AB} > 0$ (ie $\epsilon_A > \epsilon_B$), le passage d'un courant de A vers B absorbe de la chaleur au milieu extérieur. On peut donc se servir d'une telle jonction pour refroidir localement (d'où leur intérêt !) un corps placé à côté d'une jonction (figure 15.8). La plaque de cuivre du module Peltier sert alors de source froide.

Remarque : Le gros avantage de ce dispositif est qu'il ne gère pas de vibration, car aucune pièce mécanique n'est en mouvement

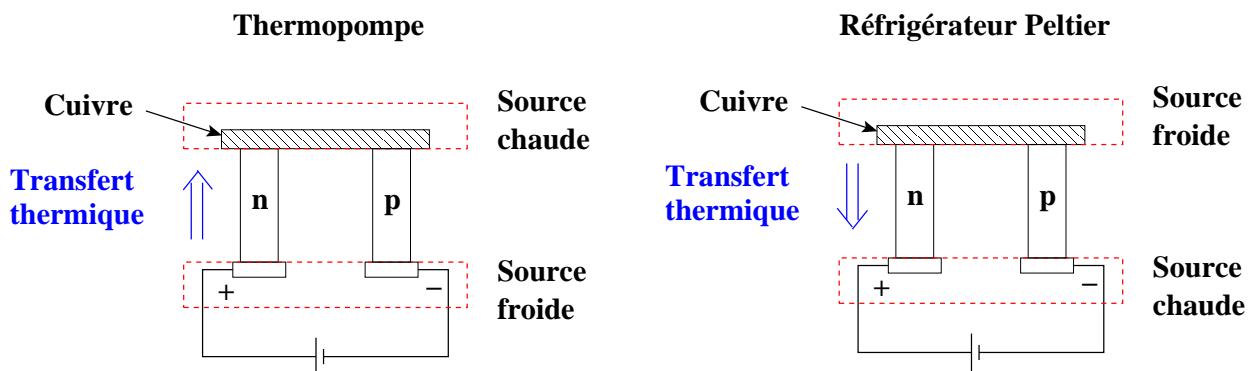


FIGURE 15.8 – Une thermopompe thermoélectrique (à gauche) et un réfrigérateur Peltier (à droite) sont constitués d'un ensemble de jonctions $n-p$ placées électriquement en série et thermiquement en parallèle

15.4.5 Effets thermoélectriques en présence de champ magnétique

Il est possible d'observer d'autres effets en présence d'un champ magnétique perpendiculaire au circuit⁸ :

8. Ces effets sont parfois appelés *effets thermomagnétiques*.

- Dans un circuit électrique traversé par un flux de chaleur, on observe l'apparition d'une force électromotrice transverse. C'est l'*effet Nernst* (figure 15.9)
- Inversement, si on fait circuler dans le même circuit un courant électrique, on observe une différence de température transverse. C'est l'*effet Ettingshausen* (figure 15.10)

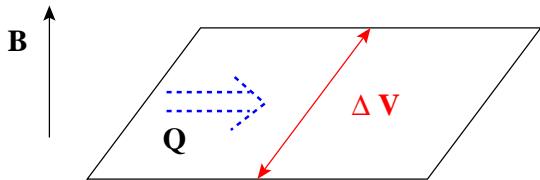


FIGURE 15.9 – Un flux de chaleur traversant un circuit électrique plongé dans un champ magnétique provoque l'apparition d'une force électromotrice transverse (*effet Nernst*)

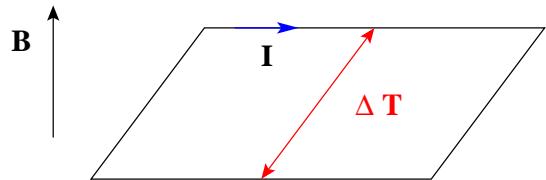


FIGURE 15.10 – Un courant électrique parcourant un circuit plongé dans un champ magnétique provoque l'apparition d'une différence de température transverse (*effet Ettingshausen*)

15.5 Phénomènes irréversibles mettant en jeux des transferts de matière

On appelle *thermodiffusion* le phénomène associé au couplage entre la diffusion thermique et la diffusion d'un gaz dans un autre, c'est à dire au couplage entre un courant d'énergie interne \vec{J}_u et un courant de particules \vec{J}_n . On peut donc écrire :

$$\begin{cases} \vec{J}_u = L_{uu} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{un} \vec{\nabla} \left(-\frac{\mu}{T} \right) \\ \vec{J}_n = L_{nu} \vec{\nabla} \left(\frac{1}{T} \right) + L_{nn} \vec{\nabla} \left(-\frac{\mu}{T} \right) \end{cases} \quad (15.43)$$

La relation de Onsager permet d'écrire que $L_{un} \equiv L_{nu}$.

15.5.1 Cas des milieux isotropes

On considère le montage décrit sur la figure 15.11 dans lequel les deux récipients contiennent initialement un mélange d'hydrogène H₂ et d'azote N₂ dans les mêmes proportions, à la même température et à la même pression. Si l'on maintient entre les deux récipients une différence de température à l'aide de thermostats, on établit un gradient thermique. L'expérience montre que les deux gaz se séparent : la proportion d'hydrogène devient plus importante dans le récipient où la température est plus élevée. C'est l'*effet Soret* (1856). Ce même effet est responsable du flux de matière observé à travers une membrane immergée dans une solution, si l'on impose un gradient de température entre les deux faces de la membrane.

L'expression de \vec{J}_n donnée par (15.43) montre qu'un gradient de température crée un courant de diffusion, même si la concentration initiale était uniforme et permet de rendre compte de l'*effet Soret*.

L'expression de \vec{J}_u donnée par (15.43) montre qu'un gradient de concentration crée un courant d'énergie interne, donc un gradient de température pour un système isolé dont la température initiale était uniforme. C'est l'*effet Dufour* (1872).

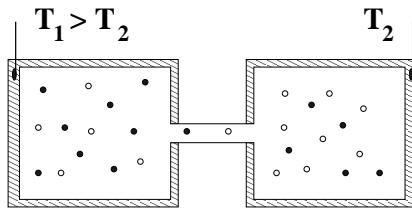


FIGURE 15.11 – Montage permettant la mise en évidence expérimentale de l'effet Soret. Les deux enceintes contiennent de l'hydrogène H₂ (cercles pleins) et de l'azote N₂ (cercles ouverts) avec T₁ > T₂

15.5.2 Cas des solides anisotropes

Dans un solide anisotrope, le flux de chaleur ne suit pas nécessairement la direction du gradient de température. Le taux de création d'entropie s'écrira ici :

$$\sigma = \sum_{i=1}^3 \vec{J}_{u,i} \cdot \left[\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{1}{T} \right) \vec{e}_i \right]$$

où les x_i sont les coordonnées cartésiennes. Les lois phénoménologiques de couplage s'écrivent donc :

$$J_{u,i} = \sum_{k=1}^3 L_{ik} \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{1}{T} \right) = - \sum_{k=1}^3 \frac{L_{ik}}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x_k} \quad (15.44)$$

Ces équations montrent que le courant de chaleur dans une direction i est lié aux gradients de température dans les 3 directions. La loi de Fourier (13.42) s'écrit dans le cas d'un milieu anisotrope :

$$J_{u,i} = - \sum_{k=1}^3 \lambda_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} \quad (15.45)$$

puisque la conductivité thermique est anisotrope. En comparant (15.44) et (15.45), on obtient :

$$L_{ik} = T^2 \lambda_{ik} \quad (15.46)$$

La conductivité thermique est un tenseur du second rang, qui a 9 composantes λ_{ik} distinctes. Comme les relations de réciprocité de Onsager imposent que $\lambda_{ik} = \lambda_{ki}$, on ramène ce tenseur à un tenseur symétrique à 6 composantes distinctes uniquement.

Dans certains cristaux à faible symétrie, on a :

$$\lambda_{12} = -\lambda_{21} \quad (15.47)$$

On en déduit donc que dans ce cas :

$$\lambda_{12} = \lambda_{21} = 0 \quad (15.48)$$

Avant la formulation des relations de réciprocité, Voigt et Curie avaient étudié la propagation de la chaleur dans les cristaux anisotropes et vérifié (15.48). Pour des cristaux de dolomite (CaMg(CO₃)₂) vérifiant (15.47), on a trouvé expérimentalement que $\lambda_{12}/\lambda_{11} < 5 \cdot 10^{-4}$, ce qui confirme les relations de réciprocité de Onsager.

Chapitre 16

La thermodynamique appliquée aux autres domaines scientifiques

Sommaire

16.1 Thermodynamique et astrophysique (*)	318
16.2 Thermodynamique et relativité (*)	320
16.3 Thermodynamique et physique quantique (*)	322
16.4 Transitions de phase et stockage de l'énergie (*)	324
16.5 Thermodynamique et géophysique (*)	325
16.6 Thermodynamique et biophysique (*)	325

On donne dans ce dernier chapitre quelques extensions de la thermodynamique vers des domaines de la Physique qui ne sont habituellement pas traités à l'aide des principes de la thermodynamique.

16.1 Thermodynamique et astrophysique (*)

On n'a considéré jusqu'à présent que des systèmes pour lesquels l'influence des forces internes de gravitation étaient négligeable. On va étudier dans ce paragraphe¹ des systèmes astrophysiques qui ne sont confinés dans des régions de l'espace que grâce à la force de gravitation et pour lesquels le rayonnement joue un rôle non négligeable.

16.1.1 Matière et rayonnement sans gravitation

On étudie dans ce paragraphe l'équilibre thermodynamique d'un ensemble de particules matérielles en tenant compte du rayonnement. On considère donc un gaz parfait en équilibre thermodynamique avec le rayonnement.

Energie interne et entropie

La pression totale est la somme de la pression associée au gaz supposé parfait p_{GP} et de la pression associée au rayonnement p_r (14.13) :

$$p = p_{GP} + p_r = \frac{n R T}{V} + \frac{\sigma_B T^4}{3} \quad (16.1)$$

L'énergie interne est la somme des énergies internes U_{GP} dues au gaz et U_r dues au rayonnement (14.11). On a alors :

$$U = U_{GP} + U_r = n c_V T + \sigma_B T^4 V \quad (16.2)$$

1. Ce paragraphe est principalement basé sur [1, page 260 et suivantes] et [34, page 435 et suivantes].

De même, l'entropie du système est la somme des contributions S_{GP} du gaz parfait et S_r du rayonnement (14.12) :

$$S = ncv \ln(T) + nR \ln(V) + \frac{4}{3} \sigma_B T^3 V \quad (16.3)$$

Loi de Laplace en présence de rayonnement

On cherche à obtenir la loi caractéristique de l'évolution isentropique d'un gaz parfait, en tenant compte du rayonnement. Pour cela, on différentie (16.3) et on injecte les contributions de la pression du gaz parfait p_{GP} et du rayonnement p_r . On obtient puisque $dS = 0$:

$$TdS = \left(\frac{p_{GP}}{\gamma - 1} + 12p_r \right) \frac{V}{T} dT + (p_{GP} + 4p_r) dV \quad (16.4)$$

Pour éliminer la contribution de dT dans (16.4), on peut écrire à partir de (16.1) :

$$dp = dp_{GP} + dp_r = \left(\frac{\partial p_{GP}}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial p_{GP}}{\partial V} \right)_T dV + \frac{dp_r}{dT} dT$$

soit encore :

$$dp = \frac{nR}{T} dT - \frac{nRT}{V^2} dV + \frac{4}{3} \sigma_B T^3 dT \quad \text{d'où} \quad \frac{dT}{T} = \frac{dp + p_{GP} \frac{dV}{V}}{p_{GP} + 4p_r} \quad (16.5)$$

On définit le rapport α par :

$$\alpha = \frac{p_{GP}}{p} \quad \text{d'où} \quad \frac{p_r}{p} = 1 - \alpha$$

Ce rapport mesure le degré de similitude avec le gaz parfait. On retrouve les cas du gaz parfait et du gaz de photons en faisant respectivement $\alpha = 1$ et $\alpha = 0$. En injectant (16.5) dans (16.4), on montre finalement que pour une isentropique, on a :

$$\frac{dp}{p} + \Gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad \text{avec} \quad \Gamma = \frac{\alpha [\alpha + 12(1 - \alpha)(\gamma - 1)] + (4 - 3\alpha)^2(\gamma - 1)}{\alpha + 12(1 - \alpha)(\gamma - 1)} \quad (16.6)$$

La loi caractéristique de l'évolution d'un gaz parfait en tenant compte du rayonnement s'écrit donc :

$$pV^\Gamma = Cste \quad (16.7)$$

En faisant $\alpha = 1$ et $\alpha = 0$ dans (16.6), on retrouve comme attendu les cas du gaz parfait et du gaz de photons (14.17) :

$$\Gamma_{GP} = \gamma \quad \text{et} \quad \Gamma_r = \frac{4}{3} \quad (16.8)$$

16.1.2 Thermodynamique de l'univers en expansion

Pour appliquer les lois de la thermodynamique à l'univers en expansion, on considère une sphère dont le rayon est la distance moyenne entre deux galaxies. Cette sphère contient des particules (de masse m) et du rayonnement (c'est à dire des particules de masse nulle). On supposera qu'il n'y a pas d'échange thermique avec l'extérieur mais un échange mécanique qui fait apparaître la pression des particules.

Rayonnement dans une sphère en expansion isentropique

On considère une sphère dont le rayon R augmente en fonction du temps de manière adiabatique et réversible (donc isentropique). Cette sphère contient un rayonnement électromagnétique. Pour exister, ce rayonnement nécessite des particules matérielles en interaction, mais on négligera ici l'influence de ces particules pour ne considérer que le rayonnement.

Pour une sphère en expansion isentropique, on a d'après (14.12) :

$$S = Cste = \frac{4}{3} \sigma_B T_r^3 V \quad \text{avec} \quad V = \frac{4}{3} \pi R^3$$

d'où :

$$T_r = \frac{Cste}{R} \quad (16.9)$$

Système de particules matérielles en expansion isentropique

On considère cette fois que la sphère précédente de rayon R est essentiellement constituée de N particules de masse m formant un gaz parfait de température cinétique T_m . Si l'extension de la sphère est isentropique, la loi de Laplace (3.25) avec $\gamma = 5/3$ pour un gaz parfait monoatomique s'écrit² :

$$T_m V^{2/3} = Cste \quad \text{avec} \quad V = \frac{4}{3} \pi R^3$$

d'où :

$$T_m = \frac{Cste}{R^2} \quad (16.10)$$

Equilibre de l'Univers

Les relations (16.9) et (16.10) montrent que, dans le cadre d'un modèle d'expansion continue, la variation de la température due au rayonnement n'est pas la même que la variation de la température due aux particules matérielles. En raison de son expansion, l'équilibre thermique de l'Univers (considéré comme l'ensemble particules+rayonnement) ne peut donc pas être atteint. La "mort thermique" de l'Univers n'est donc pas pour demain !

Décalage spectral vers le rouge

On suppose que le rayon R de la sphère étudiée ci-dessus est multiplié par $k > 1$. La variation avec k des principales propriétés associées au rayonnement est donc :

- Le nouveau rayon R' de la sphère est $R' = k R > R$
- D'après (16.9), la température devient $T' = \frac{T}{k} < T$
- D'après (14.10), l'énergie volumique devient $w' = \frac{w}{k^4} < w$
- La densité volumique de photons devient $n' = \frac{n}{k^3} < n$
- L'énergie de chaque photon devient $w'/n' = w/n \times \frac{1}{k}$
- La longueur d'onde associée à chaque photon devient $\lambda' = \lambda k > \lambda$

Le rayonnement dans une sphère en expansion isentropique permet donc d'interpréter le décalage vers le rouge observé dans le rayonnement émis par les galaxies.

16.1.3 Application des équilibres isotopiques à l'étude des météorites

L'oxygène ayant trois isotopes (O_{16} , O_{17} , O_{18}), on peut constituer deux rapports différents O_{17}/O_{16} et O_{18}/O_{16} entre ses isotopes. Ces rapports ne sont pas indépendants car leur rapport est lui-même relié au rapport des différences de masses entre les isotopes. Pour tous les corps terrestres, on obtient des valeurs représentées par la droite DM de la figure 16.1.

Dans le cas des météorites, on a observé des violations à cette règle (figure 16.1). L'explication à ce phénomène fait intervenir une contamination par de l'oxygène presque pur en O_{16} provoqué par l'explosion d'une supernova...

16.2 Thermodynamique et relativité (*)

Les grandeurs thermodynamiques et les équations de la thermodynamique classiques sont obtenues pour des corps se trouvant au repos ou à des vitesses faibles dans leur système de référence. La généralisation de la thermodynamique au cas relativiste a été faite pour la 1^{ère} fois par Planck en 1907. Elle part de l'hypothèse que les équations des 1^{er} et 2^{ème} principes de la thermodynamique conservent leur forme dans tous les référentiels d'inertie.

On donne dans ce paragraphe quelques notions de thermodynamique relativiste ainsi que quelques exemples d'application de cette théorie³.

2. Si on considère plutôt un gaz parfait diatomique, on a $\gamma = 7/5$. La loi (16.10) d'évolution de la température devient alors :

$$T_m = \frac{Cste}{R^{6/5}}$$

Le point important est que dans tous les cas, la variation de T_m avec le rayon R de la sphère est plus rapide que $1/R$.

3. Ce paragraphe est principalement basé sur [15, page 156 et suivantes].

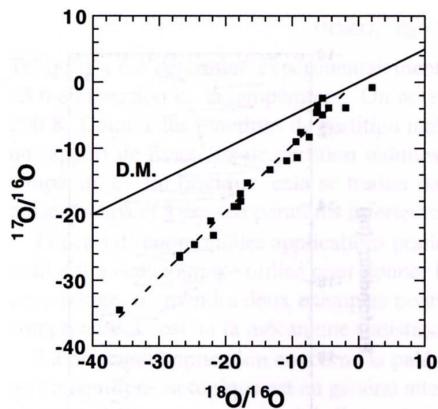


FIGURE 16.1 – Variation des rapports isotopiques O₁₇/O₁₆ et O₁₈/O₁₆ pour tous les corps terrestres (droite) et pour les météorites (carrés) (figure extraite de [33, page 422])

16.2.1 Température et entropie relativistes

On admettra que la notion de température relativiste exige une définition supplémentaire par rapport au cas classique⁴. On adoptera la définition suivante de la *température relativiste* T :

$$T = T^{(0)} \quad (16.11)$$

ce qui signifie que la température relativiste est invariante par une transformation de Lorentz⁵.

On peut déduire de la formulation statistique de l'entropie (11.4) que celle-ci est invariante par une transformation de Lorentz puisque le nombre de microétats est invariant par transformation de Lorentz. On peut donc écrire pour un référentiel en mouvement :

$$S = S^{(0)} \quad (16.12)$$

16.2.2 Quadrivecteur enthalpie - impulsion

On peut facilement montrer que dans une transformation de Lorentz, le volume V , la pression p , l'impulsion g et l'énergie interne U se transforment au moyen des formules :

$$\left\{ \begin{array}{l} V = V^{(0)} \sqrt{1 - \beta^2} \\ p = p^{(0)} \end{array} \right. \quad \left. \begin{array}{l} g = \frac{U^{(0)} + p^{(0)} V^{(0)}}{c^2 \sqrt{1 - \beta^2}} \vec{v} \\ U = \frac{U^{(0)} + \beta^2 p^{(0)} V^{(0)}}{\sqrt{1 - \beta^2}} \end{array} \right. \quad (16.13)$$

L'énergie et l'impulsion d'un système isolé forment le quadrivecteur énergie-impulsion $\{U/c, g_x, g_y, g_z\}$. Ce n'est plus le cas pour un système enfermé dans un récipient car il n'est plus isolé, étant soumis à la force de pression des parois du récipient. Pour un tel système, on voit d'après (16.13) que le quadrivecteur est formé par l'enthalpie et l'impulsion $\{(U + pV)/c, g_x, g_y, g_z\}$. On identifie donc l'enthalpie d'un corps en mouvement à l'invariant relativiste associé au quadrivecteur enthalpie-impulsion :

$$H = \sqrt{(U + pV)^2 - c^2 g^2}$$

D'après (16.12) et (16.13), l'entropie S et la pression p (ainsi que le nombre de constituants N) sont invariants par transformation de Lorentz. L'enthalpie $H = H(S, V, N)$ est donc finalement invariante par transformation de Lorentz.

4. Intuitivement, ceci peut se comprendre si on se souvient que la température peut être mesurée par un paramètre (par exemple une hauteur d'alcool) qui se comportera différemment dans une transformation de Lorentz selon qu'il est orienté dans le sens du mouvement ou orthogonal à celui-ci.

5. Une telle construction de la thermodynamique des systèmes en mouvement est appelée *thermodynamique relativiste à température invariante*.

16.2.3 Equation fondamentale de la thermodynamique relativiste

Comme H et S sont invariants par transformation de Lorentz, ainsi que les paramètres intensifs T , p et μ (voir [15, page 161]), on en déduit que :

$$\left\{ \begin{array}{lcl} \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, N} & = & \left(\frac{\partial H^{(0)}}{\partial S^{(0)}} \right)_{p^{(0)}, N} = T^{(0)} = T \\ \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S, p} & = & \left(\frac{\partial H^{(0)}}{\partial N} \right)_{S^{(0)}, p^{(0)}} = \mu^{(0)} = \mu \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, N} & = & \left(\frac{\partial H^{(0)}}{\partial p^{(0)}} \right)_{S^{(0)}, N} = V^{(0)} = \frac{V}{\sqrt{1 - \beta^2}} \end{array} \right. \quad (16.14)$$

La forme différentielle de l'enthalpie d'un corps en mouvement est donc de la forme :

$$dH = T dS + \frac{V}{\sqrt{1 - \beta^2}} dp + \mu dN \quad (16.15)$$

Cette relation est connue sous le nom d'*équation fondamentale de la thermodynamique relativiste*. En faisant un (bon) usage de cette relation, on peut, à l'aide des transformations de Legendre, résoudre tout problème lié à la thermodynamique des systèmes en mouvement.

16.2.4 Travail et quantité de chaleur relativistes

Dans le référentiel propre, le travail élémentaire effectué par le système est $-p dV^{(0)}$. Pour calculer le travail δW échangé par le système dans un référentiel en mouvement, il suffit de partir de (16.13) en supposant que le système n'échange que du travail avec le milieu extérieur. On a alors :

$$\delta W = dU = \frac{dU^{(0)} + d(\beta^2 p V^{(0)})}{\sqrt{1 - \beta^2}}$$

soit :

$$\delta W = -p dV + \frac{\beta^2 V dp}{1 - \beta^2} \quad (16.16)$$

Si le système échange non seulement du travail mais également de la chaleur δQ avec le milieu extérieur, on obtient en utilisant $\delta Q = dU - \delta W$:

$$\delta Q = \frac{\delta Q^{(0)}}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (16.17)$$

16.2.5 Applications

Cas du gaz parfait monoatomique

On considère à titre d'exemple l'application de la thermodynamique relativiste à l'étude d'un gaz parfait monoatomique. Le tableau 16.1 résume les principales caractéristiques du système, dans le référentiel propre et dans le référentiel en mouvement.

Cas du gaz de photons

On peut également considérer le cas d'un gaz de photons en équilibre. Le tableau 16.2 résume les principales caractéristiques du système, dans le référentiel propre et dans le référentiel en mouvement.

16.3 Thermodynamique et physique quantique (*)

La physique quantique montre qu'une particule de masse m et d'énergie \mathcal{E} dans un puits de potentiel à une dimension, confinée entre les abscisses $x = 0$ et $x = L$, est représentée par sa fonction d'onde $\psi(x)$ qui est solution de l'équation de Schrödinger :

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \Omega^2 \psi = 0 \quad \text{avec} \quad \Omega^2 = \frac{8\pi^2 m \mathcal{E}}{h^2}$$

Référentiel propre	Référentiel en mouvement
$p V^{(0)} = RT$	$p V = RT\sqrt{1 - \beta^2}$
$U^{(0)} = \frac{3}{2}RT$	$U = \frac{3 + 2\beta^2}{2\sqrt{1 - \beta^2}} U^{(0)}$
$S^{(0)} = R \ln(T^{3/2} V^{(0)}) + C$	$S = R \ln\left(\frac{T^{3/2} V}{\sqrt{1 - \beta^2}}\right) + C$
$F^{(0)} = \frac{3}{2}RT(1 - \ln(T)) - RT \ln(V^{(0)}) - TC$	$F = \frac{3 + 2\beta^2}{2\sqrt{1 - \beta^2}} RT - RT \ln\left(\frac{T^{3/2} V}{\sqrt{1 - \beta^2}}\right) - TC$

TABLE 16.1 – Principales transformations relativistes pour un gaz parfait monoatomique

où h représente la *constante de Planck*. La fonction d'onde $\psi(x)$ représente la probabilité, à énergie \mathcal{E} donnée, de trouver la particule à l'abscisse x . La solution de cette équation sur l'intervalle $[0, L]$ est de la forme :

$$\psi(x) = A \sin(\Omega x) + B \cos(\Omega x)$$

Les conditions aux limites ($\psi(0) = \psi(L) = 0$) imposent la *condition de quantification* $\Omega^2 L^2 = k^2 \pi^2$, soit :

$$\mathcal{E}_k = \frac{h^2}{8mL^2} k^2 \quad (16.18)$$

où k est un entier arbitraire. On en déduit en particulier que :

$$\frac{d\mathcal{E}_k}{\mathcal{E}_k} = -2 \frac{dL}{L} \quad (16.19)$$

En considérant un système où les particules sont sans interaction entre elles, l'énergie interne se met sous la forme :

$$U = \sum_k N_k \mathcal{E}_k \quad \text{soit} \quad dU = \sum_k \mathcal{E}_k dN_k + \sum_k N_k d\mathcal{E}_k \quad (16.20)$$

En utilisant (16.19), on peut alors écrire :

$$dU = \sum_k \mathcal{E}_k dN_k - 2 \sum_k N_k \mathcal{E}_k \frac{dL}{L} = \sum_k \mathcal{E}_k dN_k - 2U \frac{dL}{L} \quad (16.21)$$

On considère que pour un gaz parfait dans une enceinte cubique de volume $V = L^3$, l'énergie des particules est quantifiée de façon identique. Comme $dV/V = 3dL/L$, (16.21) s'écrit finalement :

$$dU = T dS - p dV = \sum_k \mathcal{E}_k dN_k - \frac{2}{3} U \frac{dV}{V}$$

En identifiant les termes en dV , on retrouve :

$$U = \frac{3}{2} p V = 3 \times \frac{1}{2} n R T$$

soit l'expression (2.17) de l'énergie interne du gaz parfait monoatomique⁶.

6. L'expression (16.20) de U ne contenant pas de terme d'énergie potentielle, il est logique de retrouver la loi des gaz parfaits pour un gaz monoatomique.

Référentiel propre	Référentiel en mouvement
$p = \frac{1}{3} \sigma_B T^4$	$p = \frac{1}{3} \sigma_B T^4$
$U^{(0)} = \sigma_B T^4 V^{(0)}$	$U = \frac{1}{3} (3 + \beta^2) \sigma_B T^4 V$
$S^{(0)} = \frac{4}{3} \sigma_B T^3 V^{(0)}$	$S = \frac{4 \sigma_B T^4 V}{\sqrt{1 - \beta^2}}$
$F^{(0)} = - \frac{\sigma_B T^4 V^{(0)}}{3}$	$F = \frac{(3 + \beta^2) \sqrt{1 - \beta^2} - 4}{3 \sqrt{1 - \beta^2}} \sigma_B T^4 V$

TABLE 16.2 – Principales transformations relativistes pour un rayonnement en équilibre

16.4 Transitions de phase et stockage de l'énergie (*)

Il est possible de stocker de l'énergie sous forme thermique en utilisant la chaleur latente mise en jeu dans une transition de phase solide-liquide du 1^{er} ordre⁷. En effet, l'énergie dépensée pour faire fondre un solide peut être récupérée lors de la transformation inverse. On peut soit utiliser des systèmes rechargeables, soit tirer profit d'un combustible fossile inutilisé jusqu'à présent, les hydrates de gaz.

16.4.1 Systèmes rechargeables

On connaît depuis le XVII^{ème} le sulfate de sodium hydraté $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (plus connu sous le nom de *sel de Glauber*) pour ses propriétés laxatives. Il est maintenant surtout utilisé en chimie pour la fabrication de détergents. Sa chaleur latente très élevée ($L_f = 0,33 \text{ kJ/g}$, soit à peu près la même que pour l'eau, mais pour un volume huit fois plus petit), fait qu'on étudie actuellement des possibilités de stocker de l'énergie à température ambiante ($T_f = 32^\circ\text{C}$) dans du sel de Glauber.

A plus haute température, on utilise des sels de LiF ($T_f = 850^\circ\text{C}$ - $L_f = 1 \text{ kJ/g}$) ou LiF-NaF ($T_f = 650^\circ\text{C}$ - $L_f = 21 \text{ kJ/g}$).

16.4.2 Hydrates de gaz

Il existe dans la nature une énergie fossile très prometteuse qui attise beaucoup de convoitises : les hydrates de gaz⁸. Ce sont des phases solides principalement constituées de molécules d'eau constituant un réseau au sein duquel des molécules de gaz (principalement du méthane) sont piégées à basse température et à haute pression⁹. L'hydrate de gaz a l'apparence et la consistance de la glace, mais peut libérer en se réchauffant 164 fois son volume de gaz.

La formation et la préservation des hydrates de gaz dans les sédiments marins exigent des basses températures et des pressions élevées. On les trouve donc principalement au fond des océans, dans les 500 premiers mètres formés de sédiments. Peut-être faut-il chercher là la raison pour laquelle la France et le Vanuatu se disputent la souveraineté de deux îlots volcaniques perdus au milieu du Pacifique (Hunter et Matthew), ou la raison pour laquelle le Japon se lance dans la culture de coraux pour préserver ces 100000 ha de récifs coralliens !

On pense également que la déstabilisation thermique des hydrates de gaz présents dans les sédiments marins a pu au cours des temps libérer de grandes quantités de méthane, qui est un gaz contribuant beaucoup à l'effet de serre. En

7. Ce paragraphe est principalement basé sur [17, chapitre 11].

8. On estime que les quantités de méthane ainsi stockées sont équivalentes à deux fois le volume équivalent de méthane des réserves prouvées de charbon, gaz et pétrole réunis.

9. C'est pourquoi les hydrates de gaz sont parfois appelés *clathrates*, venant du latin *clatatus*, encapsulé.

effet, toutes les périodes de réchauffement climatique depuis 60000 ans semblent associées à des teneurs élevées en méthane atmosphérique¹⁰.

16.5 Thermodynamique et géophysique (*)

Il règne au centre de la Terre une pression de l'ordre de 3,5 MBar et une température voisine de 5000 K (ces chiffres deviennent respectivement 100 Mbar et 24000 K au centre de Jupiter). On peut alors imaginer que les matériaux puissent y avoir des propriétés sensiblement différentes de celles observées à la surface de la Terre¹¹.

Le centre de la Terre est constitué de fer liquide entourant un cœur central solide. Des études ont été faites (voir par exemple figure 16.2) pour étudier ce matériau à de très hautes pressions et ainsi pouvoir construire un modèle géologique décrivant le noyau de la Terre. Noter sur la figure 16.2 les changements dus à la transition de phase entre les deux variétés allotropiques ϵ et γ à 2 Mbar. Au delà de 2,5 Mbar, le fer devient liquide

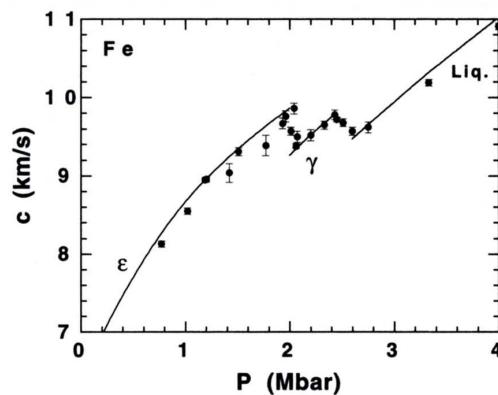


FIGURE 16.2 – Vitesse du son dans le fer solide en fonction de la pression (figure extraite de [33, appendice C])

16.6 Thermodynamique et biophysique (*)

Chez un patient allongé, la pression aortique sera la même en tout point de l'organisme puisqu'il n'y a pas de pression hydrostatique à rajouter¹². L'étude du cycle du muscle cardiaque permet de montrer que l'éjection d'environ 60 cm³ de sang sous une pression moyenne de 12 kPa (à 60 Hz) correspond à une puissance de 1,2 W environ.

La figure 16.4 représente le cycle décrit par le muscle cardiaque lors d'un effort, et le compare à la situation au repos. On trouvera plus de détails dans *Le cœur : une pompe aspirante - Pour la Science - Août 1986*.

10. Les hydrates de gaz ont même été un temps accusés d'être à l'origine de la disparition des navires dans le Triangle des Bermudes à cause d'une variation de la flotabilité due à un relâchement massif d'hydrates. Cette hypothèse semble abandonnée actuellement mais il est certain qu'au cours des âges géologiques, des relâchements massifs d'hydrates ont eu des répercussions géologiques importantes, comme par exemple un très grand glissement de terrain au large de la Norvège.

11. Ce paragraphe est principalement basé sur [33, appendice C].

12. Les deux chiffres servant de mesure à l'activité cardiaque sont les pressions extrêmes au cours de chaque cycle du muscle cardiaque (figure 16.3) : la valeur maximale est la *pression systolique* (en (S) sur la figure 16.3) et la valeur minimale la *pression diastolique* (en (D)).

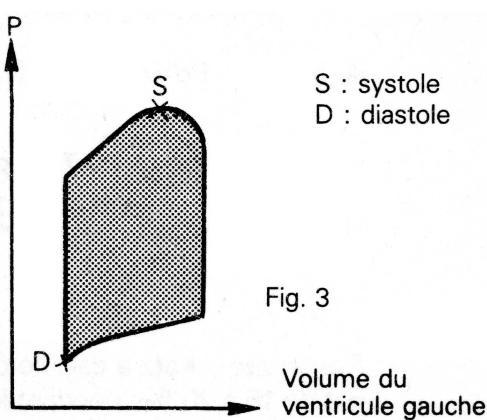


FIGURE 16.3 – Variation de la pression aortique à la sortie du cœur en fonction du volume ventriculaire

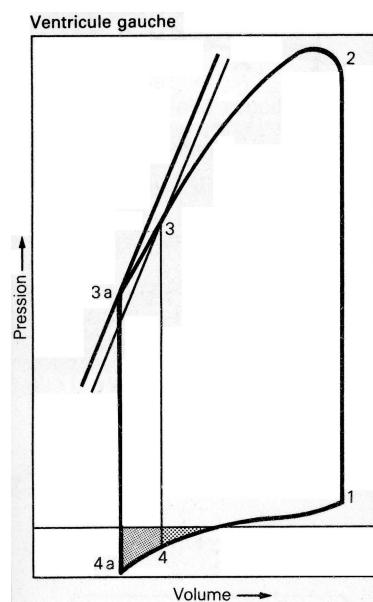


FIGURE 16.4 – Comportement du ventricule gauche pendant un effort (trait gras) et au repos (trait fin)

Table des matières

I Annexes	1
A Rappels mathématiques	3
A.1 Fonctions de plusieurs variables	3
A.2 Fonctions homogènes	5
A.3 Multiplicateurs de Lagrange	5
A.4 Transformations de Legendre	7
A.5 Jacobiens	8
A.6 Quelques relations vectorielles utiles	11
A.7 Quelques intégrales utiles	13
A.8 Systèmes de coordonnées	14
B Thermodynamique et jacobiens	17
B.1 Utilisation des jacobiens	17
B.2 Tableau général des jacobiens	22
B.3 Exemples d'utilisation	23
II Thermodynamique d'équilibre : les deux premiers principes	26
1 Description des systèmes thermodynamiques	27
1.1 Hypothèses fondamentales de la thermodynamique	27
1.2 Grandeurs thermodynamiques	29
1.3 Equilibre et thermodynamique - Equation d'état	31
1.4 Transformations en thermodynamique	34
1.5 Diverses formes de transfert d'énergie	36
2 Le modèle du gaz parfait et ses limitations	42
2.1 Théorie cinétique des gaz parfaits	42
2.2 Equation d'état des gaz parfaits	47
2.3 Energie interne des gaz parfaits	50
2.4 Limites du modèle des gaz parfaits	52

3 Le premier principe de la thermodynamique	56
3.1 Le 1 ^{er} principe pour les systèmes fermés	56
3.2 Capacités thermiques - Enthalpie	59
3.3 Etude des principales transformations des gaz parfaits	64
3.4 Le 1 ^{er} principe pour les systèmes ouverts	65
3.5 Quelques applications	67
4 Le deuxième principe de la thermodynamique	72
4.1 Nécessité d'un second principe	72
4.2 Le 2 ^{ème} principe pour les systèmes fermés	74
4.3 Exemples de calculs de variation d'entropie	82
4.4 Le 2 ^{ème} principe pour les systèmes ouverts	85
III Thermodynamique d'équilibre : les conséquences des principes	87
5 Conséquences des deux premiers principes	88
5.1 Travail maximum récupérable	88
5.2 Potentiels thermodynamiques	92
5.3 Potentiels chimiques	96
5.4 Coefficients calorimétriques	100
5.5 Homogénéité des équations fondamentales	105
5.6 Théorie classique de la stabilité thermodynamique	109
5.7 Principe de Le Chatelier - Braun (*)	114
6 Description des fluides réels	116
6.1 Isothermes d'un fluide réel	116
6.2 Modèle de van der Waals	120
6.3 Autres équations de gaz réels	127
6.4 Détentes d'un gaz	128
7 Transitions de phase d'un corps pur	135
7.1 Généralités	135
7.2 Retards aux transitions de phase	143
7.3 Equilibre d'un corps pur sous plusieurs phases	145
7.4 Classification de Ehrenfest des transitions de phase	148
7.5 Aspect dynamique des transitions de phase	154
7.6 Approche théorique des transitions de phase (*)	155
7.7 Cas particulier de l'hélium	160
8 Equilibre d'un corps pur sous plusieurs phases	162

8.1	Equilibre liquide - vapeur	162
8.2	Equilibre solide - liquide	170
8.3	Equilibre solide - vapeur	171
8.4	Equilibre solide - solide	172
8.5	Etude du point triple	175
9	Machines thermiques	177
9.1	Généralités	177
9.2	Cycles réversibles entre deux réservoirs d'énergie thermique	187
9.3	Cycles monophasiques	192
9.4	Cycles diphasiques	200
10	Thermodynamique et électromagnétisme	204
10.1	Le travail en électromagnétisme	204
10.2	Thermodynamique et électrostatique	209
10.3	Thermodynamique et milieux diélectriques	211
10.4	Thermodynamique et magnétostatique	222
10.5	Thermodynamique et milieux magnétiques	225
10.6	Généralisation : thermodynamique et relations constitutives (*)	230
11	Interprétation statistique de l'entropie	232
11.1	Entropie statistique	232
11.2	Distribution de Boltzmann	236
11.3	Interprétation statistique des 1 ^{er} et 2 ^{ème} principes	239
11.4	Applications	241
12	Le troisième principe de la thermodynamique et la physique des basses températures	255
12.1	Le 3 ^{ème} principe	255
12.2	Propriétés des corps purs sous une seule phase à 0 K (*)	256
12.3	Equilibre entre deux phases à 0 K (*)	257
12.4	Impossibilité d'atteindre 0 K	258
12.5	Transition supraconductrice (*)	259
IV	Thermodynamique hors d'équilibre et extensions	264
13	Phénomènes de transport	265
13.1	Généralités sur les phénomènes de transport	265
13.2	Diffusion moléculaire	268
13.3	Diffusion thermique	278

13.4 Diffusion de charges	287
13.5 Diffusion de quantité de mouvement	288
13.6 Résumé sur les phénomènes de diffusion	289
14 Rayonnement thermique	291
14.1 Mise en évidence expérimentale	291
14.2 Rayonnement d'équilibre	292
14.3 Corps noir	295
14.4 Etude thermodynamique du rayonnement	297
14.5 Etude corpusculaire du rayonnement	300
15 Le régime linéaire de la thermodynamique hors d'équilibre	302
15.1 Forces thermodynamiques	302
15.2 Théorie de Onsager - Casimir	303
15.3 Théorème de Prigogine	306
15.4 Effets thermoélectriques	307
15.5 Phénomènes irréversibles mettant en jeux des transferts de matière	316
16 La thermodynamique appliquée aux autres domaines scientifiques	318
16.1 Thermodynamique et astrophysique (*)	318
16.2 Thermodynamique et relativité (*)	320
16.3 Thermodynamique et physique quantique (*)	322
16.4 Transitions de phase et stockage de l'énergie (*)	324
16.5 Thermodynamique et géophysique (*)	325
16.6 Thermodynamique et biophysique (*)	325