

Cours de Thermodynamique

Éric Brunet¹, Thierry Hocquet², Xavier Leyronas³

13 février 2019

Une théorie est d'autant plus admirable que ses fondements sont simples, qu'elle se rapporte à des domaines variés et que son domaine d'application est étendu.

En ce sens, la thermodynamique classique m'impressionne beaucoup.

C'est la seule théorie physique de portée universelle dont je suis convaincu que, tant qu'on s'en tient à son champ d'application, elle ne sera jamais remise en cause.

Albert Einstein, 1949, *Notes for an Autobiography*

La thermodynamique est une discipline étrange.

La première fois que vous la découvrez, vous ne comprenez rien.

La deuxième fois, vous pensez que vous comprenez, sauf un ou deux points.

La troisième fois, vous savez que vous ne comprenez plus rien, mais à ce niveau vous êtes tellement habitué que ça ne vous dérange plus.

attribué à Arnold Sommerfeld, vers 1940

1. email : eric.brunet@sorbonne-universite.fr

2. email : thierry.hocquet@sorbonne-universite.fr

3. email : xavier.leyronas@sorbonne-universite.fr

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Avant propos et bibliographie | 7 |
| 1 Rappel des notions essentielles | 9 |
| 1.1 Système thermodynamique | 9 |
| 1.2 Équilibre thermodynamique | 10 |
| 1.3 Variables thermodynamiques | 10 |
| 1.4 Transformations | 12 |
| 1.5 L'énergie interne U | 13 |
| 1.6 La pression p | 16 |
| 1.7 La température T | 18 |
| 2 Échanges d'énergie | 19 |
| 2.1 Conservation de l'énergie, travail, chaleur | 19 |
| 2.2 Quelques exemples d'échange d'énergie par travail | 21 |
| 2.2.1 Travail des forces de pression | 21 |
| 2.2.2 Travail élastique | 22 |
| 2.2.3 Travail électrique | 22 |
| 2.2.4 Travail chimique | 22 |
| 2.3 Quelques exemples d'échange d'énergie par chaleur | 23 |
| 2.3.1 Échanges de chaleur par contact (conduction) | 23 |
| 2.3.2 Échanges de chaleur <i>via</i> un fluide (convection) | 23 |
| 2.3.3 Échanges de chaleur par rayonnement | 24 |
| 3 Entropie et second principe | 25 |
| 3.1 Nécessité d'un second principe | 25 |
| 3.1.1 La détente de Joule | 25 |
| 3.1.2 Corps en contact thermique | 26 |
| 3.2 Énoncé du second principe | 26 |
| 3.3 Applications | 29 |
| 3.3.1 Expression de dU | 29 |
| 3.3.2 Positivité de C_V | 29 |
| 3.3.3 Entropie du gaz parfait | 30 |
| 3.3.4 Réservoirs : thermostat, pressostat | 32 |
| 3.4 Interprétation microscopique | 34 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4 | Fonctions et potentiels thermodynamiques | 37 |
| 4.1 | Les potentiels thermodynamiques | 37 |
| 4.1.1 | Définition | 37 |
| 4.1.2 | Utilisation du potentiel pour déterminer l'équilibre | 38 |
| 4.1.3 | Première introduction des fonctions thermodynamiques | 39 |
| 4.1.4 | Le cas des variables internes | 40 |
| 4.2 | Transformation de Legendre | 41 |
| 4.2.1 | Présentation mathématique | 41 |
| 4.2.2 | Application à la thermodynamique | 43 |
| 4.2.3 | Relation de Gibbs-Duhem | 45 |
| 4.3 | Coefficients calorimétriques d'un fluide | 45 |
| 4.3.1 | Définitions des coefficients calorimétriques | 45 |
| 4.3.2 | Relations de Clapeyron | 46 |
| 4.3.3 | Relations entre les coefficients | 47 |
| 4.3.4 | Coefficients isentropiques | 49 |
| 4.3.5 | Les inégalités thermodynamiques | 50 |
| 5 | Physique statistique microcanonique | 53 |
| 5.1 | Le postulat de la physique statistique | 53 |
| 5.2 | Le gaz sur réseau | 54 |
| 5.2.1 | Calcul du nombre de microétats | 54 |
| 5.2.2 | La formule de Stirling | 56 |
| 5.2.3 | L'entropie et la pression du gaz sur réseau | 57 |
| 5.2.4 | Probabilité de l'état microscopique d'une partie du système | 57 |
| 5.2.5 | Probabilité de l'état macroscopique d'une partie du système | 58 |
| 5.2.6 | Irreversibilité et fluctuations | 59 |
| 5.3 | Système à deux niveaux | 60 |
| 5.4 | Résumé | 61 |
| 6 | Physique statistique canonique | 63 |
| 6.1 | L'ensemble canonique | 63 |
| 6.1.1 | Position du problème | 63 |
| 6.1.2 | Le facteur de Boltzmann | 64 |
| 6.2 | Applications | 64 |
| 6.2.1 | Le système à deux niveaux | 64 |
| 6.2.2 | Système constitué de N particules à deux niveaux | 65 |
| 6.2.3 | Limites haute et basse température, états gelés | 66 |
| 6.2.4 | Fluctuations d'énergie | 67 |
| 6.2.5 | Systèmes classiques et variables continues | 68 |
| 6.2.6 | Théorie cinétique des gaz | 70 |
| 6.2.7 | Équipartition de l'énergie | 70 |
| 6.3 | Démonstration de (6.1) | 71 |
| 7 | Changements de phases d'un corps pur | 73 |
| 7.1 | Condition d'équilibre et évolution vers l'équilibre | 73 |
| 7.2 | Diagramme de phase | 74 |
| 7.3 | Diagrammes isothermes | 76 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 7.4 | Enthalpie de changement d'état | 79 |
| 8 | Mélanges binaires | 83 |
| 8.1 | La règle des phases | 83 |
| 8.2 | Mélanges binaires sous une seule phase | 84 |
| 8.2.1 | Mélange de deux gaz parfaits, mélange idéal | 84 |
| 8.2.2 | Mélange dilué | 86 |
| 8.3 | Diagramme de phases d'un mélange binaire | 90 |
| 8.3.1 | Diagramme isobare | 90 |
| 8.4 | Taux d'humidité, évaporation, ébullition | 93 |
| 8.4.1 | L'évaporation | 93 |
| 8.4.2 | L'ébullition | 94 |

Avant propos et bibliographie

La thermodynamique est une branche de la physique qui étudie les systèmes **macroscopiques** (c'est-à-dire constitués d'un grand nombre de particules) dans le cadre d'une approche énergétique. C'est une théorie qui s'applique à de nombreux systèmes et qui permet d'établir des relations très générales entre les coefficients décrivant les états de la matière.

La physique statistique donne une interprétation **microscopique** aux quantités étudiées en thermodynamique. Dans les cas simples, les postulats de la physique statistique permettent de retrouver, comprendre et interpréter les lois de la thermodynamique.

Ces notes de cours s'adressent à des étudiants ayant déjà quelques notions de thermodynamique. Après trois chapitres de rappels des notions essentielles (premier et second principe, énergie, entropie, travail, chaleur, ...), des notions plus avancées de thermodynamique sont abordées (potentiels et fonctions thermodynamiques, coefficients thermo-élastiques, diagrammes de phases, mélanges binaires, ...). Au milieu de ce cours, deux chapitres exposant les notions de bases de la physique statistique permettent de mieux comprendre comment les propriétés macroscopiques de la matière (telles que décrites par la thermodynamique) sont reliées au comportement microscopique des atomes et molécules; nous y parlons (entre autres) du facteur de Boltzmann, de l'équipartition de l'énergie, de l'interprétation statistique de l'entropie, de la théorie cinétique des gaz...

Ces notes sont accompagnées d'une quarantaine de vidéos de quelques minutes permettant d'expliquer les points les plus délicats et les plus importants de ce cours.

Bibliographie sommaire

- Lhuillier et Rous *Introduction à la thermodynamique*, Dunod (1996)
Livre concis, idéal pour revoir les notions de base de la thermodynamique
- Jancovici, *Thermodynamique et physique statistique*, Nathan (1999)
Un autre livre concis, qui aborde également la physique statistique
- Simon, *Énergie et entropie*, Armand Colin (1979)
Une référence pour approfondir les concepts et les bases de la description microscopique
- Diu, Guthmann, Lederer et Roulet, *Thermodynamique*, Hermann (2007)
Ouvrage de référence, très épais, très complet. Contient de nombreux compléments et suppléments.
- Landau et Lifshitz *Physique Statistique*, Ellipses (1994)
Plus difficile (en deuxième lecture) : Un classique, indémodable, extrêmement concis!
- Callen *Thermodynamics and an introduction to thermostatistics*, Wiley (1985)
Livre en anglais, dont la lecture est hautement recommandée.
- Reif *Cours de Physique de Berkeley. Tome 5 : Physique Statistique*, Dunod (2000)
Un autre classique, détaillé, avec des illustrations, dont vous apprécierez la lecture!
- Reif *Fundamentals of statistical and thermal physics*, Mc Graw-Hill (1964)
Livre en anglais du même auteur que le précédent, plus avancé et rapide dans sa présentation.

Chapitre 1

Vidéo 1

Rappel des notions essentielles

1.1 Système thermodynamique

Vidéo 2

La thermodynamique est la science des systèmes macroscopiques, c'est-à-dire des systèmes fait de N particules (atomes, molécules, ions, *etc.*) avec $N \gg 1$.

Vidéo 3

Encadré 1.1 : Ordres de grandeur

Dans des conditions usuelles, la distance typique entre particules est de :

- pour les solides ou les liquides, environ $3 \text{ \AA} = 0,3 \text{ nm} = 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$,
- pour les gaz, environ 3 nm .

Dans 1 cm^3 de matière, il y a donc typiquement :

- pour les solides ou les liquides, entre 10^{22} et 10^{23} particules.
- pour les gaz, entre 10^{19} et 10^{20} particules.

On rappelle que la mole est définie comme la quantité de matière dans 12 g de carbone ^{12}C , et que le nombre d'Avogadro \mathcal{N}_A donne le nombre de particules par mole :

$$\mathcal{N}_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Il suffit donc de quelques cm^3 à quelques dizaines de cm^3 de solide ou de liquide pour avoir une mole de matière. Pour un gaz parfait à pression atmosphérique et à une température de 0°C , une mole occupe $22,4 \text{ l}$.

La thermodynamique étudie les propriétés de la matière macroscopique, c'est-à-dire ayant tellement de particules qu'on ne peut pas envisager de suivre toutes leurs trajectoires.

Encadré 1.2 : Système thermodynamique

Un système thermodynamique est l'objet de l'étude considérée. Ce qui n'est pas dans le système est appelé l'extérieur. Un système peut être

- ouvert ou fermé, selon qu'il peut échanger ou non de la matière avec l'extérieur,
- non isolé ou isolé, selon qu'il peut échanger ou non de l'énergie avec l'extérieur,
- déformable ou rigide.

Remarque : si le système est ouvert, il ne peut pas être isolé.

1.2 Équilibre thermodynamique

On constate que si l'on attend suffisamment longtemps, un système tend vers un état d'équilibre thermodynamique.

Encadré 1.3 : Équilibre thermodynamique

Un système est à l'équilibre thermodynamique lorsqu'il n'y a plus ni mouvement macroscopique, ni flux d'aucune sorte.

- Dans un système à l'équilibre, il n'y a pas de mouvement macroscopique (on ne voit rien bouger) mais, individuellement, les particules bougent à grande vitesse de manière désordonnée.
- Un fil conducteur où circule un courant électrique n'est pas à l'équilibre parce qu'il y a un flux de charges et une dissipation thermique.
- Un morceau de métal reliant un corps chaud à un corps froid n'est pas à l'équilibre parce qu'il y a un flux de chaleur transportant de l'énergie depuis le corps chaud vers le corps froid.

1.3 Variables thermodynamiques

À l'équilibre thermodynamique, il suffit de connaître un nombre réduit de quantités pour caractériser entièrement un système. Ces quantités s'appellent des variables thermodynamiques.

Encadré 1.4 : Variable thermodynamique

Les variables thermodynamiques sont des quantités permettant de caractériser un système.

- Certaines variables ont un sens même pour des systèmes avec un petit nombre de particules. Ce sont les variables issues de la géométrie, de la mécanique, de l'électromagnétisme, *etc.* ; par exemple le volume V , la surface S , le nombre N de particules, la quantité de matière n (en moles), la force appliquée, l'énergie interne U , la magnétisation \mathcal{M} , *etc.*
- D'autres variables n'ont de sens que pour des systèmes ayant un grand nombre de particules ; par exemple la pression p du gaz, la température T , le potentiel chimique μ , l'entropie S , *etc.*

Une variable thermodynamique est dite *extensive* si elle est proportionnelle à la quantité de matière dans le système, et *intensive* si elle en est indépendante.

Une variable thermodynamique est dite *additive* si la valeur associée à un système composée de plusieurs parties est égale à la somme des valeurs associées aux différentes parties.

Exemple 1 : dans une baignoire remplie de 100 ℓ d'eau, on prélève un verre de 10 cl . Il y a dans le verre mille fois moins de particules, de moles, de volume, d'énergie, d'entropie que dans la baignoire ; ces quantités sont extensives. Par contre, la température, la pression, le potentiel chimique de l'eau sont les mêmes dans la baignoire et dans le verre ; ces quantités

sont intensives. La surface de contact entre l'eau et l'air dépend de manière compliquée de la géométrie du verre et de la baignoire ; cette surface est une quantité qui n'est ni intensive, ni extensive.

Exemple 2 : on considère comme système le contenu d'une bouteille à moitié remplie, à savoir un liquide (en bas) et du gaz (en haut). L'énergie du système est égale à l'énergie du liquide plus l'énergie du gaz ; cette quantité est additive. Il en est de même pour le volume, l'entropie, *etc.*

Remarque : en général, les variables additives et extensives sont les mêmes.

Certaines variables sont faciles à mesurer (volume, température, pression dans un fluide, *etc.*) et d'autres ne peuvent être obtenues que par un calcul (énergie interne, entropie, potentiel chimique, *etc.*).

On distingue les variables externes et internes.

- Les variables *externes* sont celles que l'opérateur contrôle, soit en la bloquant (masse m d'un système fermé, du volume V d'un système rigide), soit en exerçant une action sur le système (pression d'un pressostat p_0 , température d'un thermostat T_0).
- La variable est *interne* (ou libre) lorsque l'opérateur n'y a pas accès directement (même s'il peut la définir, la mesurer). C'est par exemple le cas du nombre de particules des réactifs dans un système fermé, siège d'une réaction chimique. La valeur de ces variables n'est fixée que par les conditions de l'équilibre thermodynamique.

Pour un fluide pur sous une seule phase, l'état d'équilibre du système est entièrement déterminé par trois variables thermodynamiques, par exemple n , V et T ou, au choix, n , V et U . Les valeurs des autres variables sont alors obtenues en utilisant l'équation d'état (relation entre p , n , V et T) et d'autres relations, voir l'exemple du gaz parfait dans l'encadré 1.5 et celui du gaz de van der Waals dans l'encadré 1.10.

Encadré 1.5 : Le gaz parfait

Le gaz parfait est un système thermodynamique idéal où l'on néglige les interactions entre particules. Pour un gaz parfait classique (où l'on néglige les effets quantiques), l'équation d'état est

$$pV = nRT$$

p : pression (Pa) V : volume (m^3)
 n : quantité de matière (mol) T : température (K)

où $R = 8,31 \text{ J/K/mol}$ est la constante des gaz parfaits. On écrit aussi parfois

$$pV = Nk_B T$$

N : nombre de particules

où $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ est la constante de Boltzmann. Comme $N = n\mathcal{N}_A$, on a

$$R = \mathcal{N}_A k_B.$$

Lorsque le gaz parfait est monoatomique, on a également la relation

$$U = \frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2}Nk_B T$$

U : énergie interne (J)

Le gaz parfait est une très bonne approximation des gaz réels usuels aux températures et pressions ordinaires. Cependant, pour des valeurs importantes de la densité de matière

n/V , l'approximation des gaz parfaits décrit mal la réalité : la distance moyenne entre les particules diminue et le potentiel d'interaction entre elles a alors une contribution non négligeable à l'énergie totale du gaz. On peut alors utiliser une approximation plus fine, celle du gaz de van der Waals, voir encadré 1.10.

Vidéo 4

1.4 Transformations

On s'intéresse en thermodynamique aux transformations d'un système et, le plus souvent, aux transformations entre deux états d'équilibre. Soit un système transitant des états d'équilibre (i) à (f) et X une variable d'état passant de la valeur X_i à X_f , par exemple la température T qui passerait de $T_i = 20^\circ\text{C}$ à $T_f = 60^\circ\text{C}$. On définit la variation de X lors de la transformation par $\Delta X = X_f - X_i$, soit $\Delta T = T_f - T_i = 40^\circ\text{C}$ dans notre exemple. Cette variation, par définition, ne dépend que des états initial et final, pas de la suite des états intermédiaires : on dit que ΔX ne dépend pas du chemin suivi.

Certaines transformations sont brutales et les états intermédiaires sont alors mal définis : c'est le cas d'une détente dans le vide ou d'une réaction chimique explosive. En thermodynamique, on s'intéresse plus souvent à des transformations plus lentes pour lesquelles l'état du système est bien défini à chaque instant. En particulier, les transformations *quasistatiques* et les transformations *réversibles* ont une importance cruciale en thermodynamique :

Encadré 1.6 : Transformation quasistatique

Une transformation est dite *quasistatique* quand elle se déroule suffisamment lentement pour que le système puisse être décrit par une succession continue d'états d'équilibre (internes).

Au cours d'une transformation quasistatique, toutes les variables d'états X_1, X_2, \dots du système sont définies et varient de manière continue. On peut alors exprimer la différentielle de toute fonction d'état $\Phi(\{X_n\})$ sous la forme

$$d\Phi = \sum_n \left. \frac{\partial \Phi}{\partial X_n} \right|_{X_{m \neq n}} dX_n = \sum_n Y_n dX_n, \quad \text{avec} \quad Y_n = \frac{\partial \Phi}{\partial X_n},$$

ainsi que la variation

$$\Delta \Phi = \Phi_f - \Phi_i = \int_i^f d\Phi.$$

Le fait que $\Delta \Phi$ ne dépend pas du chemin suivi est assuré par le fait que $d\Phi$ est la différentielle d'une fonction d'état. En mathématiques, on montre que l'expression de $d\Phi$ ci-dessus est une différentielle si et seulement si sont vérifiées l'ensemble des relations

$$\frac{\partial Y_n}{\partial X_m} = \frac{\partial Y_m}{\partial X_n}$$

(égalité des « dérivées croisées », théorème de Schwarz). L'application de ces relations à une fonction d'état Φ constitue en thermodynamique les relations de Maxwell, nous y reviendrons dans le chapitre 4.

Encadré 1.7: Transformation réversible

On dit qu'une transformation est *réversible* lorsque le chemin suivi peut être parcouru, dans le même environnement extérieur, en inversant le sens du temps (autrement dit, la transformation obtenue en inversant le film est crédible). À l'inverse, une transformation qui n'est réalisable que dans le sens normal de l'écoulement du temps est qualifiée d'*irréversible*.

Pour qu'une transformation soit réversible, il faut contrôler pas à pas l'évolution du système au cours de son évolution, donc toutes les variables d'état doivent être en permanence contraintes par l'opérateur (*i.e.*, ne relaxent pas sans le contrôle de l'opérateur). Pour qu'il en soit ainsi, non seulement le système suit une transformation quasistatique, mais de surcroît le système est en permanence à l'équilibre avec l'extérieur.

Les concepts de transformations quasistatiques et réversibles sont proches, mais distincts :

| | | | |
|---|------------------------------|--------|--|
| ! | transformation quasistatique | \iff | succession d'états d'équilibre du système, |
| • | transformation réversible | \iff | succession d'états d'équilibre de l'univers. |

Toute transformation réversible est donc quasistatique, la réciproque est fautive dans le cas général (mais néanmoins vraie dans un grand nombre de cas).

On utilise les qualificatifs suivants pour les transformations en thermodynamique :

| | | |
|-------------|--------|---|
| isobare | \iff | la pression p du système est constante, |
| monobare | \iff | la pression extérieure p_0 est constante, |
| isochore | \iff | le volume V du système est constant, |
| isotherme | \iff | la température T du système est constante, |
| monotherme | \iff | la température extérieure T_0 est constante, |
| adiabatique | \iff | le système évolue sans échange de chaleur avec l'extérieur. |

1.5 L'énergie interne U

Vidéo 5

On décompose l'énergie E_{tot} du système en deux parties, l'énergie macroscopique et l'énergie microscopique, ou *énergie interne* U .

- L'énergie macroscopique comprend le mouvement d'ensemble d'un système (solide en rotation, courant dans un fluide, *etc.*), les énergies potentielles (énergie électrostatique si le système est chargé, énergie potentielle de pesanteur, *etc.*), et ainsi de suite.
- L'énergie interne représente le reste de l'énergie du système : mouvement d'agitation moléculaire, énergie d'interaction entre particules, *etc.*

En thermodynamique, on ne considère presque toujours que des situations où l'énergie macroscopique est constante : le système est immobile (macroscopiquement), ne change pas d'altitude, *etc.* Les variations d'énergie du système sont alors égales aux variations d'énergie interne :

$$\Delta E_{\text{tot}} = \Delta U \quad (\text{dans la plupart des cas}). \quad (1.1)$$

L'énergie interne est la somme de plusieurs termes :

Encadré 1.8 : Différents types d'énergie interne

l'énergie cinétique de translation E_{trans} qui est l'énergie cinétique d'agitation des particules. Pour un système classique au repos, elle s'écrit

$$E_{\text{trans}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2$$

la somme porte sur les N particules du système
 m_i : masse de la particule i ,
 \mathbf{v}_i : vitesse (vectorielle) du centre de masse de la particule i

(c'est plus compliqué pour un système quantique...)

l'énergie d'interaction entre particules E_{int} qui peut souvent s'écrire de la forme

$$E_{\text{int}} = \sum_{(i,j)} u(r_{i,j})$$

la somme porte sur toutes les paires de particules ; il y a donc $\frac{N(N-1)}{2}$ termes
 $r_{i,j}$: distance entre les particules i et j
 u : potentiel d'interaction.

(voir l'encadré 1.9 pour plus de détail sur le potentiel d'interaction $u(r)$.)

l'énergie de rotation E_{rot} qui représente l'énergie cinétique due à la rotation des particules sur elles-mêmes.

l'énergie de vibration E_{vib} qui représente l'énergie cinétique et l'énergie élastique dues aux vibrations internes des particules.

d'autres termes d'énergie peuvent contribuer selon les applications. Il peut y avoir de l'énergie dans les excitations du nuage électronique (à haute température), de l'énergie d'interaction avec le champ magnétique, *etc.*

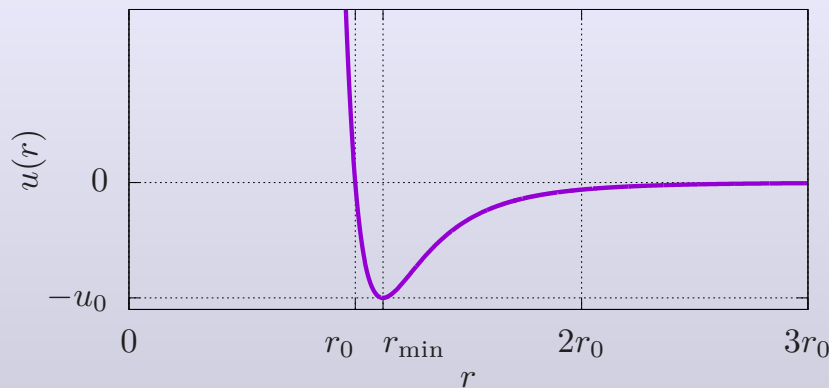
L'énergie interne est la somme de tous ces termes :

$$U = E_{\text{trans}} + E_{\text{int}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + \dots$$

L'énergie d'interaction E_{int} est importante dans les liquides et les solides, mais est faible (et souvent négligeable) dans les gaz. Par définition, elle est nulle dans le gaz parfait.

Encadré 1.9 : Le potentiel d'interaction

Le potentiel d'interaction $u(r)$ entre deux particules séparées par une distance r (voir la définition de E_{int} dans l'encadré 1.8) a souvent un graphe qui ressemble à ceci :



- r_{min} est la distance pour laquelle l'énergie est minimale : l'interaction est répulsive pour $r < r_{\text{min}}$ et attractive pour $r > r_{\text{min}}$.

- La force de répulsion est extrêmement importante pour $r < r_0$ ce qui fait que pratiquement toutes les distances entre deux particules sont supérieures à r_0 .
- Les deux distances r_{\min} et r_0 sont typiquement de l'ordre de quelques ångströms.
- Pour r grand, la décroissance du potentiel est très rapide : elle est en $1/r^6$. (L'origine de cette force est l'interaction dipôle-dipôle entre atomes, aussi appelée force de Van der Waals ; c'est donc une force d'origine électrostatique.) En pratique, l'interaction entre deux particules devient négligeable lorsque la distance est supérieure à environ trois fois r_0 , c'est-à-dire typiquement un nanomètre.

La prise en compte du potentiel d'interaction conduit, en première approximation, au gaz de van der Waals, voir encadré 1.10.

Encadré 1.10 : Le gaz de van der Waals

Lorsque la densité de matière est trop importante et que l'approximation du gaz parfait fonctionne mal, il faut prendre en compte le potentiel d'interaction décrit dans l'encadré 1.9. Les deux effets principaux sont les suivants :

- La partie répulsive du potentiel limite le volume total offert au gaz d'un terme proportionnel au nombre de particules.
- La partie attractive du potentiel fait que les particules qui vont cogner sur la paroi sont retenues par le reste du gaz ; on montre que cet effet revient à diminuer la pression d'un terme proportionnel au carré de la densité.

Pour rendre compte de ces deux effets, van der Waals a proposé en 1873 une équation d'état qui s'écrit

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

où a et b sont deux constantes dépendant de la nature du gaz. À l'inverse de l'équation d'état des gaz parfaits, l'équation d'état de van der Waals est donc propre à chaque gaz. Cette équation, encore relativement simple, permet d'interpréter un grand nombre de propriétés, jusqu'à la transition gaz-liquide. Dans cette approximation, l'énergie interne d'un gaz monoatomique s'écrit

$$U = \frac{3}{2}nRT - a\frac{n^2}{V}$$

Dans toutes les situations que nous considérons dans ce module, l'énergie interne est une quantité additive. Cela signifie que si l'on considère un système composé de deux parties A et B , que l'on définit U_A (ou U_B) comme l'énergie qu'aurait le système A (ou le système B) s'il était tout seul, et U_{A+B} comme l'énergie du système complet, alors

$$U_{A+B} = U_A + U_B. \quad (1.2)$$

Pour comprendre ce résultat, on décompose l'énergie interne comme dans l'encadré 1.8 : $U = E_{\text{trans}} + E_{\text{int}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + \dots$. Les termes E_{trans} , E_{tot} , E_{vib} , *etc.* sont clairement additifs. Le seul terme problématique est l'énergie d'interaction E_{int} . Cette énergie d'interaction s'écrit habituellement comme une somme sur toutes les paires de particules (i, j) du potentiel

d'interaction u entre les deux particules. Dans cette somme il y a trois types de termes : les termes où les deux particules sont dans A , les termes où les deux particules sont dans B , et les termes où une particule est dans A et l'autre dans B :

$$E_{\text{int},A+B} = \sum_{(i,j)} u(r_{i,j}) = \sum_{i \in A, j \in A} u(r_{i,j}) + \sum_{i \in B, j \in B} u(r_{i,j}) + \sum_{i \in A, j \in B} u(r_{i,j}). \quad (1.3)$$

(Rappelons que $r_{i,j}$ est la distance entre les particules i et j .) Le premier terme dans le membre de droite est $E_{\text{int},A}$, l'énergie d'interaction de la partie A . Le deuxième terme est $E_{\text{int},B}$. Le troisième terme est habituellement négligeable. En effet, en supposant que le potentiel d'interaction $u(r)$ ressemble à celui de l'encadré 1.9, alors les seules paires de particules (i, j) avec $i \in A, j \in B$ pour lesquelles $u(r_{i,j})$ n'est pas négligeable sont celles qui sont de part et d'autre de la frontière entre A et B , sur une bande de largeur de l'ordre du nanomètre. Ce troisième terme concerne donc très peu de particules par rapport aux deux premiers, il est négligeable, on trouve que E_{int} est une quantité additive et, donc, l'énergie interne U l'est également, comme annoncé.

Il y a deux types de situations (que nous ne considérerons pas dans ce cours) où l'énergie interne n'est plus additive :

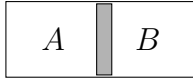
- Lorsque les dimensions du système sont du même ordre de grandeur que la portée de l'interaction, c'est-à-dire en gros le nanomètre. (Mais est-on alors en train de faire de la thermodynamique?)
- Lorsque le potentiel d'interaction ne ressemble pas à celui de l'encadré 1.9 et décroît lentement avec la distance (force à longue portée). C'est le cas par exemple si le système a une charge électrique non-nulle (le potentiel électrostatique décroît en $1/r$ seulement), ou si on étudie la thermodynamique d'une galaxie : l'interaction entre deux « particules » (c'est-à-dire entre deux étoiles) est gravitationnelle et a un potentiel qui décroît en $1/r$.

1.6 La pression p

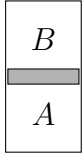
Un fluide exerce sur un élément de surface $d\mathcal{S}$ de la paroi une *force de pression* perpendiculaire à $d\mathcal{S}$, dirigée vers l'extérieur et de norme $p d\mathcal{S}$, où p est par définition la *pression* du fluide.

! Ne pas confondre la *force de pression*, qui est une force, quantité vectorielle dont l'unité SI est le Newton, et la *pression*, quantité scalaire dont l'unité SI est le Pascal.

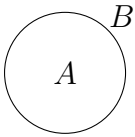
À l'équilibre thermodynamique, le système doit en particulier être à l'équilibre mécanique. Considérons trois exemples :



Deux fluides A et B sont séparés une paroi mobile coulissant de manière horizontale. L'équilibre mécanique impose $p_A = p_B$.



Deux fluides A et B sont séparés une paroi mobile coulissant de manière verticale. L'équilibre mécanique impose $p_A = p_B + \frac{Mg}{S}$, avec M la masse de la paroi mobile, S sa surface et g l'accélération de la pesanteur.



Le fluide A est enfermé dans une membrane élastique (ballon de baudruche, bulle de savon, *etc.*) qui est plongée dans le fluide B (typiquement l'atmosphère). Alors $p_A > p_B$, et la différence entre les deux pressions dépend des propriétés élastiques de la membrane et de son rayon de courbure.

! Si la paroi entre A et B n'est pas mobile, cela signifie que quelque chose la maintient en place quelles que soient les pressions des deux compartiments. En particulier, on peut avoir $p_A \neq p_B$.

Du point de vue microscopique, la pression peut se comprendre comme l'effet des chocs des particules sur les parois. Un calcul, détaillé en vidéo, donne pour un gaz parfait classique constitué de N particules identiques :

$$p = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} v_q^2. \quad \begin{array}{ll} p : \text{pression (Pa)} & m : \text{masse d'une particule (kg)} \\ N : \text{nombre de particules} & V : \text{volume (m}^3\text{)} \\ v_q : \text{vitesse quadratique moyenne (m/s)} & \end{array} \quad (1.4)$$

Vidéo 6

Vidéo 7

La vitesse quadratique moyenne v_q est une estimation de la vitesse typique d'une particule. Sa définition précise est

$$v_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i^2} = \sqrt{\langle \mathbf{v}^2 \rangle}, \quad \begin{array}{l} \text{la somme porte sur les } N \text{ particules du système} \\ \mathbf{v}_i : \text{vitesse (vectorielle) de la particule } i. \end{array} \quad (1.5)$$

(La notation $\langle \mathbf{v}^2 \rangle$ se lit « valeur moyenne de \mathbf{v}^2 » et vaut par définition $\frac{1}{N} \sum_i \mathbf{v}_i^2$.)

L'énergie cinétique de translation s'écrit $E_{\text{trans}} = N \times \frac{1}{2} m v_q^2$ (voir encadré 1.8 et (1.5)). On en déduit que pour tout gaz parfait, on a

$$pV = \frac{2}{3} E_{\text{trans}}. \quad \begin{array}{ll} \text{Pour tout gaz parfait} & \\ p : \text{pression (Pa)} & V : \text{volume (m}^3\text{)} \\ E_{\text{trans}} : \text{énergie cinétique de translation (J)} & \end{array} \quad (1.6)$$

Pour un gaz parfait monoatomique, on a $U = E_{\text{trans}}$ et donc

$$pV = \frac{2}{3} U. \quad \begin{array}{ll} \text{Pour un gaz parfait monoatomique} & \\ U : \text{énergie interne (J)} & \end{array} \quad (1.7)$$

En utilisant l'équation des gaz parfaits $pV = nRT$, on a donc

$$E_{\text{trans}} = \frac{3}{2} nRT \quad (\text{pour tout gaz parfait classique}), \quad (1.8)$$

et évidemment $U = \frac{3}{2} nRT$ pour un gaz parfait classique monoatomique.

1.7 La température T

La température d'un système thermodynamique est une quantité qui doit vérifier la propriété suivante :

Lorsque deux systèmes A et B de températures T_A et T_B différentes sont mis en contact, alors de l'énergie (sous forme de chaleur) s'écoule spontanément du corps ayant la plus grande température vers le corps ayant la moins grande température.

Cette propriété n'est cependant pas suffisante pour définir la température sans ambiguïté. Il existe plusieurs manières de définir la température :

Par une échelle de température. Si on connaît la température d'un système donné, on peut en déduire la température de tous les autres systèmes par comparaison. Par exemple, on peut définir la température d'un gaz parfait par

$$T = \frac{pV}{nR}. \quad (1.9)$$

(Voir l'encadré 1.5.) La température de n'importe quel système peut alors être définie comme étant la température du gaz parfait avec lequel il est en équilibre thermique. Le problème de cette définition est que le gaz parfait est un objet théorique, et que les gaz réels ne sont qu'approximativement des gaz parfaits.

Par l'agitation microscopique. Dans un gaz parfait classique, on a la relation simple (1.8) entre l'énergie cinétique de translation et la température :

$$E_{\text{trans}} = \frac{3}{2}nRT. \quad (1.10)$$

On peut montrer que cette relation reste valable pour tout système classique (c'est-à-dire pour tout système où l'on peut négliger les effets quantiques et relativistes), et on peut donc l'utiliser comme définition de la température. De ce point de vue, la température est une mesure directe de l'agitation moléculaire. En introduisant l'énergie cinétique de translation moyenne par particule $\epsilon_{\text{trans}} = E_{\text{trans}}/N = \frac{1}{2}mv_q^2$ et en se rappelant que $nR = Nk_B$, on peut aussi écrire, au niveau d'une particule :

$$\epsilon_{\text{trans}} = \frac{3}{2}k_B T. \quad (1.11)$$

Cette définition fonctionne pour les gaz, les liquides, les solides aux températures usuelles. Cependant, elle ne fonctionne pas pour les systèmes fortement quantiques. Si on essayait de déterminer la température des électrons de conduction dans un métal à température ambiante à l'aide de (1.11), on trouverait une température entre 10^4 et 10^5 Kelvin !

Par dérivation de l'entropie. De manière abstraite, on définit la température par

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{n,V,\dots}. \quad (1.12)$$

Bien qu'étant très abstraite, cette définition est valable dans toutes les situations. C'est la manière la plus correcte de définir la température.

Chapitre 2

Échanges d'énergie

2.1 Conservation de l'énergie, travail, chaleur

On considère un système quelconque qui subit une transformation le menant d'un état A à un état B . En supposant que le système est macroscopiquement au repos dans les états A et B , la conservation de l'énergie donne

$$\Delta U = U_B - U_A = [\text{énergie reçue par le système entre } A \text{ et } B]$$

Nota : L'énergie reçue se comprend de manière algébrique. Si l'énergie reçue ΔU est positive, le système reçoit vraiment de l'énergie. Si l'énergie reçue ΔU est négative, le système cède de l'énergie.

On classe les gains d'énergie en deux catégories, le travail reçu W et la chaleur reçue Q :

Encadré 2.1 : Premier principe

Lors d'une transformation, on a

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

U : énergie interne
 W : travail reçu
 Q : chaleur reçue

. (Les trois quantités W , Q et ΔU peuvent être positives, négatives ou nulles.)

- Le travail reçu W correspond aux échanges macroscopiques d'énergie ; il doit pouvoir être déterminé en mesurant les forces diverses qu'on applique sur le système. Un travail reçu W s'accompagne du changement d'un paramètre macroscopique du système autre que l'énergie. Par exemple, le travail des forces de pression s'accompagne d'un changement de volume, le travail des forces magnétiques s'accompagne d'un changement d'aimantation, etc.
- La chaleur reçue Q correspond aux échanges spontanés d'énergie entre deux corps à des températures différentes, soit par contact (conduction), soit à distance (rayonnement), soit par l'intermédiaire d'un fluide en mouvement (convection). Ces transferts d'énergie se font au niveau microscopique et sont parfois difficiles à déterminer avec précision.

Pour une transformation infiniment petite, on écrit

$$dU = \delta W + \delta Q \quad \text{avec} \quad \Delta U = \int_A^B dU, \quad W = \int_A^B \delta W \quad \text{et} \quad Q = \int_A^B \delta Q.$$

- U est une fonction d'état, une propriété du système. $\Delta U = U_B - U_A$ est la différence de U entre deux états différents A et B et dU est la différence (infinitésimale) entre deux états infiniment proches. La quantité ΔU ne dépend que des états A et B , et ne dépend pas des états intermédiaires.
- W et Q sont deux propriétés de la transformation. Ils dépendent de A , de B et de tous les états intermédiaires (c'est-à-dire de la transformation suivie). Ils ne s'expriment pas comme la différence d'une quelconque quantité prise en B et en A . De même, δW et δQ sont des gains infinitésimaux d'énergie lors d'une transformation entre deux états infiniment proches. Ils ne correspondent pas à une différence.

Remarque : il est possible d'avoir des transformations sans échange de chaleur ni de travail. L'exemple typique est la détente de Joule (décrite en plus grand détail dans la section 3.1.1) : un gaz est dans une enceinte adiabatique ; on ouvre un robinet qui permet au gaz de s'écouler dans une autre enceinte adiabatique où régnait le vide initialement. Lors de la transformation le gaz ne reçoit ni chaleur (toutes les parois sont adiabatiques) ni travail (il n'y a aucune force extérieure). On a donc $Q = 0$, $W = 0$ et, bien sûr, $\Delta U = 0$. Si le gaz est parfait, comme U ne dépend pas de V , cela implique $\Delta T = 0$. Si le gaz est réel, U est une fonction croissante de T et de V (voir par exemple l'expression de U pour un gaz de van der Waals, encadré 1.10), et $\Delta U = 0$ implique $\Delta T < 0$.

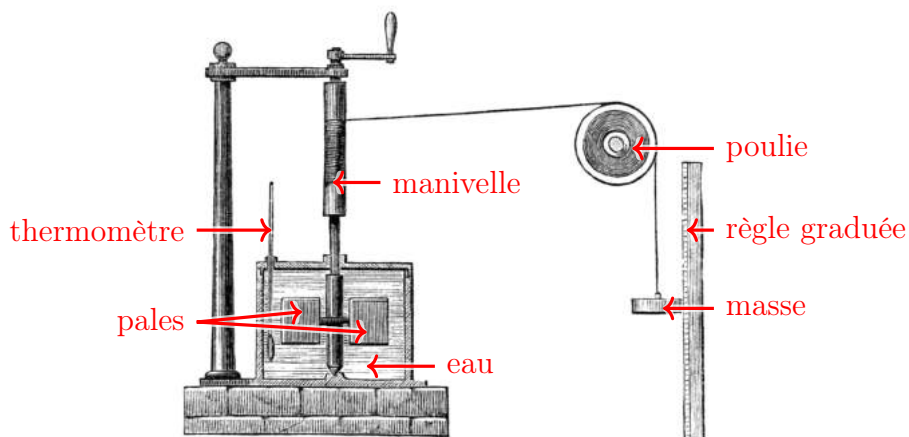


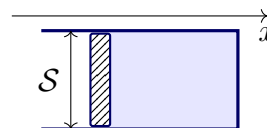
FIGURE 2.1 – L'appareil de Joule pour établir l'équivalence chaleur / énergie.

Le contenu historique du premier principe est que la chaleur, considérée jusqu'au milieu du XIX^e siècle comme une quantité à part (avec son unité, la calorie) est en fait une forme d'énergie (exprimable en Joule) similaire à l'énergie mécanique. L'expérience historique de Joule en 1845, voir figure 2.1, a permis de mettre en évidence l'équivalence chaleur / énergie : une masse m qui tombe d'une hauteur H fait tourner des pales dans un volume d'eau thermiquement isolé. Une fois que tout mouvement macroscopique dans l'eau s'arrête, un thermomètre permet de vérifier que la température a augmenté. On aurait pu obtenir le même résultat en fournissant au système une chaleur égale (en calories) à la masse d'eau (en grammes) multipliée par la variation de température (en Celsius), mais on a fourni en fait une énergie mécanique mgH (énergie potentielle de pesanteur). La chaleur est donc une forme d'énergie, et la calorie peut s'exprimer en Joule. (Rappel : $1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$.)

2.2 Quelques exemples d'échange d'énergie par travail

2.2.1 Travail des forces de pression

On considère un système dont le volume est susceptible de changer. L'exemple typique est un gaz dans un récipient fermé par un piston, comme dans la figure ci-contre.



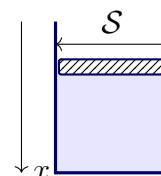
Le système que l'on considère ici est l'ensemble {gaz + piston}. La force extérieure qui s'applique sur ce système est la force de pression due à l'extérieur (typiquement : l'atmosphère). En notant p_{ext} la pression extérieure, la force est dirigée dans le sens des x croissants et a pour norme $\mathcal{S}p_{\text{ext}}$, avec \mathcal{S} la surface du piston. Lorsque la position du piston augmente de dx , le travail de la force de pression, qui est aussi le travail reçu par le système est

$$\delta W = p_{\text{ext}} \mathcal{S} dx = -p_{\text{ext}} dV,$$

où $dV = -\mathcal{S} dx$ est la variation de volume du système.

Remarques :

- L'expression $\delta W = -p_{\text{ext}} dV$ est valable pour toutes les géométries, pas seulement pour un piston. Cette expression s'applique par exemple à un ballon que l'on gonfle, à un métal qui se dilate, etc.
- Si le piston coulisse verticalement et que sa masse M n'est pas négligeable (ou si une masse M est posée dessus), le poids travaille aussi. Habituellement, on inclut le travail du poids dans le travail des forces de pression et l'on écrit encore $\delta W = -p_{\text{ext}} dV$ mais où, maintenant, $p_{\text{ext}} = (\text{la vraie pression extérieure}) + \frac{Mg}{\mathcal{S}}$. Voir aussi la section 1.6.
- Quand la transformation est suffisamment lente pour que l'on puisse considérer que l'équilibre mécanique est en permanence assuré (c'est le cas par exemple d'une transformation réversible), on a à tout instant $p = p_{\text{ext}}$ (avec p la pression du fluide) et donc $\delta W = -p dV$.
- Pour une transformation violente, il peut arriver que p ne soit pas défini ou que l'on ait $p \neq p_{\text{ext}}$. Il faut alors faire attention, dans le bilan d'énergie, au fait que le piston (qui fait partie du système !) gagne une énergie cinétique macroscopique. On doit donc écrire $dE_{\text{totale}} = \delta W + \delta Q$, et non pas $dU = \delta W + \delta Q$. Si à la fin de la transformation le piston est au repos, on peut avoir à se demander s'il a rendu son énergie cinétique au gaz dans le récipient ou à l'extérieur.



Pour une transformation telle que la pression extérieure est constante, on a bien sûr $W = -p_{\text{ext}} \Delta V = -\Delta(p_{\text{ext}} V)$. Quand la pression extérieure est constante et que le système est à l'équilibre mécanique aux instants initial ($p_{\text{ext}} = p_{\text{initial}}$) et final ($p_{\text{ext}} = p_{\text{final}}$), le travail des forces de pression est alors $W = -\Delta(pV)$ et, s'il n'y a pas d'autres forces qui travaillent,

$$\Delta H = Q \quad \text{si } p_{\text{ext}} \text{ constant et } p_{\text{initial}} = p_{\text{final}} = p_{\text{ext}}, \quad (2.1)$$

où l'enthalpie H est définie par

$$H = U + pV.$$

(Voir aussi l'encadré 4.3.) L'expression (2.1), valable pour une "transformation à pression constante", est à comparer à l'expression $\Delta U = Q$ valable quand $W = 0$, c'est-à-dire pour une "transformation à volume constant".

2.2.2 Travail élastique

Si on tire sur un fil élastique avec une force de norme f_{ext} , le système reçoit un travail

$$\delta W = f_{\text{ext}} dL,$$

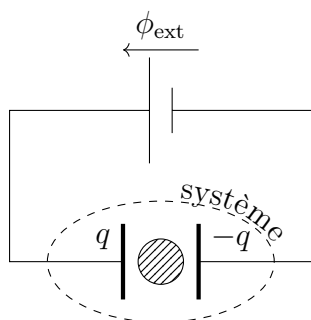
où dL est l'augmentation de la longueur du fil lors de la transformation.

On peut faire les mêmes remarques que pour le travail des forces de pression :

- Quand la transformation est suffisamment lente pour que l'on puisse considérer que l'équilibre mécanique est en permanence assuré (c'est le cas par exemple d'une transformation réversible), on a à tout instant $f = f_{\text{ext}}$ avec f la tension du fil et donc $\delta W = f dL$.
- Pour une transformation violente (par exemple, on tend un élastique puis on lâche un bout), il faut prendre en compte l'énergie cinétique macroscopique dans tout bilan d'énergie.

Pour étudier ce genre de systèmes, on définit parfois une enthalpie $H = U - fL$. On a alors $\Delta H = Q$ pour une transformation à tension constante sans autre source de travail.

2.2.3 Travail électrique



On considère un système comprenant un échantillon placé entre les armatures d'un condensateur. Ce condensateur est alimenté par un générateur à la tension ϕ_{ext} ; c'est ce générateur (placé en dehors du système) qui délivre le travail. Lors d'une transformation qui, par exemple, change la capacité du condensateur, la charge électrique à ses bornes change. Le travail reçu est alors

$$\delta W = \phi_{\text{ext}} dq,$$

où q est la charge de l'armature connectée à la borne + du générateur.

2.2.4 Travail chimique

Lorsque le système est ouvert, il peut échanger de la matière avec l'extérieur et le nombre de moles n peut varier.

Comme premier exemple, imaginons un récipient clos contenant de l'eau sous forme vapeur et liquide (par exemple un autocuiseur dont les valves sont en position fermée). En chauffant le récipient, le système « vapeur d'eau dans le récipient » va voir sa quantité de matière augmenter : de l'eau va passer de la phase liquide à la phase vapeur. Si n_v désigne la quantité d'eau dans la phase vapeur, le système reçoit, lors d'une transformation infinitésimale $n_v \rightarrow n_v + dn_v$, une énergie proportionnelle à dn_v . C'est le *travail chimique* :

$$\delta W = \mu_{\text{ext}} dn_v, \tag{2.2}$$

où μ_{ext} dépend des propriétés de l'extérieur, ici le liquide. μ_{ext} est appelé potentiel chimique. Nous reviendrons dans plusieurs chapitres de ce cours sur cette quantité très importante.

La généralisation à des mélanges d'espèces différentes est immédiate. Imaginons que le système contient différentes espèces chimiques avec un nombre de moles n_i (i est l'indice des

différentes espèces) pour chacune. Nous supposons qu'il n'y a qu'une phase pour simplifier. Lors d'une transformation infinitésimale de la quantité de matière de chaque espèce (par exemple, lors d'une réaction chimique), le travail infinitésimal vaut

$$\delta W = \sum_i \mu_{\text{ext}}^{(i)} dn_i. \quad (2.3)$$

2.3 Quelques exemples d'échange d'énergie par chaleur

Vidéo 3

2.3.1 Échanges de chaleur par contact (conduction)

Si un corps X à la température T_X est en contact avec un corps Y à une température T_Y différente de T_X , les deux corps échangent de l'énergie sous forme de chaleur. Cet échange est d'autant plus important que la différence de température, la surface de contact et que le temps de contact sont grands. Une loi phénoménologique consiste à écrire que la chaleur reçue par X pendant dt est

$$\delta Q = h \mathcal{S} (T_Y - T_X) dt, \quad (2.4)$$

où \mathcal{S} est la surface de contact et h est le *coefficient de transfert thermique*. Ce coefficient dépend des matériaux constituant X et Y et de la qualité du contact.

À l'intérieur d'un matériau où la température n'est pas homogène, on introduit la densité de flux de chaleur \vec{q} (en W/m^2). La quantité de chaleur qui traverse une surface orientée $d\vec{\mathcal{S}}$ pendant dt est alors $\vec{q} \cdot d\vec{\mathcal{S}} dt$. De manière phénoménologique, pour des situations proches de l'équilibre, on écrit

$$\vec{q} = -\lambda \vec{\nabla} T, \quad (\text{loi de Fourier}), \quad (2.5)$$

où λ (en $\text{W}/\text{m}/\text{K}$) est la conductivité thermique du matériau.

L'exemple typique où l'on utilise la loi de Fourier est le suivant : on considère deux corps X et Y à des températures différentes, reliés par une barre de longueur L et de section \mathcal{S} . On suppose que la barre est thermiquement isolée de l'extérieur (mais pas des deux corps X et Y). On montre que (2.5) implique que dans le régime stationnaire (quand plus rien ne dépend du temps), la température $T(x)$ dans la barre à une distance x du corps Y varie linéairement avec x . En imposant $T(0) = T_Y$ et $T(L) = T_X$, on trouve

$$T(x) = T_Y - x \frac{T_Y - T_X}{L}.$$

La densité de flux de chaleur est alors donnée par $\vec{q} = (\lambda/L)(T_Y - T_X)\vec{e}_x$ et, donc, la chaleur par unité de temps (c'est-à-dire la puissance) qui traverse la barre est $(\lambda\mathcal{S}/L)(T_Y - T_X)$.

2.3.2 Échanges de chaleur *via* un fluide (convection)

Quand il y a un transport de matière dans un fluide, c'est-à-dire quand il y a un mouvement macroscopique (un courant), la chaleur est transportée avec le fluide ; c'est la convection. On distingue deux types de convection :

La convection forcée, quand le fluide est mis en mouvement de manière extérieure. Par exemple, en soufflant (pour refroidir la soupe), avec un ventilateur, etc.

La convection libre, quand le fluide se met spontanément en mouvement parce que la température n'est pas uniforme. Par exemple, dans une casserole d'eau posée sur le feu, des *rouleaux de convection* se mettent en place : l'eau chaude (en bas) remonte

vers la surface, se refroidit au contact de l'atmosphère et redescend pour se réchauffer au fond de la casserole.

Modéliser les phénomènes de convection est en général difficile. Un cas simple est celui d'un corps X de température T_X en contact avec un fluide Y (par exemple, l'atmosphère) à une température T_Y différente. Des phénomènes de conduction et de convection se mettent en place dans une couche de fluide à la surface de l'objet, l'épaisseur de cette couche dépendant des propriétés du fluide. Les échanges de chaleur peuvent alors encore se modéliser par l'équation (2.4), où le coefficient h s'appelle maintenant le *coefficient conducto-convectif*. C'est la loi de Newton.

Vidéo 4

2.3.3 Échanges de chaleur par rayonnement

Un rayonnement électromagnétique transporte de l'énergie. Lorsque ce rayonnement rencontre de la matière, il peut, selon sa longueur d'onde, être absorbé, être réfléchi ou passer à travers. La matière qui absorbe un rayonnement électromagnétique gagne bien évidemment l'énergie correspondante.

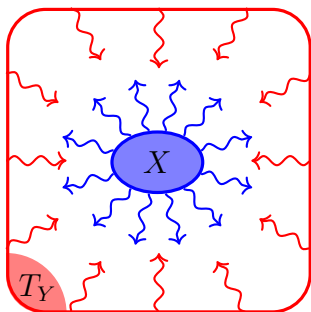
Pour chaque matériau, on définit un taux d'absorption du rayonnement en fonction de sa longueur d'onde. Un corps qui paraît bleu absorbe bien toutes les longueurs d'onde du visible sauf celles correspondant au bleu. Un corps qui paraît noir absorbe bien toutes les longueurs d'onde du visible.

On définit *le corps noir* comme un matériau idéal qui absorbe parfaitement le rayonnement à toutes les longueurs d'onde (pas seulement celles du visible!). On démontre que chaque élément de surface $d\mathcal{S}$ d'un corps noir X de température T_X émet *spontanément* un rayonnement électromagnétique de puissance

$$d\mathcal{P} = \sigma T_X^4 d\mathcal{S},$$

où $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2/\text{K}^4$ est la constante de Stefan-Boltzmann. C'est le *rayonnement du corps noir*. La distribution en longueur d'onde du rayonnement émis, et donc la couleur perçue, dépend de la température du corps noir; c'est ce phénomène qui explique que les étoiles ont, selon leurs températures, des couleurs différentes. Le rayonnement du corps noir est dans l'infrarouge aux températures ambiantes. C'est un rougeoiement tout juste visible à 800 K; le soleil émet comme un corps noir à 5 000 K.

Un corps réel émet comme un corps noir uniquement pour les longueurs d'onde qu'il absorbe. (Et donc un corps bleu n'émet pas spontanément dans le bleu.) En pratique, cependant, le corps noir reste une très bonne approximation pour n'importe quel corps.



Si on dispose un corps X (convexe, pour simplifier) de surface \mathcal{S} à la température T_X dans un environnement à la température T_Y (par exemple en le mettant dans une enceinte), deux phénomènes se produisent :

- Le corps X perd de l'énergie par rayonnement du corps noir avec une puissance $\sigma \mathcal{S} T_X^4$
- Le corps X absorbe l'énergie émise par l'environnement. On montre que la puissance reçue est simplement $\sigma \mathcal{S} T_Y^4$.

En combinant ces deux effets, la chaleur δQ gagnée par X pendant dt par rayonnement s'écrit

$$\delta Q = \sigma \mathcal{S} (T_Y^4 - T_X^4) dt.$$

Chapitre 3

Vidéo 1

Entropie et second principe

3.1 Nécessité d'un second principe

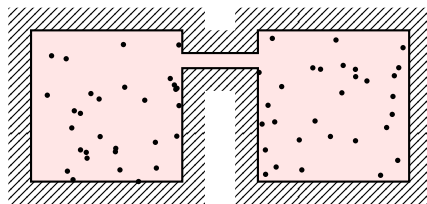
Vidéo 2

Le premier principe (conservation de l'énergie) pose des limites sur les transformations thermodynamiques acceptables : pour un système *isolé*, une transformation de l'état (*a*) à l'état (*b*) n'est possible que si $U^{(a)} = U^{(b)}$ ou, dit autrement, si $\Delta U = 0$. D'après le premier principe, si la transformation de (*a*) vers (*b*) est possible, alors celle de (*b*) vers (*a*) l'est également.

Cependant, l'expérience montre qu'il n'existe pour chaque système (et chaque choix de U, V, N , etc.) qu'un seul état d'équilibre bien déterminé, et que tout système isolé évolue spontanément et de manière irréversible vers cet état d'équilibre. *Le premier principe de la thermodynamique ne suffit pas pour expliquer cette observation, et l'on a besoin d'un second principe pour déterminer l'état d'équilibre.* Prenons deux exemples de transformations irréversibles.

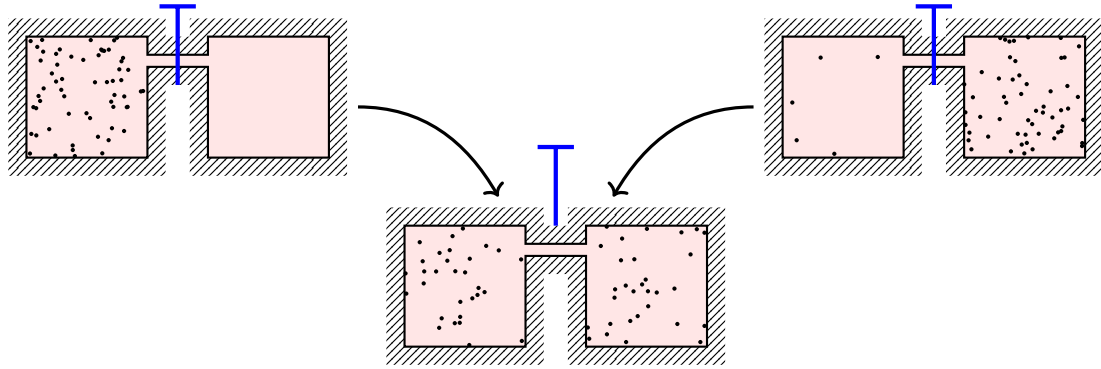
3.1.1 La détente de Joule

On considère un gaz de n moles ayant une énergie U dans une enceinte de volume V isolée de l'extérieur. Cette enceinte est séparée en deux parties égales de volume $V/2$ reliées par un petit tuyau.



À l'équilibre, chaque compartiment contient $n/2$ moles et une énergie $U/2$.

En installant un robinet sur le tuyau, l'opérateur peut répartir comme il le souhaite les n moles de matière entre les deux compartiments ; par exemple, il peut décider de mettre toute (ou presque toute) la matière dans un des compartiments et de laisser l'autre vide (ou presque vide). Cependant, dès que l'on ouvre le robinet (ce qui peut se faire sans apport de chaleur ou de travail), le système relaxe spontanément vers l'état d'équilibre ; c'est la détente de Joule.



La transformation inverse ne peut avoir lieu spontanément.

3.1.2 Corps en contact thermique

Considérons deux corps séparés initialement à l'équilibre aux températures T_1 et T_2 , avec par exemple $T_1 > T_2$. On les rapproche de façon à ce qu'ils échangent de l'énergie sous forme de chaleur. On observe toujours que la chaleur va du corps le plus chaud vers le corps le plus froid, jusqu'à ce que les températures s'égalisent à une valeur intermédiaire T_f . L'inverse n'est jamais observé alors que le premier principe n'exclue pas que le corps froid puisse donner de la chaleur au corps chaud.



3.2 Énoncé du second principe

Il est assez naturel de caractériser l'état d'équilibre comme l'état qui maximise « quelque chose ». Ce « quelque chose » est l'entropie.

Vidéo 3

Encadré 3.1 : L'entropie

Pour chaque système, il existe une quantité S définie à l'équilibre, appelée entropie, qui est :

Une fonction d'état

La valeur de S dépend seulement de l'état (macroscopique) du système, et non pas de son histoire. Dans les cas simples, on écrira

$$S = S(U, V, n).$$

Dans des cas plus compliqués (plusieurs compartiments, plusieurs espèces, ...), l'entropie peut dépendre de plus de variables.

Maximale à l'équilibre

Un système isolé (U , V , n sont constants ; il n'y a ni échange de travail ni échange de chaleur avec l'extérieur) évolue vers un état d'équilibre, compatible avec les contraintes extérieures, pour lequel S est maximum. En particulier, lorsqu'on lève

une contrainte dans un système isolé (on met deux parties du système en contact thermique, on ouvre un robinet pour laisser passer des particules, *etc.*), le système cherche un nouvel état d'équilibre et son entropie ne peut qu'augmenter.

Une quantité additive

Pour un système composé de deux sous-parties, on a

$$S_{\text{système complet}} = S_{\text{première partie}} + S_{\text{deuxième partie}}.$$

Extensive

Dans la plupart des applications, l'entropie est une quantité extensive, voir l'encadré 1.4. Cependant, cette propriété n'est pas essentielle et peut-être perdue quand on étudie certaines propriétés comme les effets de surface (tension superficielle) et les effets gravitationnels (thermodynamique d'une étoile ou d'une galaxie).

Application : on reprends l'exemple 3.1.2 (Corps en contact thermique). Le système est isolé et contient une énergie interne U . Appelons U_1 l'énergie interne de la partie (1), à gauche ; la partie (2), à droite, a donc une énergie $U_2 = U - U_1$ et l'entropie du système s'écrit, par additivité,

$$S = S_1(U_1) + S_2(U - U_1), \quad (3.1)$$

où S_1 est l'entropie de la partie (1) et S_2 l'entropie de la partie (2). (Bien sûr, S_1 et S_2 dépendent aussi d'autres variables comme N , V , ...)

Supposons que la partie (1) gagne spontanément une énergie dU_1 venant, sous forme de chaleur, de la partie (2). La nouvelle entropie est $S_1(U_1 + dU_1) + S_2(U - U_1 - dU_1)$ et un développement permet d'obtenir

$$dS = \left[\frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right] dU_1. \quad (3.2)$$

La transformation n'est possible que si $dS \geq 0$. On en déduit que

- Si $\frac{\partial S_1}{\partial U_1} > \frac{\partial S_2}{\partial U_2}$, alors $dU_1 \geq 0$. La chaleur ne peut s'écouler que de (2) vers (1).
- Si $\frac{\partial S_1}{\partial U_1} < \frac{\partial S_2}{\partial U_2}$, alors $dU_1 \leq 0$. La chaleur ne peut s'écouler que de (1) vers (2).

On voit donc sur cet exemple que $\partial S/\partial U$ doit être une fonction *décroissante* $f(T)$ de la température (puisque la chaleur va du corps ayant le $\partial S/\partial U$ le plus petit vers le corps ayant le $\partial S/\partial U$ le plus grand). Pour chaque choix de $f(T)$, on obtient ainsi une définition de la température. Pour que cette définition coïncide avec les définitions usuelles de la température, il faut choisir (et c'est loin d'être évident !) $f(T) = 1/T$.

De la même manière, en considérant un système constitué de deux parties séparées par un piston, on montre que $\partial S/\partial V$ est relié à la pression. Enfin, en considérant une paroi poreuse, on trouve que $\partial S/\partial n$ est relié au potentiel chimique. Pour faire le lien avec ce qui est déjà connu de p et de μ , on doit avoir les relations suivantes :

Encadré 3.2 : Dérivées premières de l'entropie

Pour un système de n moles dans un volume V avec une énergie U , les dérivées premières de la fonction $S(U, V, n)$ sont

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,n} = \frac{1}{T}, \quad \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,n} = \frac{p}{T}, \quad \left. \frac{\partial S}{\partial n} \right|_{U,V} = -\frac{\mu}{T}, \quad (3.3)$$

où T , p et μ sont respectivement la température, la pression et le potentiel chimique du système. Ces trois relations peuvent s'écrire de manière plus compactes à l'aide d'une différentielle :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dn. \quad (3.4)$$

Cette expression s'appelle l'**identité thermodynamique**.

Une conséquence générale de cette identité et du principe du maximum est que

- pour deux corps en contact thermique, l'énergie (sous forme de chaleur) va du plus chaud vers le plus froid,
- pour deux fluides à la même température séparés par un piston, le volume va du fluide de plus basse pression vers le fluide de plus haute pression,
- pour deux corps à la même température séparés par une paroi poreuse, les particules migrent du corps ayant le plus grand potentiel chimique vers le corps ayant le plus petit potentiel chimique.

Remarques :

- On a précisé que l'on considérait la fonction $S(U, V, n)$. Donc, plutôt que d'écrire $\partial S / \partial V|_{U,n}$, on aurait pu se contenter d'écrire $\partial S / \partial V$ qui signifie, sans ambiguïté, « dérivée par rapport V en gardant toutes les autres variables constantes. »
- La différentielle (3.4) est une description des propriétés de la fonction S : si on considère deux états voisins (U, V, n) et $(U + dU, V + dV, n + dn)$, alors on peut calculer la différence d'entropie dS entre ces deux états. *La différentielle (3.4) ne décrit le résultat d'une transformation que lorsque celle-ci est quasistatique.*
- Les quantités T , p et μ ainsi définies sont également des fonctions de U , V et n .
- Ces égalités impliquent que l'unité de S est le joule par kelvin et que l'unité de μ est le joule par mole.
- En physique statistique, le potentiel chimique est souvent écrit à l'aide d'une dérivée de S par rapport à N (nombre de particules) et non par rapport à n (nombre de moles) : $\mu = -T \partial S / \partial N$; l'unité de μ est alors le joule. Le rapport entre ces deux définitions de μ est le nombre d'Avogadro.
- Il faut savoir adapter ces propriétés à des systèmes plus compliqués. Par exemple, si on considère un mélange de deux espèces (1) et (2), alors l'entropie dépend de U , V , n_1 et n_2 , et il y a deux potentiels chimiques μ_1 et μ_2 .

Historiquement, le postulat n'est pas apparu ainsi comme par enchantement. L'entropie a été découverte au 19^e siècle, dans le cadre de l'étude des machines thermiques (moteurs, réfrigérateurs). On peut citer comme grands noms associés à ces découvertes : Carnot, Clausius et Kelvin. Le postulat était alors exprimé sous la forme de principes qui énoncent tous une impossibilité, c'est-à-dire mathématiquement une inégalité. (Cette inégalité est évidemment

équivalente à l'énoncé du postulat, même si ce n'est pas évident.) Nous renvoyons le lecteur au supplément A du livre de thermodynamique de Diu, Guthmann, Lederer et Roulet. La lecture des cours de Physique de Feynman, Mécanique 2, chapitre 44 est également très intéressante sur ce sujet. La présentation sous forme de postulat, exposée par exemple dans le livre de Callen, a l'avantage très notable d'être très claire et concise.

3.3 Applications

3.3.1 Expression de dU

On obtient la différentielle de U en inversant (3.4) :

Encadré 3.3 : Différentielle de U

Pour un système dont les seules variables n , V et U , on a

$$dU = T dS - p dV + \mu dn. \quad (3.5)$$

Autrement dit, les dérivées premières de la fonction $U(S, V, n)$ sont

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,n} = T, \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,n} = -p, \quad \left. \frac{\partial U}{\partial n} \right|_{S,V} = \mu. \quad (3.6)$$

! Pour un gaz parfait monoatomique, on a $U = \frac{3}{2}nRT$. On ne peut cependant pas déduire de l'encadré précédent que ~~$p = 0$~~ ou que ~~$\mu = \frac{3}{2}RT$~~ . La raison est que (3.6) donne les dérivées de la fonction $U(S, V, n)$, à S constant, et non les dérivées de la fonction $U(T, V, n)$, à T constant.

Remarques :

- Cette expression doit être adaptée lorsque le système dépend de variables différentes.
- Lors d'une transformation infinitésimale à n fixé, on a en toute généralité $dU = \delta Q + \delta W$. Si la transformation est réversible, alors dU correspond à la différence d'énergie interne entre deux points d'équilibre voisins et l'on a aussi $dU = T dS - p dV$. Pour une transformation réversible, on a de plus $\delta W = -p dV$; on en déduit que

$$\delta Q_{\text{réversible}} = T dS. \quad (3.7)$$

- En fait, on a aussi $\delta Q = T dS$ pour une transformation quasistatique à volume constant ou telle que $p = p_{\text{ext}}$. C'est en particulier le cas lorsque le système considéré est un réservoir de chaleur (voir encadré 3.4 plus bas).

3.3.2 Positivité de C_V

On reprend l'exemple de deux corps en contact thermique. Quand le corps (1) a l'énergie U_1 et le corps (2) l'énergie $U_2 = U - U_1$, l'entropie est donnée par (3.1) :

$$S = S_1(U_1) + S_2(U - U_1).$$

On se place à l'équilibre, c'est-à-dire que

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \frac{1}{T_2}.$$

On suppose comme avant que la partie (1) gagne une énergie dU_1 venant de la partie (2) et l'on veut calculer dS . L'écriture (3.2) de dS n'est pas suffisante puisque le terme en dU_1 est nul, et l'on est obligé de développer au second ordre :

$$d^2S = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} + \frac{\partial^2 S_2}{\partial U_2^2} \right] (dU_1)^2.$$

Cette quantité est forcément négative : on a supposé le système à l'équilibre, l'entropie est maximale et toute modification de l'état du système (un dU_1 non nul) doit conduire à une diminution de l'entropie.

Un raisonnement sur l'extensivité permet de montrer que dans la limite où la taille du corps (2) tend vers l'infini, on a $\partial^2 S_2 / \partial U_2^2 \rightarrow 0$ (voir aussi le calcul plus bas). On en déduit que pour le corps (1), quel qu'il soit, on doit avoir

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0,$$

où l'on a écrit S et U plutôt que S_1 et U_1 , pour simplifier. La fonction S est nécessairement concave en U . En fait, on peut généraliser cet argument et montrer que

S est une fonction concave de toutes ses variables.

Terminons le calcul. Pour un système quelconque, on a

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} = \frac{\partial}{\partial U} \left[\frac{1}{T} \right] = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial U} = -\frac{1}{C_V T^2},$$

où l'on rappelle que $C_V = \partial U / \partial T$ (sous-entendu à V et n constants) est la capacité thermique à volume constant. C'est une quantité extensive. (En particulier, si la taille du système tend vers l'infini, alors $C_V \rightarrow \infty$ et $\partial^2 S / \partial U^2 \rightarrow 0$, comme annoncé.) Nous venons de démontrer que

$$C_V \geq 0.$$

Nous verrons plusieurs autres relations du même type dans le chapitre 4

3.3.3 Entropie du gaz parfait

Pour un gaz parfait monoatomique (par exemple un gaz d'hélium ou d'argon) on connaît l'équation d'état et la valeur de l'énergie interne, voir l'encadré 1.5 :

$$pV = nRT, \quad U = \frac{3}{2}nRT.$$

De ces deux expressions, on extrait $1/T$ et p/T que l'on peut reporter dans l'identité thermodynamique :

$$dS = \frac{3}{2}nR \frac{dU}{U} + nR \frac{dV}{V} - \frac{\mu}{T} dn.$$

Il nous manque *a priori* l'expression de μ ! Pour s'en sortir, on commence par supposer que n est paramètre fixé, et que les seules véritables variables de S sont U et V . La différentielle s'écrit alors

$$dS = \frac{3}{2}nR\frac{dU}{U} + nR\frac{dV}{V} = d\left[\frac{3}{2}nR\ln U + nR\ln V\right],$$

et donc, après intégration,

$$S = \frac{3}{2}nR\ln U + nR\ln V + \text{“constante”}.$$

Ici, la constante d'intégration est une constante vis-à-vis des variables U et V sur lesquelles on vient d'intégrer, mais elle peut encore dépendre du paramètre n . On va donc plutôt l'écrire sous la forme $f(n)$, où f est une fonction inconnue à déterminer :

$$S(U, V, n) = \frac{3}{2}nR\ln U + nR\ln V + f(n). \quad (3.8)$$

Il est important de bien comprendre que cette fonction inconnue $f(n)$ ne dépend que de la quantité de matière n , et surtout pas de U ou de V .

Pour aller plus loin dans la détermination de l'entropie, on va utiliser la propriété d'extensivité : si le système (A) est de même nature que le système (B) mais est λ fois plus grand, c'est-à-dire si (A) a λ fois plus de matière que (B), occupe λ fois plus de volume, et dispose de λ fois plus d'énergie, alors l'entropie de (A) est λ fois plus grande. En équation :

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda n) = \lambda S(U, V, n).$$

Mais, d'après (3.8),

$$\begin{aligned} S(\lambda U, \lambda V, \lambda n) &= \frac{3}{2}\lambda nR\ln(\lambda U) + \lambda nR\ln(\lambda V) + f(\lambda n), \\ &= \frac{3}{2}\lambda nR(\ln \lambda + \ln U) + \lambda nR(\ln \lambda + \ln V) + f(\lambda n), \\ &= \lambda \left[\frac{3}{2}nR\ln U + nR\ln V \right] + \frac{5}{2}\lambda nR\ln \lambda + f(\lambda n). \end{aligned}$$

En comparant avec l'expression de $\lambda S(U, V, n)$, on trouve que la fonction f doit vérifier

$$\frac{5}{2}\lambda nR\ln \lambda + f(\lambda n) = \lambda f(n).$$

On trouve la solution à cette équation en choisissant $\lambda = 1/n$. On obtient

$$f(n) = n \left[f(1) - \frac{5}{2}R\ln n \right].$$

$f(1)$ est une constante, indépendante de U , V ou n . Elle peut encore dépendre du type de gaz monoatomique utilisé. On pose $f(1) = Rc$ pour pouvoir factoriser par R et on obtient, dans (3.8),

$$S(U, V, n) = nR \left[\frac{3}{2}\ln U + \ln V - \frac{5}{2}\ln n + c \right] = nR \left[\frac{3}{2}\ln \frac{U}{n} + \ln \frac{V}{n} + c \right]. \quad (3.9)$$

(La deuxième écriture permet de voir immédiatement que S est bien extensif.)

! En général, l'argument d'une fonction mathématique (exp, sin, tan, ...) doit être un nombre sans dimension : l'expression ~~exp(1 kg)~~ n'a aucun sens. Pour cette raison, certains considèrent qu'on devrait écrire non pas $\ln U$, mais plutôt $\ln \frac{U}{u_0}$ où u_0 est une énergie constante (par exemple : $u_0 = 1 \text{ J}$.) Mais, formellement, les propriétés du logarithme permettent d'écrire $\ln \frac{U}{u_0} = \ln U - \ln u_0$ et, en un sens, d'intégrer $\ln u_0$ dans la constante inconnue c . On s'autorise donc à écrire $\ln U$, sachant qu'il y a quelque chose dans c qui permet de corriger cette expression. Du coup, la constante c ne peut pas s'analyser dimensionnellement, et sa valeur dépend de l'unité d'énergie choisie pour calculer $\ln U$.

3.3.4 Réservoirs : thermostat, pressostat

Encadré 3.4 : Réservoirs

- Un *réservoir de chaleur*, ou *thermostat* est un système qui peut recevoir ou fournir de la chaleur sans que sa température ne change :

$$dT_{\mathcal{R}} = 0 \quad \text{quel que soit } \delta Q_{\mathcal{R}} \quad \begin{array}{l} T_{\mathcal{R}} : \text{température du réservoir} \\ \delta Q_{\mathcal{R}} : \text{chaleur reçue par le réservoir} \end{array}$$
- Un *réservoir de volume*, ou *pressostat* est un système dont le volume peut changer sans que sa pression ne change.

$$dp_{\mathcal{R}} = 0 \quad \text{quels que soit } dV_{\mathcal{R}} \quad \begin{array}{l} p_{\mathcal{R}} : \text{pression du réservoir} \\ dV_{\mathcal{R}} : \text{volume reçu par le réservoir} \end{array}$$
- Un *réservoir de particules* ou *réservoir de matière* est un système qui peut recevoir ou fournir de la chaleur et de la matière sans que sa température ou son potentiel chimique ne change.

$$dT_{\mathcal{R}} = 0, d\mu_{\mathcal{R}} = 0 \quad \text{quels que soient } \delta Q_{\mathcal{R}} \text{ et } dn_{\mathcal{R}} \quad \begin{array}{l} \mu_{\mathcal{R}} : \text{potentiel chimique du réservoir} \\ dn_{\mathcal{R}} : \text{matière reçue par le réservoir} \end{array}$$

On suppose toujours qu'un réservoir est en équilibre interne (toutes les variables thermodynamiques sont donc bien définies). Les transformations subies par un réservoir sont donc toujours supposées quasistatiques.

Remarques :

- Les réservoirs sont des systèmes idéaux, on ne peut en fabriquer que des approximations.
- En général, un réservoir physique est un « gros » système. Par exemple, l'océan fait un excellent thermostat (si on réalise une réaction exothermique dans une éprouvette plongée dans l'océan, l'océan va recevoir de la chaleur mais sa température ne va pas changer). De même, l'atmosphère fait un excellent pressostat.
- Un exemple de « petit » thermostat est un mélange d'eau et de glace, qui est donc forcément à 0°C : si on fournit de la chaleur à ce système, un peu de glace fond, mais la température ne change pas. De même, quand on fait la cuisine, un « bain Marie » est un thermostat à 100°C .

Imaginons un système d'étude (dont les variables sont notées $S, U, V, p, T, \text{etc.}$) qui échange de l'énergie et du volume avec un réservoir de chaleur \mathcal{R} (de variables $S_{\mathcal{R}}, U_{\mathcal{R}}, T_{\mathcal{R}}, \text{etc.}$). On peut choisir de considérer l'ensemble {système + réservoir} comme isolé.

Pour un réservoir de chaleur, on peut toujours écrire

$$dS_{\mathcal{R}} = \frac{\delta Q_{\mathcal{R}}}{T_{\mathcal{R}}},$$

avec $\delta Q_{\mathcal{R}}$ la chaleur reçue par le réservoir. Comme l'ensemble {système + réservoir} est isolé, on a

$$\delta Q + \delta Q_{\mathcal{R}} = 0,$$

avec δQ la chaleur reçue par le système. On en déduit que

$$dS_{\mathcal{R}} = -\frac{\delta Q}{T_{\mathcal{R}}} \quad \text{et} \quad \Delta S_{\mathcal{R}} = -\frac{Q}{T_{\mathcal{R}}}$$

(On a utilisé le fait que $T_{\mathcal{R}}$ est constant pour intégrer. Attention, Q est bien la chaleur reçue par le système; la chaleur reçue par le réservoir est $-Q$.)

En utilisant $\Delta S + \Delta S_{\mathcal{R}} \geq 0$ (l'entropie de l'univers ne peut qu'augmenter), on obtient finalement

Encadré 3.5 : augmentation minimale d'entropie

Pour tout système en contact avec un unique réservoir à la température $T_{\mathcal{R}}$ et qui reçoit, au cours d'une transformation, une chaleur Q de ce réservoir, on a

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_{\mathcal{R}}},$$

l'égalité n'ayant lieu que pour une transformation réversible.

Remarques :

- Cette inégalité et ses généralisations s'appellent « inégalités de Clausius. »
- Cette inégalité reste valable si le réservoir de chaleur est aussi un réservoir de volume et/ou de matière.
- Si le système fait une transformation quasistatique à température constante T , on a $\Delta S = Q/T \geq Q/T_{\mathcal{R}}$. On retrouve $Q \geq 0$ si $T \leq T_{\mathcal{R}}$ et $Q \leq 0$ si $T \geq T_{\mathcal{R}}$.
- Si le système est en contact avec trois réservoirs de températures T_1, T_2 et T_3 , et qu'il reçoit les chaleurs Q_1, Q_2 et Q_3 de ces trois réservoirs, le raisonnement ci-dessus se généralise en

$$\Delta S \geq \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3}.$$

Encore plus généralement, s'il y a une infinité de réservoirs, on pourra écrire

$$\Delta S \geq \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}.$$

3.4 Interprétation microscopique

L'interprétation microscopique de l'énergie interne se fait configuration microscopique par configuration microscopique : si je connais la configuration microscopique de mon système, c'est-à-dire si je connais toutes les positions et impulsions des particules, alors je peux calculer l'énergie (mécanique) qui en découle comme une somme de l'énergie cinétique et du potentiel d'interaction. On peut parler de l'énergie d'une configuration.

L'entropie n'a pas d'interprétation équivalente : ce n'est pas une quantité mécanique, et on ne peut pas parler de l'entropie d'une configuration microscopique. L'entropie est une quantité reliée à toutes les configurations microscopiques accessibles au système, et à leur probabilités : c'est une quantité statistique.

L'idée de base est la suivante : pour un gaz, à U , V et n fixés, il y a énormément de configurations microscopiques accessibles, c'est-à-dire de manières de décider où sont les particules et quelles sont leurs vitesses, sachant qu'on ne compte que les configurations ayant la bonne énergie et le bon nombre de particules dans le bon volume. Si on observe le système à un instant donné, on verra une configuration. Si on part prendre un café et qu'on revient observer le même système, on verra une autre configuration, complètement différente. Bien sûr, les lois de la mécanique classique permettent, en théorie, de calculer quelle doit être la seconde configuration à partir de la première, mais ce calcul n'est pas réalisable et, en pratique, à chaque observation, on a une configuration qui a l'air d'être tirée au hasard. La question importante est donc de savoir quelle est la probabilité de chaque configuration.

L'interprétation statistique de l'entropie se fait en deux postulats

Encadré 3.6 : Interprétation statistique de l'entropie

On considère un système *isolé* (donc U , V et n sont fixés, dans les cas simples) et on pose

$$\Omega = \left[\begin{array}{l} \text{Le nombre de configurations microscopiques} \\ \text{accessibles au système étant donnés } U, V, n, \dots \end{array} \right].$$

Alors, à l'équilibre thermodynamique,

- Toutes les configurations microscopiques accessibles sont équiprobables.
- L'entropie du système est

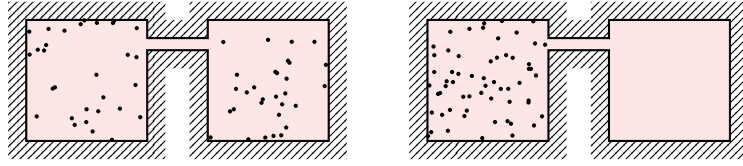
$$S = k_B \ln \Omega.$$

Remarques :

- Si l'on change U , V ou n , le nombre de configurations microscopiques accessibles change. Ω et S sont donc des fonctions de U , V , n , \dots .
- Puisque les Ω états sont supposés équiprobables, la probabilité de chacun d'entre eux est, par normalisation, $1/\Omega$.
- En mécanique classique, il y a, mathématiquement, une infinité de configurations microscopiques : chaque coordonnée est un nombre réel, et il y a une infinité de nombres réels dans chaque intervalle. Pour obtenir un Ω fini, il faut faire l'hypothèse physique que les positions et impulsions sont connus avec un nombre fini de chiffres après la virgule. En mécanique quantique, Ω compte le nombre d'états propres du hamiltonien d'énergie (environ) égale à U , qui est fini.

Ces axiomes sont souvent assez troublants de prime abord : on est en train de dire que dans le système de l'exemple 3.1.1, les deux configurations microscopiques suivantes sont

équiprobables à l'équilibre :



Pourtant, on sait qu'il est essentiellement impossible que toutes les particules soient à gauche. Il est important d'en comprendre la raison :

Chaque configuration individuelle à la même probabilité, mais il y a *beaucoup* plus de configurations où les particules sont bien réparties que de configurations où elles sont toutes à gauche.

Faisons le calcul : soient

- Ω le nombre total de configurations microscopiques,
- Ω_{gauche} le nombre de configurations où toutes les particules sont à gauche,
- $N = n\mathcal{N}_A$ le nombre de particules présentes dans le système.

La probabilité d'avoir toutes les particules à gauche est d'une part $1/2^N$ (parce que chacune des N particules a une chance sur deux d'être à gauche) et d'autre part $\Omega_{\text{gauche}}/\Omega$ (nombre de cas favorables divisé par nombre de cas total). On a donc

$$\Omega = 2^N \Omega_{\text{gauche}}.$$

Ce facteur 2^N , avec N de l'ordre de 10^{20} , est un nombre déraisonnablement grand. La probabilité $1/2^N$ que toutes les particules sont à gauche est essentiellement égale à zéro, parce que les configurations correspondantes sont très très très rares.

Supposons que l'on mette un robinet sur le tuyau et qu'on prépare le système avec toutes les particules à gauche. Le nombre de configurations accessibles est Ω_{gauche} et l'entropie du système est

$$S_{\text{toutes les particules à gauche}} = k_B \ln \Omega_{\text{gauche}}.$$

On ouvre le robinet et on attend l'équilibre. Le nombre de configurations accessibles est maintenant Ω , qui est beaucoup plus grand, et la nouvelle entropie est

$$S_{\text{les particules sont partout}} = k_B \ln \Omega.$$

En choisissant alors une configuration au hasard, on est essentiellement sûr d'en choisir où les particules sont bien réparties parce que ces configurations sont très majoritaires. Le fait d'avoir ouvert le robinet a conduit à une évolution irréversible du système vers un nouvel état d'équilibre où les particules sont bien réparties. Cette évolution irréversible s'accompagne d'une augmentation d'entropie donnée par

$$\Delta S = k_B \ln \Omega - k_B \ln \Omega_{\text{gauche}} = k_B \ln 2^N = N k_B \ln 2 = n R \ln 2.$$

On vérifie facilement que c'est bien le résultat qu'on obtient en faisant $\Delta S = S(U, 2V, n) - S(U, V, n)$ à partir de l'expression (3.9) de l'entropie du gaz parfait.

Chapitre 4

Fonctions et potentiels thermodynamiques

Vidéo 1

Dans ce chapitre, nous présentons les premières applications des deux principes : les potentiels thermodynamiques, les fonctions d'état issues des transformations de Legendre et la définition des coefficients calorimétriques.

4.1 Les potentiels thermodynamiques

4.1.1 Définition

Le critère d'évolution vers l'équilibre d'un système *isolé* est connu : d'après le second principe, l'entropie S du système devient maximale. Pour un système *non isolé*, on doit utiliser l'entropie de l'univers S_{univ} , grandeur qui se révèle peu commode.

Dans cette section, on considère donc un système *a priori* non isolé, qui est au moins en contact avec un thermostat de température (constante) T_0 . Le *potentiel thermodynamique* est alors une fonction Φ telle que, pour toute transformation,

$$\Delta\Phi = -T_0\Delta S_{\text{univ}}. \quad (4.1)$$

Par lecture directe du second principe, le potentiel thermodynamique est une fonction qui diminue lors d'une transformation naturelle irréversible pour atteindre son minimum à l'équilibre thermodynamique et qui, au cours d'une transformation réversible, reste constante.

Pour un système donné, il y a autant de potentiels thermodynamiques que de situations extérieures possibles : avec ou sans pressostat, avec ou sans générateur, avec ou sans réservoir, *etc.* Une difficulté consiste donc, dans une situation donnée, à trouver le « bon potentiel ». À noter qu'en toute rigueur, le potentiel thermodynamique n'est pas une fonction d'état du système, mais reste une fonction d'état de l'univers. Les deux cas les plus courants sont les suivants :

Encadré 4.1 : Potentiels thermodynamiques

- Pour un système en contact avec seulement un thermostat de température T_0 ,

$$\Phi = U - T_0S. \quad (4.2)$$

- Pour un système en contact avec seulement un thermostat de température T_0 et

un pressostat de pression p_0

$$\Phi = U - T_0 S + p_0 V. \quad (4.3)$$

Pour une transformation quelconque, on a alors $\Delta\Phi = -T_0\Delta S_{\text{univ}}$. L'équilibre thermodynamique est donc atteint lorsque Φ est minimal.

En effet, la chaleur reçue par le thermostat est $T_0\Delta S_{\text{therm}}$, donc la chaleur reçue par le système est $Q = -T_0\Delta S_{\text{therm}}$.

- Dans le cas d'un système en contact avec seulement un thermostat, on a $W = 0$ (il n'y a pas de travail) et donc $\Delta U = Q = -T_0\Delta S_{\text{therm}}$. On obtient alors $\Delta\Phi = \Delta U - T_0\Delta S = -T_0(\Delta S + \Delta S_{\text{therm}}) = -T_0\Delta S_{\text{univ}}$ comme attendu.
- Dans le cas d'un système en contact avec un thermostat et un pressostat, le système reçoit un travail $W = -p_0\Delta V$; on a donc $\Delta U = -T_0\Delta S_{\text{therm}} - p_0\Delta V$. On en déduit $\Delta\Phi = \Delta U - T_0\Delta S + p_0\Delta V = -T_0(\Delta S + \Delta S_{\text{therm}}) = -T_0\Delta S_{\text{univ}}$ comme attendu.

Remarque : Le potentiel Φ dépend de T_0 , p_0 (dans le cas avec le pressostat) et de l'état du système que l'on peut caractériser par les variables de son choix, par exemple (U, n, V, \dots) , ou (S, n, V, \dots) ou (T, n, V, \dots) .

4.1.2 Utilisation du potentiel pour déterminer l'équilibre

Cas d'un contact avec seulement un thermostat

On considère un système de paroi étanche et indéformable (n et V sont fixés) en contact avec un thermostat. Le potentiel adapté est $\Phi = U - T_0 S$. On suppose le système déjà en équilibre interne et on cherche ici les conditions d'équilibre avec l'extérieur. À l'équilibre thermodynamique, Φ est minimal et donc sa différentielle est nulle :

$$d\Phi = dU - T_0 dS = 0.$$

Pour aller plus loin, il faut choisir quelle variable on utilise pour caractériser le système.

- Si on choisit U , alors on écrit $dS = \frac{1}{T} dU$ et

$$d\Phi = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dU = 0.$$

- Si on choisit S , alors on écrit $dU = T dS$ et

$$d\Phi = (T - T_0) dS = 0.$$

- Si on choisit T , alors on écrit $dU = C_V dT$ et $dS = C_V \frac{dT}{T}$ (on reviendra sur ces relations plus bas dans l'encadré 4.4) et on obtient

$$d\Phi = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) C_V dT = 0.$$

On arrive à la même conclusion, quel que soit le choix de variable que l'on a fait (heureusement!) : à l'équilibre thermodynamique, on a

$$T = T_0.$$

Cas d'un contact avec un thermostat et un pressostat

On considère un fluide homogène en contact avec un thermostat et un pressostat. Le potentiel thermodynamique adapté est $\Phi = U - T_0 S + p_0 V$. On suppose le fluide déjà en équilibre interne et on cherche ici les conditions d'équilibre avec l'extérieur. À l'équilibre thermodynamique, Φ est minimal et donc sa différentielle est nulle :

$$d\Phi = dU - T_0 dS + p_0 dV = 0. \quad (4.4)$$

Pour aller plus loin, il faut choisir quelles variables on utilise pour caractériser le système. Si on choisit U et V (et d'autres variables comme n), on utilise l'identité thermodynamique $dU = T dS - p dV$ et on obtient

$$d\Phi = (T - T_0)dS - (p - p_0)dV = 0. \quad (4.5)$$

La condition d'équilibre entre le système et le thermostat est donc, naturellement,

$$T = T_0, \quad p = p_0.$$

Comme dans le premier cas, d'autres choix de variables sont possibles. Par exemple, si on choisit T et V et, en anticipant un peu la suite du chapitre, qu'on utilise dans (4.4) les définitions des coefficients calorimétriques (4.21) et (4.22), on arrive à

$$d\Phi = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) C_V dT + \left[\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \ell - p + p_0 \right] dV = 0. \quad (4.6)$$

L'annulation des termes en facteurs de dT et dV redonne bien les conditions $T = T_0$ et $p = p_0$. Le potentiel thermodynamique est donc bien minimum quel que soit le jeu de variables retenu.

4.1.3 Première introduction des fonctions thermodynamiques

On considère un fluide (pour simplifier) caractérisé par les variables $\{U, V, n\}$. Pour chaque valeur de $\{U, V, n\}$, on peut calculer la température $T(U, V, n)$ du système, l'entropie $S(U, V, n)$ du système, *etc.*

On dispose une quantité de ce fluide dans un compartiment de paroi étanche et indéformable en contact avec seulement un thermostat à la température T_0 . Les valeurs de V et n sont fixées, l'énergie U ne l'est pas (le système échange de la chaleur avec le thermostat) et l'on cherche à déterminer la valeur d'équilibre $U_{\text{éq}}$ de l'énergie.

Comme nous venons de le voir, l'équilibre est décrit par l'état qui minimise le potentiel $\Phi = U - T_0 S$, et le calcul ci-dessus montre qu'il s'obtient en écrivant $T = T_0$. Plus précisément, on écrit que $U_{\text{éq}}$ est tel que $T(U_{\text{éq}}, V, n) = T_0$, ce qui permet d'obtenir $U_{\text{éq}}$ en fonction de V , n et T_0 .

La *valeur* du minimum de Φ (atteinte, donc, pour l'équilibre) s'appelle *l'énergie libre* F du système :

$$F = U_{\text{éq}} - T_0 S_{\text{éq}} = U_{\text{éq}} - T_0 S(U_{\text{éq}}, V, n).$$

Il est important de ne pas confondre Φ et F :

- le potentiel Φ est une fonction de *quatre variables* : une variable T_0 qui décrit le thermostat, et trois variables $\{U, V, n\}$ qui décrivent le système. Il est défini que le système soit ou non à l'équilibre avec le thermostat.

- L'énergie libre F est une fonction de *trois variables* : T_0 , V et n . En effet, la valeur $U_{\text{éq}}$ de l'énergie à l'équilibre est elle-même une fonction de T_0 , V et n . L'énergie libre caractérise un système à l'équilibre avec un thermostat.

Par définition, F est la valeur minimale de Φ sur tous les choix possibles de U ; on a donc

$$F(T_0, V, n) = \min_U \Phi(T_0, U, V, n) = \min_U [U - T_0 S(U, V, n)]. \quad (4.7)$$

Plus simplement, on écrit

$$F(T, V, n) = U_{\text{éq}} - T S_{\text{éq}}, \quad (4.8)$$

où $U_{\text{éq}}$ et $S_{\text{éq}}$ sont les valeurs d'équilibre de l'énergie et de l'entropie du système lorsque celui-ci est à la température T (en supposant V et n fixés). Une manière de fixer la température du système est de le mettre en contact avec un thermostat (et on a alors $T = T_0$), mais on peut toujours définir F par (4.8), même s'il n'y a pas de thermostat.

D'un point de vue mathématique, la fonction F que l'obtient par (4.7) ou (de manière équivalente) par (4.8) est la *transformée de Legendre* de la fonction $U(S, V, n)$ par rapport à la variable S . C'est une opération mathématique qui joue un rôle important en thermodynamique que nous allons étudier en détail dans la section suivante.

De la même manière, si le système est en contact avec un thermostat (à la température T_0) et un pressostat (à la pression p_0), les valeurs de U et V sont déterminées par la condition d'équilibre que le potentiel adapté $\Phi = U - T_0 S + p_0 V$ est minimal. Ce potentiel dépend des cinq variables $\{T_0, p_0\}$ et $\{U, V, n\}$. La *valeur* du potentiel au minimum s'appelle *l'enthalpie libre* G , qui est fonction des trois variables $\{T_0, p_0\}$ et n . On peut écrire :

$$G(T_0, p_0, n) = \min_{U, V} [U - T_0 S(U, V, n) + p_0 V] \quad (4.9)$$

ou, de manière équivalente,

$$G(T, p, n) = U_{\text{éq}} - T S_{\text{éq}} + p V_{\text{éq}}, \quad (4.10)$$

où $U_{\text{éq}}$, $S_{\text{éq}}$ et $V_{\text{éq}}$ sont les valeurs d'équilibre du système quand il est à la température T et à la pression p .

4.1.4 Le cas des variables internes

Considérons à nouveau un système en contact avec un thermostat. Ce système est décrit par les variables $\{U, V, n\}$ et par une variable interne supplémentaire X . (Par exemple, X peut être la position d'un piston où la fraction d'énergie dans la partie gauche du système, *etc.*)

Pour trouver l'équilibre, le potentiel thermodynamique $\Phi = U - T_0 S$ doit être minimisé par rapport à U et à X :

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial U} \right|_{V, n, X} = 0 \quad \left. \frac{\partial \Phi}{\partial X} \right|_{V, n, U} = 0.$$

La première condition donne comme avant que l'énergie interne d'équilibre $U_{\text{éq}}$ est telle que $T = T_0$. En reportant cette valeur de $U_{\text{éq}}$ dans Φ , on obtient l'énergie libre F et la deuxième condition devient :

$$\left. \frac{\partial F}{\partial X} \right|_{V, n, T} = 0.$$

On obtient donc le résultat suivant et sa généralisation :

Encadré 4.2 : Équilibre thermodynamique en terme de F et G

- L'équilibre d'un système en contact avec un thermostat seulement est tel que la température est égale à la température du thermostat et que les variables internes minimisent l'énergie libre F .
- L'équilibre d'un système en contact avec un thermostat et un pressostat est tel que la température est égale à la température du thermostat, la pression est égale à la pression du pressostat, et que les variables internes minimisent l'enthalpie libre G .

4.2 Transformation de Legendre

L'identité thermodynamique écrite sous la forme $dU = TdS - pdV + \dots$ pose un problème technique : l'entropie S n'est pas une variable facile à contrôler. Sa variable conjuguée, la température $T = \partial U / \partial S$, est nettement préférable. La transformation de Legendre permet de faire la substitution des variables sans perte d'information.

4.2.1 Présentation mathématique

Soit une variable x et une fonction $f(x)$. Soit alors la variable $y = f'(x) = y(x)$. On veut remplacer le contenu de l'information de la fonction $f(x)$ par la contenu d'une fonction de y . On pourrait imaginer faire une substitution directe :

$$y = y(x) \implies x = x(y) \quad \text{et on pose} \quad g(y) = f[x(y)].$$

Mais le défaut de cette opération est qu'il y a une « perte d'information ». Essayons en effet de faire l'opération inverse : soit $g(y)$ connue, on cherche la fonction $f(x)$ telle que

$$y(x) = f'(x) \quad \text{et} \quad f(x) = g[y(x)] \implies f(x) = g[f'(x)].$$

Outre que l'équation différentielle $f(x) = g[f'(x)]$ n'est pas forcément facile à résoudre, se pose un problème insoluble de détermination de constante : il y a plusieurs solutions. On préfère donc utiliser la transformation de Legendre en introduisant une nouvelle fonction

$$h(y) = \min_x [f(x) - xy]. \quad (4.11)$$

En pratique, pour calculer $h(y)$, il faut trouver la valeur $x(y)$ qui minimise $f(x) - xy$, la valeur de y étant fixée. La dérivée de $f(x) - xy$ par rapport à x doit être nulle quand $x = x(y)$ (parce que c'est un minimum) et l'on obtient donc

$$h(y) = f[x(y)] - x(y)y \quad \text{où } x(y) \text{ est défini par } f'[x(y)] - y = 0. \quad (4.12)$$

En pratique, pour pouvoir mener à bien efficacement des calculs, on gagne à être un peu flous sur les notations : les variables y et x sont conjugués par l'égalité $y = f'(x)$. Dans certains cas, on pourra penser à y comme une fonction de x , et d'en d'autres cas on pensera

à x comme une fonction de y (c'est-à-dire que l'on note simplement x ce qu'on notait plus haut $x(y)$). On écrit alors tout simplement

$$\begin{aligned} h(y) &= f - xy \quad \text{avec } y = f'(x) \\ &= f(x) - xf'(x) = -x^2 \frac{d}{dx} \left(\frac{f(x)}{x} \right), \end{aligned} \quad (4.13)$$

où x doit être compris comme une fonction de y . Pour calculer $h'(y)$, le plus simple est de considérer la différentielle; en utilisant que $df = y dx$, on obtient

$$dh = d(f - xy) = df - x dy - y dx = -x dy, \quad (4.14)$$

et donc $x = -h'(y)$. Exercice : redémontrer ce résultat à partir de (4.12).

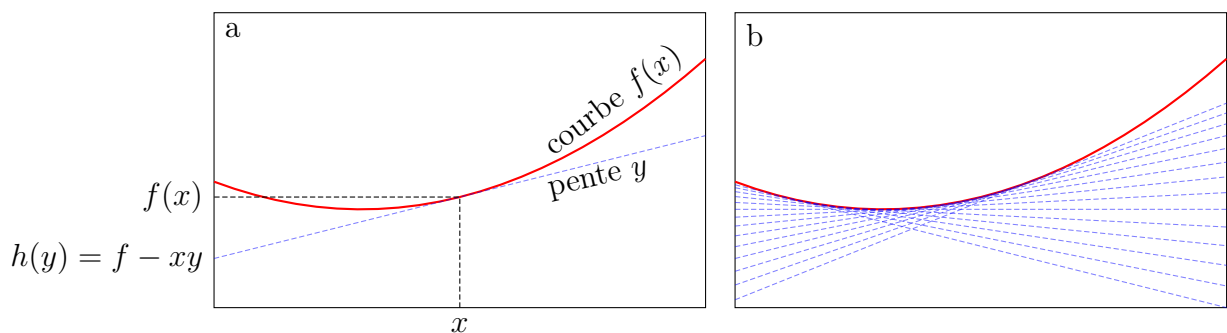
Il est facile d'inverser la transformation de Legendre : étant donné $h(y)$, comment retrouver $f(x)$? On écrit simplement

$$\begin{aligned} f(x) &= h + xy \quad \text{avec } x = -h'(y) \\ &= h(y) - yh'(y) = -y^2 \frac{d}{dy} \left(\frac{h(y)}{y} \right), \end{aligned} \quad (4.15)$$

où y doit être compris comme une fonction de x .

On remarque la simplicité : la transformation inverse de la transformation de Legendre est (à un signe près) la transformation de Legendre elle-même. En fait, on vérifie facilement que $f(x) = \max_y [h(y) + xy]$, à comparer avec (4.11).

La transformation de Legendre a une interprétation géométrique. Connaissant la fonction $f(x)$, on trace sa représentation graphique; $y = f'(x)$ est la pente de la tangente de la courbe en x et $h(y) = f - xy$ est l'intersection de cette tangente avec l'axe des ordonnées (figure a). Inversement, connaissant la fonction $h(y)$, on peut tracer pour chaque valeur de y la droite de pente y et d'ordonnée à l'origine $h(y)$. L'enveloppe de toutes ces droites reconstitue la courbe de $f(x)$ (figure b).



4.2.2 Application à la thermodynamique

Encadré 4.3 : Les fonctions thermodynamiques

Soit un système où l'énergie interne s'écrit $U = U(S, V, X_1, X_2, \dots)$, telle que

$$dU = T dS - p dV + Y_1 dX_1 + Y_2 dX_2 + \dots$$

Par des transformées de Legendre, on définit les fonctions d'état suivantes :

- L'énergie libre $F(T, V, X_1, X_2, \dots) = U - TS$.
- L'enthalpie $H(S, p, X_1, X_2, \dots) = U + pV$.
- L'enthalpie libre $G(T, p, X_1, X_2, \dots) = U - TS + pV$.

Les différentielles de ces fonctions se déduisent de la différentielles de U :

$$\begin{aligned} dF &= -S dT - p dV + Y_1 dX_1 + Y_2 dX_2 + \dots \\ dH &= T dS + V dp + Y_1 dX_1 + Y_2 dX_2 + \dots \\ dG &= -S dT + V dp + Y_1 dX_1 + Y_2 dX_2 + \dots \end{aligned} \tag{4.16}$$

Remarques :

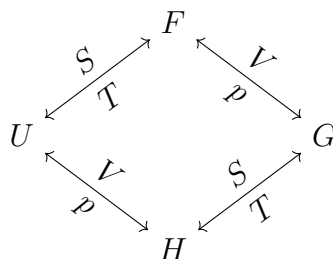
- Des différentielles (4.16) on peut déduire un grand nombre de relations. Donnons quelques dérivées premières :

$$\begin{aligned} S &= -\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, \{X_n\}} = -\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, \{X_n\}} & V &= \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{S, \{X_n\}} = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, \{X_n\}} \\ Y_n &= \left. \frac{\partial F}{\partial X_n} \right|_{T, V, \{X_{m \neq n}\}} = \left. \frac{\partial H}{\partial X_n} \right|_{p, S, \{X_{m \neq n}\}} = \left. \frac{\partial G}{\partial X_n} \right|_{p, T, \{X_{m \neq n}\}} \end{aligned}$$

et quelques relations de Maxwell (une pour F , une pour G et une pour H)

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V, \{X_n\}} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T, \{X_n\}} \quad - \left. \frac{\partial S}{\partial X_n} \right|_{T, \{X_{m \neq n}\}} = \left. \frac{\partial Y_n}{\partial T} \right|_{\{X_n\}} \quad - \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{T, \{X_n\}} = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p, \{X_n\}}$$

- On peut bien sûr définir l'énergie libre F d'un système qui ne dépend pas du volume V .
- L'énergie libre F est la transformée de Legendre de U pour le couple de variables $(S, T = \partial U / \partial S)$. L'enthalpie H est la transformée de Legendre de U pour le couple de variable $(V, -p = \partial U / \partial V)$. L'enthalpie libre G peut être vue au choix comme la transformée de Legendre de F pour le couple de variables $(V, -p = \partial F / \partial V)$, ou comme la transformée de Legendre de H pour le couple de variables $(S, T = \partial H / \partial S)$.



- La relation (4.15) appliquée à F et à G constitue les relations de Gibbs-Helmholtz :

$$U = -T^2 \left. \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right|_{V, \{X_n\}} \quad H = -T^2 \left. \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right|_{p, \{X_n\}} \tag{4.17}$$

- L'énergie libre reçoit l'interprétation suivante. Soit un système échangeant de la chaleur avec un thermostat de température T_0 , et recevant un travail W . D'après le premier principe, $\Delta U = Q + W$, avec $Q = -T_0 \Delta S_{\text{therm}}$. On suppose que, dans l'état initial et l'état final, le système est à l'équilibre avec le thermostat, et donc de température $T = T_0$. Alors,

$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS) = Q + W - T_0 \Delta S = W - T_0(\Delta S_{\text{therm}} + \Delta S) = W - T_0 \Delta S_{\text{univ}} < W,$$

d'après le second principe. On suppose que l'opérateur veut récupérer du travail (et donc que $W < 0$). L'inégalité ci-dessus met une limite au travail récupérable : $|W| < -\Delta F$. Au cours d'une transformation monotherme, l'énergie « libérable » d'un système est la variation d'énergie libre, d'où son nom.

- L'enthalpie reçoit l'interprétation suivante. Soit un système échangeant de la chaleur et évoluant en contact avec un pressostat de pression extérieure p_0 . D'après le premier principe, $\Delta U = Q + W$, avec $W = -p_0 \Delta V$. On suppose que dans l'état initial et l'état final, le système est à l'équilibre avec le pressostat, donc de pression $p = p_0$. Alors,

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = Q + W + p_0 \Delta V = Q. \quad (4.18)$$

La chaleur échangée par un système au cours d'une transformation monobare est donc sa variation d'enthalpie (d'où le nom issu du grec $\theta\acute{\alpha}\lambda\pi\epsilon\iota\nu$, *thalpein*, chauffer).

- L'enthalpie libre reçoit l'interprétation suivante. Soit un système évoluant en contact avec un thermostat de température T_0 et un pressostat de pression extérieure p_0 , et dont on cherche à récupérer un travail W' autre que celui exercé par le pressostat. En écrivant $W = -p_0 \Delta V + W'$, le premier principe donne $\Delta U = Q - p_0 \Delta V + W'$, avec $Q = -T_0 \Delta S_{\text{therm}}$. On suppose que dans l'état initial et l'état final, le système est à l'équilibre avec le thermostat et le pressostat, donc de température $T = T_0$ et de pression $p = p_0$. Alors,

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta U + \Delta(-TS + pV) = Q - p_0 \Delta V + W' - T_0 \Delta S + p_0 \Delta V \\ &= W' - T_0(\Delta S_{\text{therm}} + \Delta S) = W' - T_0 \Delta S_{\text{univ}} < W', \end{aligned}$$

d'après le second principe. On suppose que l'opérateur veut récupérer du travail (et donc que $W' < 0$). L'inégalité ci-dessus met une limite au travail récupérable : $|W'| < -\Delta G$. Au cours d'une transformation monotherme et monobare, l'énergie « libérable » autre que le travail du pressostat, autrement dit l'enthalpie libérable d'un système, est la variation d'enthalpie libre, d'où son nom.

On prendra garde à ne pas confondre l'énergie libre $F = U - TS$ et le potentiel $\Phi = U - T_0 S$ adapté à l'étude d'un système en contact avec un thermostat. De même, il ne faut pas confondre l'enthalpie libre $G = U - TS + pV$ et le potentiel $\Phi = U - T_0 S + p_0 V$ adapté à l'étude d'un système en contact avec un thermostat et un pressostat :

- Les fonctions d'état F , G et H , obtenues par transformation de Legendre, servent à manipuler commodément les variables retenues. À chaque jeu de variables correspond une fonction d'état adaptée, indépendamment de l'environnement extérieur du système.
- Le potentiel thermodynamique Φ est choisi en fonction de l'environnement extérieur du système, il sert à trouver son équilibre thermodynamique. Il est minimum par rapport à n'importe quel jeu de variables du système.

4.2.3 Relation de Gibbs-Duhem

Un fluide homogène est caractérisé par trois variables : $U = U(S, V, n)$, et donc $F = F(T, V, n)$ et $G = G(T, p, n)$. La différentielle de G est alors

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

On suppose ici que G (ainsi que U, S, F, \dots) est extensive ; c'est toujours le cas sauf lorsqu'on traite certains problèmes bien particuliers comme les problèmes de tension de surface.

La propriété d'extensivité signifie que si on multiplie par λ la taille du système (c'est-à-dire si on remplace n par λn sans changer T ou p), alors G est multiplié par λ . On a donc $G(\lambda n, T, p) = \lambda G(n, T, p)$. En particulier, en prenant $\lambda = 1/n$, on trouve que $G(n, T, p) = ng(1, T, p)$. En comparant avec la différentielle, on voit que $g(1, T, p) = \mu(T, p)$ et, finalement,

$$G(T, p, n) = n\mu(T, p).$$

C'est l'identité d'Euler. En prenant la différentielle, on trouve que $nd\mu = -S dT + V dp$ et donc, en divisant par n ,

$$d\mu = -s dT + v dp, \tag{4.19}$$

avec $s = S/n$ et $v = V/n$ qui sont l'entropie et le volume molaire du fluide. C'est la relation de Gibbs-Duhem.

4.3 Coefficients calorimétriques d'un fluide

4.3.1 Définitions des coefficients calorimétriques

Les *coefficients calorimétriques* permettent d'exprimer les variations d'entropie d'un système en fonction de sa température T et d'autres variables données. Au cours d'une transformation réversible, la chaleur échangée par le système étant donnée par $\delta Q_{\text{rév}} = T dS$, ces coefficients permettent de quantifier les échanges de chaleur, d'où leur nom.

Nous allons présenter les coefficients calorimétriques d'un fluide homogène pour un système fermé. Le nombre n de moles est fixé une bonne fois pour toutes, et on n'écrira pas les termes en dn dans les identités thermodynamiques. Il reste alors deux variables pour décrire le fluide, et l'identité thermodynamique s'écrit au choix, voir encadré 4.3 :

$$\begin{aligned} dU &= T dS - p dV, & dF &= -S dT - p dV, \\ dH &= T dS + V dp, & dG &= -S dT + V dp. \end{aligned} \tag{4.20}$$

Encadré 4.4 : Les coefficients calorimétriques

- Si on fait le choix de travailler dans les variables $\{T, V\}$, on pose

$$dS = \frac{C_V}{T}dT + \frac{\ell}{T}dV \iff TdS = C_V dT + \ell dV. \quad (4.21)$$

Avec l'identité thermodynamique (4.20), on obtient

$$dU = C_V dT + (\ell - p) dV, \quad (4.22)$$

et donc

$$C_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \quad \text{et} \quad \ell = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = p + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T. \quad (4.23)$$

- Si on fait le choix de travailler dans les variables $\{T, p\}$, on pose

$$dS = \frac{C_p}{T}dT + \frac{h}{T}dp \iff TdS = C_p dT + h dp. \quad (4.24)$$

Avec l'identité thermodynamique (4.20), on obtient

$$dH = C_p dT + (h + V) dp, \quad (4.25)$$

et donc

$$C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p \quad \text{et} \quad h = T \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = -V + \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_T. \quad (4.26)$$

Les coefficients C_V et C_p sont les capacités thermiques, respectivement à volume constant et à pression constante. Les coefficients ℓ et h n'ont pas de nom.

Attention : dans les deux cas, dS est une différentielle, mais $T dS = \delta Q_{\text{rév}}$ n'en n'est pas une.

Pour une transformation *isochore* ($dV = 0$) du fluide, on a $\delta W = 0$ et (4.22) donne

$$\delta Q = dU = C_V dT, \quad \Leftrightarrow \quad Q = \Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT. \quad (4.27)$$

Pour une transformation *isobare* ($dp = 0$) et quasistatique du fluide, on a $\delta W = -p dV$, $dH = dU + p dV = \delta Q$ et (4.25) donne

$$\delta Q = dH = C_p dT, \quad \Leftrightarrow \quad Q = \Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT. \quad (4.28)$$

4.3.2 Relations de Clapeyron

Les relations de Clapeyron permettent de calculer les coefficients calorimétriques à partir de l'équation d'état $p(T, V)$. Il y a plusieurs méthodes pour arriver à ces relations, nous

ne présentons ici que la plus efficace, qui repose sur la remarque suivante. Faisant le choix d'un jeu de variables, il est judicieux de trouver la « bonne » fonction d'état, celle dont la différentielle exprime l'identité thermodynamique dans les variables retenues. Les relations de Maxwell écrites avec cette fonction d'état aboutissent alors aux calculs les plus simples.

C_V et ℓ en fonction de (T, V)

On veut exprimer $\ell = T \partial S / \partial V|_T$, voir (4.23). D'après (4.20), il apparaît clairement que la « bonne » fonction d'état est l'énergie libre. La relation de Maxwell associée à $dF = -S dT - p dV$ donne

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V.$$

D'où immédiatement

$$\ell = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V, \quad (4.29)$$

qui est la première relation de Clapeyron. Ensuite, écrivant que dS en (4.21) est une différentielle,

$$\left. \frac{\partial(C_V/T)}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial(\ell/T)}{\partial T} \right|_V \implies \left. \frac{\partial C_V}{\partial V} \right|_T = T \left. \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right|_V, \quad (4.30)$$

qui est la seconde relation de Clapeyron. La connaissance de l'équation d'état (relation entre p , T et V) permet donc de calculer le coefficient ℓ et de trouver la dépendance de C_V en volume. Par exemple, pour le gaz parfait, on trouve que $\ell = p$ et que C_V ne dépend pas de V , c'est-à-dire que C_V ne dépend que de T .

C_p et h en fonction de (T, p)

On veut exprimer $h = T \partial S / \partial p|_T$, voir (4.26). D'après (4.20), il apparaît clairement que la « bonne » fonction d'état est l'enthalpie libre. La relation de Maxwell associée à $dG = -S dT + V dp$ donne

$$-\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p.$$

D'où immédiatement

$$h = -T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p, \quad (4.31)$$

qui est la première relation de Clapeyron. Ensuite, écrivant que dS en (4.24) est une différentielle,

$$\left. \frac{\partial(C_p/T)}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial(h/T)}{\partial T} \right|_p \implies \left. \frac{\partial C_p}{\partial p} \right|_T = -T \left. \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right|_p, \quad (4.32)$$

qui est la seconde relation de Clapeyron. La connaissance de l'équation d'état $V(T, p)$ permet donc de calculer le coefficient h et de trouver la dépendance de C_p en pression. Par exemple, pour le gaz parfait, on trouve que $h = -V$ et que C_p ne dépend que de T .

4.3.3 Relations entre les coefficients

Il existe beaucoup de relations entre tous les coefficients que nous venons de définir ; dans ce paragraphe, nous en présentons les principales.

Relations entre les coefficients thermoélastiques et calorimétriques

On rappelle les définitions suivantes :

Encadré 4.5 : Coefficients thermoélastiques

Pour un fluide homogène, on définit les coefficients suivants :

- Le coefficient de compressibilité isotherme

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \quad \text{en Pa}^{-1},$$

qui indique à quel point il est facile ou difficile de comprimer le fluide en augmentant la pression. χ_T est une quantité intensive qui est toujours positive.

- Le coefficient de dilatation thermique

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \quad \text{en K}^{-1},$$

qui indique comment le volume évolue avec la température. α est une quantité intensive qui est généralement positive, mais pas toujours. (Par exemple, si on étend la définition de α aux solides isotropes, alors le α du caoutchouc est négatif.)

Par exemple, pour le gaz parfait, on a $\chi_T = 1/p$ et $\alpha = 1/T$.

On définit aussi parfois le coefficient

$$\beta = \frac{1}{p} \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V,$$

mais ce coefficient est redondant. En effet, comme p , T et V sont reliés par l'équation d'état, on doit avoir

$$\left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T \times \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \times \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p = -1.$$

(Propriété mathématique générale valable dès que trois quantités sont reliées entre elles). On en déduit que

$$\alpha = \beta p \chi_T.$$

En comparant ces définitions aux relations de Clapeyron (4.29) et (4.31), on a immédiatement

$$\ell = \beta T p = \frac{\alpha T}{\chi_T} \quad \text{et} \quad h = -\alpha T V. \quad (4.33)$$

En particulier,

$$\frac{h}{\ell} = -V \chi_T = \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T. \quad (4.34)$$

Vidéo 5

Relation de Mayer

La relation de Mayer est la relation entre les deux capacités calorifiques qui ont été définies, à volume constant C_V et pression constante C_p . En substituant la différentielle du

volume

$$dV = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp$$

dans la relation de définition (4.21), on arrive à

$$T dS = C_V dT + \ell \left[\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp \right] = \left[C_V + \ell \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right] dT + \ell \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T dp.$$

Par comparaison avec la relation de définition (4.24), on retrouve (4.34) et on obtient

$$C_p - C_V = \ell \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = \alpha V \ell. \quad (4.35a)$$

En utilisant (4.33), on arrive aussi à

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 T V}{\chi_T} = \frac{T}{V \chi_T} \left(\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right)^2. \quad (4.35b)$$

Ces deux expressions de $C_p - C_V$ sont des formulations équivalentes de la relation de Mayer. L'expression (4.35b) trouvera son utilité après la dérivation des inégalités thermodynamiques (paragraphe 4.3.5). On définit le rapport des capacités calorifiques

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}. \quad (4.36)$$

γ est un nombre sans dimension dont on verra qu'il prend pour la plupart des fluides des valeurs simples. Avec par exemple la relation de Mayer (4.35a), le rapport γ permet d'exprimer

$$C_V = \frac{1}{\gamma - 1} \alpha V \ell \quad \text{et} \quad C_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \alpha V \ell. \quad (4.37)$$

4.3.4 Coefficients isentropiques

En complément des transformations isochore, isobare ou isotherme, il existe des transformations isentropiques, c'est-à-dire à entropie constante. Il suffit par exemple de mener une transformation adiabatique au cours de laquelle le fluide reçoit un travail de manière quasistatique : alors, d'après de théorème adiabatique, la transformation est réversible et isentropique ($S = S_{\text{univ}} = \text{cste}$).

En parallèle à la compressibilité isotherme, on définit donc le *compressibilité isentropique* (ou compressibilité adiabatique)

$$\chi_S = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S. \quad (4.38)$$

Comme expliqué dans une vidéo, le coefficient χ_S apparaît dans l'expression de la vitesse du son dans un fluide.

On peut calculer le rapport des deux compressibilités. Pour une transformation quasistatique et isentropique, on a

$$T dS = C_V dT + \ell dV = C_p dT + h dp = 0$$

Vidéo 6

Vidéo 7

et donc

$$dT = -\frac{\ell}{C_V}dV = -\frac{h}{C_p}dp \implies \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S = \frac{C_V h}{C_p \ell} = -\frac{C_V}{C_p}V\chi_T,$$

où l'on a utilisé (4.34). Avec la définition (4.36) de γ , on obtient finalement

$$\frac{\chi_T}{\chi_S} = \frac{C_p}{C_V} = \gamma, \quad (4.39)$$

qui est le formule de Reech.

Vidéo 8

4.3.5 Les inégalités thermodynamiques

On considère un fluide en contact avec un thermostat à la température T_0 et un pressostat à la pression p_0 . On a montré dans la section 4.1 que le potentiel $\Phi = U - T_0S + p_0V$ était minimal à l'équilibre. En utilisant $d\Phi = 0$, nous avons montré que l'équilibre était caractérisé par $T = T_0$ et $p = p_0$. Cependant, la condition $d\Phi = 0$ n'est pas suffisante pour caractériser un minimum.

En écrivant que Φ est effectivement un minimum local à l'équilibre, nous allons obtenir des inégalités sur les coefficients thermodynamiques.

On travaille avec les variables V et T (d'autres choix sont possibles et mènent aux mêmes résultats). À l'équilibre, $T = T_0$ et $V = V_{\text{eq}}$ (qui est le volume tel que $p = p_0$). On se place en un point $(T_0 + t, V_{\text{eq}} + v)$ proche de l'équilibre (t et v sont petits); alors un développement au deuxième ordre donne

$$\Phi(T_0 + t, V_{\text{eq}} + v) = \Phi(T_0, V_{\text{eq}}) + \frac{1}{2} \left[\left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right|_V t^2 + 2 \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T \partial V} tv + \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial V^2} \right|_T v^2 \right] + \dots \quad (4.40)$$

Sous-entendu, les trois dérivées secondes sont évaluées en (T_0, V_{eq}) . Les termes d'ordre 1 sont nuls : c'est comme ça qu'on a trouvé T_0 et V_{eq} . Les termes d'ordre supérieur sont négligeables lorsque t et v tendent vers 0.

Le minimum de Φ est bien atteint en (T_0, V_{eq}) si pour tous t et v on a $\Phi(T_0 + t, V_{\text{eq}} + v) \geq \Phi(T_0, V_{\text{eq}})$. En prenant t et v petits, on trouve que le crochet dans (4.40) doit être positif. En particulier, en prenant successivement $v = 0$ et $t = 0$, on trouve que nécessairement

$$\text{Au point } (T_0, V_{\text{eq}}), \text{ on a } \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \right|_V \geq 0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial V^2} \right|_T \geq 0 \quad (4.41)$$

(En général, la condition (4.41) est nécessaire mais non suffisante pour garantir que le crochet dans (4.40) est positif.)

Il ne reste plus qu'à calculer les dérivées; d'abord en V :

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T - T_0 \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T + p_0 = (\ell - p) - T_0 \frac{\ell}{T} + p_0 = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\ell - p + p_0$$

et

$$\left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial V^2} \right|_T = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \left. \frac{\partial \ell}{\partial V} \right|_T - \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_T = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \left. \frac{\partial \ell}{\partial V} \right|_T + \frac{1}{V\chi_T}.$$

Et puis en T :

$$\left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V - T_0 \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = C_V - T_0 \frac{C_V}{T} = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)C_V$$

et

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} \Big|_V = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \frac{\partial C_V}{\partial T} \Big|_V + \frac{T_0}{T^2} C_V.$$

La condition (4.41) devient alors $C_V/T_0 \geq 0$ et $1/(V_{\text{éq}}\chi_T) \geq 0$ soit, plus simplement,

$$C_V \geq 0 \quad \text{et} \quad \chi_T \geq 0.$$

L'expression (4.35b) de la relation de Mayer montre alors que

$$C_p \geq C_V \geq 0 \tag{4.42}$$

et donc $\gamma = \frac{C_p}{C_V} \geq 1$. La relation de Reech montre ensuite que

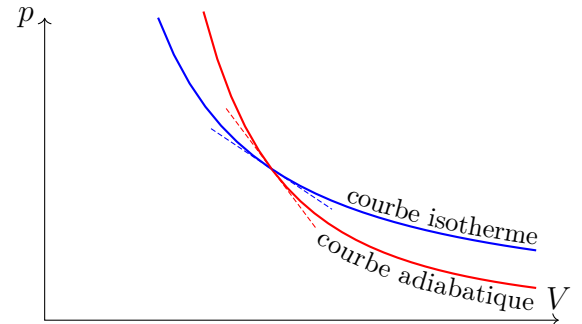
$$\chi_T \geq \chi_S \geq 0. \tag{4.43}$$

Les deux jeux de relations (4.42) et (4.43) constituent les inégalités thermodynamiques du fluide. Elles reçoivent les applications immédiates suivantes.

- Soit une transformation où le fluide reçoit une quantité de chaleur $Q > 0$. Supposons par commodité les capacités calorifiques C_V et C_p constantes. Si la transformation est isochore, l'élévation de température ΔT_V est donnée par (4.27) : $\Delta T_V = \Delta U/C_V = Q/C_V$. Si la transformation est monobare (ou isobare), l'élévation de température ΔT_p est donnée par (4.28) : $\Delta T_p = \Delta H/C_p = Q/C_p$. D'après l'inégalité (4.42), il vient $\Delta T_V \geq \Delta T_p$: l'augmentation isochore de température est plus élevée que l'augmentation isobare.
- Par définition des compressibilités, l'inégalité (4.43) impose

$$\frac{\partial p}{\partial V} \Big|_S \leq \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_T \leq 0.$$

Dans le diagramme de Clapeyron (V, p), les pentes des courbes isothermes et adiabatiques sont donc négatives et, en valeur absolue, la pente de l'adiabatique est plus élevée que la pente de l'isotherme. D'après la formule de Reech (4.39), le rapport des deux pentes est donnée par le coefficient $\gamma \geq 1$.



Comparaison des courbes isothermes et adiabatiques dans le diagramme de Clapeyron.

Chapitre 5

Vidéo 1

Physique statistique microcanonique

5.1 Le postulat de la physique statistique

On rappelle les idées fondamentales de la physique statistique, déjà exposées dans la section 5 :

- Le **macroétat** d'un système est sa description macroscopique, à l'aide d'un nombre limité de variables. Par exemple, deux verres d'eau différents à l'équilibre à la même température, la même pression et le même volume sont dans le même macroétat.
- Le **microétat** d'un système est sa description microscopique exhaustive : il s'agit de donner la position, l'impulsion, l'orientation, *etc.* de chacune des molécules constituant le système. Ainsi, les deux verres d'eau de l'exemple précédent sont certainement dans des microétats différents.
- Une description mécanique, déterministe du système consisterait à suivre son microétat en fonction du temps, ce qui est impossible en pratique.
- On est donc conduit à suivre une **approche probabiliste** : pour un macroétat donné, on travaille sur les probabilités de chacun des microétats compatibles.

Le point de départ de la physique statistique consiste à postuler les probabilités des microétats, voir aussi encadré 5 et la vidéo :

Encadré 5.1 : Postulat de la physique statistique

On considère un système *isolé*, et on pose

$$\Omega = \left[\begin{array}{l} \text{Le nombre de microétats accessibles} \\ \text{au système étant donné son macroétat} \end{array} \right].$$

Alors :

- à l'équilibre thermodynamique, tous ces microétats sont équiprobables,
- l'entropie du système est donnée par

$$S = k_B \ln \Omega.$$

Remarques :

- Pour les exemples simples que nous traitons dans la suite de ce chapitre, Ω est naturellement un nombre fini, et la formule $S = k_B \ln \Omega$ s'interprète naturellement.
- Si l'on veut traiter le gaz parfait en mécanique classique, décrire un microétat consiste

Vidéo 2

à donner la position et l'impulsion de chacune des particules constituant le gaz. On a alors un problème : comme il y a une infinité de positions possibles, Ω est infini. On s'en sort en supposant que positions et impulsions ne sont connues qu'avec une précision donnée, petite mais non nulle ; il y a alors un nombre fini de positions différentes, et Ω est fini. Bien sûr, les expressions de Ω et de S dépendent alors des précisions choisies, mais on trouve que les variations ΔS d'entropie entre deux états n'en dépendent pas.

- En réalité, la mécanique classique n'est qu'une approximation. Dans une approche quantique, le nombre Ω de microétats doit être compris comme le nombre d'états propres de l'hamiltonien. C'est un nombre fini qui dépend de la constante de Planck h .

5.2 Le gaz sur réseau

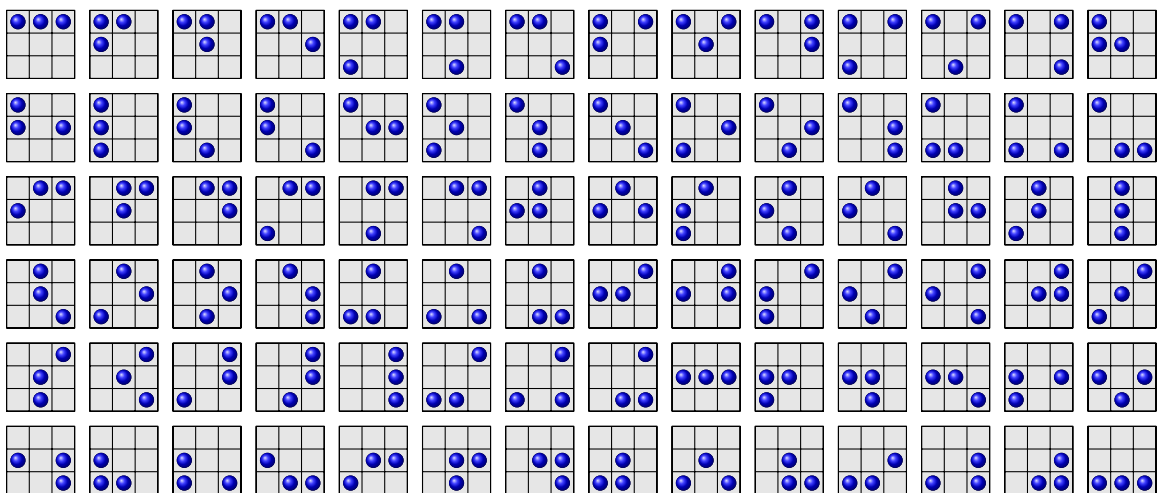
Pour comprendre comment le postulat de la physique statistique fonctionne, on considère dans cette section le système le plus simple possible.

Dans ce système, un macroétat ne dépend que de deux paramètres, le nombre N de particules et le volume V (il n'y a pas d'énergie !). D'un point de vue microscopique, on suppose que le système est constitué de αV cases (on suppose que ce nombre est un entier), chaque case pouvant accueillir au plus une particule ; α est donc le nombre de cases disponibles par m^3 . Décrire un microétat consiste donc à donner la liste des N cases occupées.

On cherche à calculer Ω .

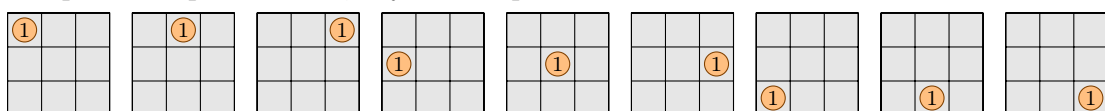
5.2.1 Calcul du nombre de microétats

Pour prendre un exemple, avec $N = 3$ et $\alpha V = 9$, il y a $\Omega = 84$ microétats différents :

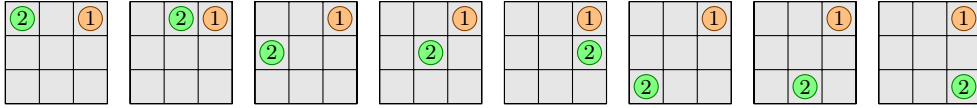


On calcule ce nombre 84 de la manière suivante : on commence par supposer que les particules sont numérotées : ①, ② et ③.

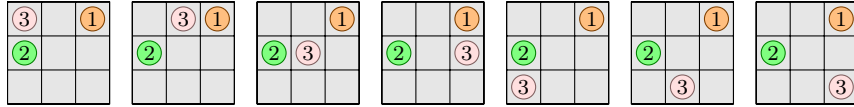
Pour placer la particule ①, il y a neuf possibilités :



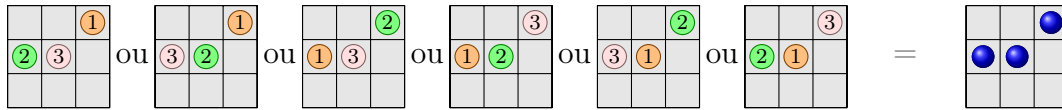
Pour chacune de ces neuf possibilités, il y a huit manières de placer la particule ②. Par exemple, en partant du troisième choix ci-dessus, on a :



Il y a donc $9 \times 8 = 72$ manières de placer les particules ① et ②. Pour chacun de ces choix, il reste sept manières de placer la particule ③. Par exemple, en partant du troisième choix ci-dessus, on a :



Il y a donc $9 \times 8 \times 7 = 504$ manières de placer les particules ①, ② et ③. Mais ce nombre n'est pas Ω ; en effet, dans le problème de départ, les particules ne sont pas numérotées, elles sont indiscernables, et les six configurations suivantes représentent en fait le même microétat :



L'effet de numéroté les boules a donc été de compter chaque microétat six fois. On corrige ce surcomptage en divisant notre résultat par 6, où $6 = 3! = 3 \times 2 \times 1$ est le nombre de permutations de $\{①, ②, ③\}$, c'est-à-dire le nombre d'ordres dans lequel on peut lister ces trois éléments. On trouve finalement :

$$\Omega = \frac{9 \times 8 \times 7}{6} = 84.$$

En généralisant maintenant ce résultat à un N et un αV quelconque, on trouve

$$\Omega(N, V) = \frac{\overbrace{\alpha V \times (\alpha V - 1) \times (\alpha V - 2) \times \cdots \times (\alpha V - N + 1)}^{N \text{ termes}}}{N!}.$$

Le numérateur est le nombre de manières de disposer N particules *numérotées* dans αV cases. Les particules étant, en fait, indiscernables, on corrige le surcomptage en divisant par $N! = N \times (N - 1) \times \cdots \times 2 \times 1$, qui est le nombre de permutations à N éléments.

En multipliant par $(\alpha V - N)!$ le numérateur et le dénominateur, on forme au numérateur $(\alpha V)!$ et on obtient

$$\Omega(N, V) = \frac{(\alpha V)!}{N!(\alpha V - N)!} = \binom{\alpha V}{N}. \quad (5.1)$$

Le nombre $\binom{\alpha V}{N}$ est un *coefficient binomial* et se lit « N parmi αV . » Il représente le nombre de manières de choisir N objets (ici : des cases) parmi αV . Les coefficients binomiaux sont les nombres qui apparaissent dans le triangle de Pascal, et aussi dans la formule du binôme de Newton :

$$(a + b)^n = \sum_{p=0}^n \binom{n}{p} a^p b^{n-p}.$$

Au siècle dernier, la notation en France de ce coefficient binomial était $C_n^p = \binom{n}{p}$, avec les indices écrits à l'envers.

5.2.2 La formule de Stirling

Pour pouvoir considérer le gaz sur réseau comme un système thermodynamique, on a besoin de calculer (5.1) pour des valeurs grandes de N et de αV . La formule de Stirling donne un équivalent de $N!$ et de $\ln(N!)$ quand N est grand.

Encadré 5.2 : La formule de Stirling

Asymptotiquement, pour N grand, on a

$$N! \sim \sqrt{2\pi N} N^N e^{-N}, \quad (5.2)$$

et donc

$$\ln(N!) \sim N \ln N - N. \quad (5.3)$$

Remarques :

- Cette formule est due à James Stirling, mathématicien écossais du XVIII^e siècle, qui n'a rien à voir avec Robert Stirling, écossais lui aussi, et inventeur du « moteur de Stirling » au XIX^e siècle.)
- On obtient (5.3) en prenant le logarithme de (5.2) et en négligeant le terme $\ln \sqrt{2\pi N}$. Ce terme est effectivement négligeable : pour $N = 10^{20}$, on a $N \ln N \approx 46 \cdot 10^{20}$ et $\ln \sqrt{2\pi N} \approx 24$.
- Les approximations (5.2) et (5.3) sont très bonnes :

| N | $N!$ | $\sqrt{2\pi N} N^N e^{-N}$ | $\ln(N!)$ | $N \ln N - N$ |
|-----------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 100 | 9,333 10 ¹⁵⁷ | 9,325 10 ¹⁵⁷ | 363,7 | 360,5 |
| 1000 | 4,0239 10 ²⁵⁶⁷ | 4,0235 10 ²⁵⁶⁷ | 5912 | 5908 |
| 1 000 000 | 8,263932 10 ^{5 565 708} | 8,263931 10 ^{5 565 708} | 1,281552 10 ⁷ | 1,281551 10 ⁷ |

Voici un argument rapide permettant d'obtenir (5.3). (Obtenir (5.2) demanderait un peu plus de travail...)

$$\begin{aligned} \ln(N!) &= \ln \left(N \times (N-1) \times (N-2) \times \dots \times (N - [N-1]) \right) \\ &= \ln N + \ln(N-1) + \ln(N-2) + \dots + \ln(N - [N-1]). \end{aligned}$$

En utilisant $\ln(N-k) = \ln N + \ln \left(1 - \frac{k}{N}\right)$, on a

$$\begin{aligned} \ln(N!) &= N \ln N + \left[\ln \left(1 - \frac{1}{N}\right) + \ln \left(1 - \frac{2}{N}\right) + \dots + \ln \left(1 - \frac{N-1}{N}\right) \right] \\ &\approx N \ln N + N \int_0^1 dx \ln(1-x) \end{aligned}$$

où l'on a reconnu dans la somme entre crochets l'approximation habituelle d'une intégrale par une somme discrète prise sur un grand nombre de valeurs très rapprochées. Le calcul de l'intégrale donne le résultat.

5.2.3 L'entropie et la pression du gaz sur réseau

On est maintenant en mesure de calculer l'entropie de notre système :

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

$$= k_B \left[\alpha V \ln(\alpha V) - (\alpha V) - [N \ln N - N] - [(\alpha V - N) \ln(\alpha V - N) - (\alpha V - N)] \right],$$

où l'on a utilisé trois fois la formule de Stirling. Les termes sans logarithme se simplifient, et l'on obtient finalement :

$$S = k_B \left[\alpha V \ln(\alpha V) - N \ln N - (\alpha V - N) \ln(\alpha V - N) \right]. \quad (5.4)$$

Pour ce système très simple sans énergie, on peut faire assez peu de thermodynamique. On peut tout de même calculer la pression :

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} = k_B \left[\alpha \ln(\alpha V) + \alpha - \alpha \ln(\alpha V - N) - \alpha \right] = -\alpha k_B \ln \frac{\alpha V - N}{\alpha V} = -\alpha k_B \ln \left[1 - \frac{N}{\alpha V} \right].$$

On remarque en particulier que si on prend la limite $\alpha \rightarrow \infty$, on obtient l'équation des gaz parfaits :

$$\frac{p}{T} = k_B \frac{N}{V}. \quad (5.5)$$

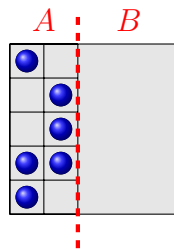
Ce n'est pas étonnant de retrouver un gaz parfait : si $\alpha \rightarrow \infty$, c'est-à-dire si le nombre de cases disponibles par unité de volume diverge, le système devient semblable à un système où les particules ont des positions continues et n'interagissent pas, c'est-à-dire à un gaz parfait. Ce qui est remarquable, c'est qu'il est possible de retrouver aussi facilement cette loi empirique de la thermodynamique à partir du seul postulat de Boltzmann, $S = k_B \ln \Omega$. (En fait, il est délicat de parler de température dans un système sans énergie. Pour compléter le calcul, il faudrait prendre en compte l'énergie cinétique des particules; on trouverait que Ω est multiplié par une fonction de E et de N (pas de V !) et l'expression de p/T serait inchangée.)

5.2.4 Probabilité de l'état microscopique d'une partie du système

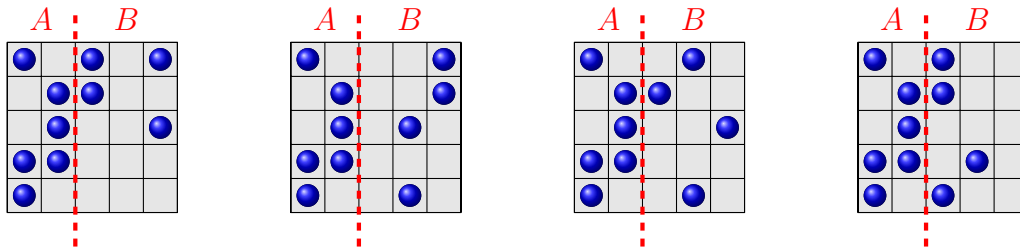
On considère toujours un gaz sur réseau de N particules dans un volume V , isolé de l'extérieur. Le nombre de microétats est $\Omega(N, V)$ et, par postulat, tous ces microétats sont équiprobables. La probabilité de l'un d'entre eux est donc $1/\Omega(N, V)$.

On découpe mentalement le système en deux parties de volumes V_A (à gauche) et V_B (à droite), avec $V = V_A + V_B$. Le sous-système A n'est pas isolé, on ne peut pas directement appliquer le postulat de Boltzmann. On cherche néanmoins à déterminer la probabilité d'une configuration donnée du système A .

Pour fixer les idées, prenons $\alpha V = 25$, $\alpha V_A = 10$, $\alpha V_B = 15$ et $N = 10$. On cherche la probabilité que le sous-système A ait le microétat σ_A suivant :



Si l'on considère le système complet, il y a beaucoup de microétats compatibles avec σ_A . En voici quatre



Pour le système complet, il y a au total $\Omega(N, V) = \binom{25}{10} = 3\,268\,760$ microétats. Sur ces microétats, il n'y en a que $\Omega(N - N_A, V_B) = \binom{15}{4} = 1365$ pour lesquels A est dans l'état σ_A donné ; il s'agit en effet du nombre de manières de ranger les particules restantes (ici, il y en a quatre) dans les quinze cases de la partie B . Avec le postulat d'équiprobabilité on en déduit que la probabilité d'observer l'état σ_A donné est $1365/3\,268\,760 \approx 0,04\%$.

De manière générale, on a

$$\text{Proba}(\sigma_A) = \frac{\Omega(N - N_A, V_B)}{\Omega(N, V)}, \quad (5.6)$$

où N_A dépend de σ_A : c'est le nombre de particules présentes dans le sous-système A lorsque celui-ci est dans l'état σ_A . Cette expression se comprend comme (nombre de cas favorables)/(nombre de cas au total).

Remarquez que les microétats de A ne sont pas équiprobables ! La probabilité d'être dans l'état σ_A dépend du nombre de particules N_A pour le microétat σ_A .

5.2.5 Probabilité de l'état macroscopique d'une partie du système

L'équation (5.6) donne la probabilité de l'état microscopique de la partie A . On s'intéresse maintenant au nombre N_A de particules dans la partie A ; ce nombre N_A caractérise l'état macroscopique de A .

Pour une valeur de N_A fixée, tous les microétats de la partie A ayant ce nombre de particules ont la même probabilité (5.6). Par ailleurs, il y a $\Omega(N_A, V_A)$ microétats ayant N_A particules dans A . On en déduit que

$$\text{Proba}(N_A) = \frac{\Omega(N_A, V_A)\Omega(N - N_A, V_B)}{\Omega(N, V)}. \quad (5.7)$$

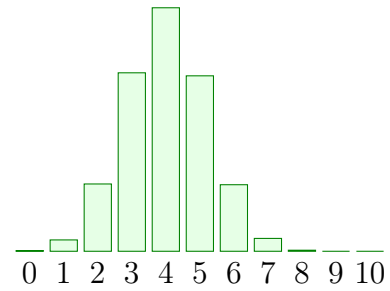
Ne pas confondre les quantités suivantes :

- $\text{Proba}(\sigma_A)$ est la probabilité d'observer un microétat σ_A donné. Elle ne dépend que de N_A , le nombre de particules dans A pour ce microétat.
- $\text{Proba}(N_A)$ est la probabilité qu'il y ait N_A particules dans A . C'est donc la probabilité que A soit dans l'un ou l'autre des microétats ayant N_A particules.

Avec l'expression (5.1) de $\Omega(N, V)$, on peut calculer les probabilités (5.7) pour les valeurs

de l'exemple ($\alpha V_A = 10$, $\alpha V_B = 15$, $N = 10$). On trouve

| | |
|--|--|
| Proba($N_A = 0$) = $9,2 \cdot 10^{-4}$ | Proba($N_A = 1$) = 1,5 % |
| Proba($N_A = 2$) = 8,9 % | Proba($N_A = 3$) = 23,6 % |
| Proba($N_A = 4$) = 32,2 % | Proba($N_A = 5$) = 23,2 % |
| Proba($N_A = 6$) = 8,8 % | Proba($N_A = 7$) = 1,7 % |
| Proba($N_A = 8$) = $1,4 \cdot 10^{-3}$ | Proba($N_A = 9$) = $4,6 \cdot 10^{-5}$ |
| Proba($N_A = 10$) = $3 \cdot 10^{-7}$ | |



5.2.6 Irreversibilité et fluctuations

Imaginons une expérience où, initialement, l'on contraint les dix particules de notre exemple à remplir les dix cases de la partie A . À un instant donné, on lève cette contrainte (on autorise les particules à bouger), on atteint un temps assez long pour que le système atteigne l'équilibre thermodynamique, et on mesure le nombre N_A de particules dans A . Ce nombre est aléatoire avec les probabilités que l'on vient de donner.

En particulier, la probabilité qu'on revienne à l'état initial ($N_A = 10$) est déjà très faible, égale à $3 \cdot 10^{-7}$. Pour un système dix fois plus grand ($N = 100$, $\alpha V_A = 100$, $\alpha V_B = 150$), cette probabilité devient $\text{Proba}(N_A = 100) = 3,3 \cdot 10^{-32}$. Pour des systèmes thermodynamiques (N de l'ordre du nombre d'Avogadro), la probabilité de retour est inimaginablement petite. C'est une manifestation de l'irréversibilité, déjà discutée dans la section 5, et illustrée par une vidéo.

À partir de l'expression (5.7), on peut calculer les propriétés de la variable aléatoire N_A pour des grands systèmes. On veut considérer la situation physique suivante : dans une pièce à 20°C et 1 atm, on considère un volume d'air $V_A = 1 \ell$. Quel est le nombre N_A de particules (diazote, dioxygène, ...) à l'intérieur ?

En thermodynamique, on ferait le raisonnement suivant : dans toute la pièce, la densité de particules est

$$\frac{N}{V} = \frac{p}{k_B T} = 2,5 \cdot 10^{25} \text{ particules/m}^3 \quad (5.8)$$

Dans un litre, il y a donc

$$N_A = 2,5 \cdot 10^{25} \times 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{22} \text{ particules}, \quad (5.9)$$

soit une quantité de matière de $n_A = 42 \text{ mmol}$, ce qui a une masse $m_A = 1,2 \text{ g}$.

En physique statistique, la variable N_A est aléatoire et on calcule ses propriétés à partir de (5.7). C'est un calcul un peu compliqué, qui commence par prendre la limite $\alpha \rightarrow \infty$ (pour avoir un gaz parfait dans le continu), puis la limite $N \rightarrow \infty$ et $V \rightarrow \infty$ avec le rapport N/V fixé et donné par (5.8) (parce que la pièce a un volume grand devant 1ℓ). À la fin de ce calcul (hors programme), on arrive aux résultats suivants :

- La valeur moyenne de N_A est donnée par le résultat (5.9) de la thermodynamique.
- Les fluctuations de N_A autour de sa valeur moyenne sont décrites par une loi normale (une gaussienne) caractérisée par un écart type égal à $\sqrt{N_A}$. C'est la **loi des grands nombres**.

On peut donc écrire

$$N_A = (2,5 \cdot 10^{22} \pm 1,6 \cdot 10^{11}) \text{ particules}. \quad (5.10)$$

Vidéo 3

Ces fluctuations, bien que grandes en valeur absolue, sont négligeables comparées à la valeur moyenne de N_A . D'ailleurs, si on exprime maintenant la quantité de matière et la masse dans notre système, on obtient

$$n_A = (42 \pm 2,6 \cdot 10^{-10}) \text{ mmol}, \quad m_A = (1,2 \pm 7,6 \cdot 10^{-12}) \text{ g}. \quad (5.11)$$

Il n'y a aucun espoir de mesurer ces fluctuations, et la théorie thermodynamique est amplement justifiée pour des systèmes aussi grands. Cependant, si on considère un volume $V_A = 1 \mu\text{m}^3$ ou plus petit, l'effet des fluctuations peut commencer à se faire sentir.

Vidéo 4

5.3 Système à deux niveaux

Vidéo 5

Terminons ce chapitre par l'étude de deux systèmes très simples. L'un, le modèle de Langmuir est présenté dans une vidéo. L'autre est le système à deux niveaux. On considère un système isolé constitué de N particules fixes. (Par exemple, ce sont les atomes d'un solide.) On suppose que ces particules peuvent être dans deux états :

- le fondamental, d'énergie 0,
- l'état excité, d'énergie $\epsilon > 0$,

et on néglige l'énergie d'interaction entre particules. Par exemple, un métal paramagnétique plongé dans un champ magnétique \vec{B} peut être vu comme un système à deux niveaux. Chaque atome possède un moment magnétique ; dans le fondamental, ce moment est aligné avec le champ \vec{B} et dans l'état excité il est opposé au champ \vec{B} .

On cherche à déterminer le nombre $\Omega(N, U)$ de microétats pour un macroétat caractérisé par son nombre N de particules et son énergie U .

Les valeurs possibles de l'énergie U du système sont $0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, \dots, N\epsilon$: le système a l'énergie $U = M\epsilon$ lorsque M particules sont dans l'état excité et $N - M$ dans le fondamental. Il y a un seul microétat d'énergie nulle (toutes les particules sont dans le fondamental). Il y a N microétats d'énergie ϵ (il n'y a qu'une particule excitée, mais ce peut-être n'importe laquelle dans le système).

De manière générale $\Omega(N, U)$ est donné par le nombre de manière de choisir les U/ϵ particules excitées dans le système. Cet Ω est donc donné par un binomial, comme dans la section précédente :

$$\Omega(N, U) = \binom{N}{U/\epsilon}, \quad (5.12)$$

à comparer à (5.1).

À partir de là, tous les calculs sont similaires à ceux de la section précédente, et on se contente ici de donner quelques résultats. On calcule l'entropie $S = k_B \ln \Omega$ comme avant, avec l'aide de la formule de Stirling, et on trouve

$$S = k_B \left[N \ln N - \frac{U}{\epsilon} \ln \frac{U}{\epsilon} - \left(N - \frac{U}{\epsilon} \right) \ln \left(N - \frac{U}{\epsilon} \right) \right], \quad (5.13)$$

à comparer à (5.4).

À partir de l'entropie, on peut obtenir la température $T(N, U)$ du système

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{k_B}{\epsilon} \ln \frac{N\epsilon - U}{U}. \quad (5.14)$$

On peut alors inverser cette relation pour avoir l'énergie interne $U(N, T)$ du système, puis calculer la capacité thermique $C = \partial U / \partial T$, etc. Dans le cas où le système à deux niveaux est un système magnétique, on peut aussi déterminer l'aimantation du système en fonction de la température et retrouver la formule de Curie : dans la limite des faibles champs \vec{B} et des hautes températures T , l'aimantation est proportionnelle \vec{B}/T .

5.4 Résumé

La démarche à suivre pour étudier un système en microcanonique est toujours la même :

Encadré 5.3 : La démarche à suivre

Pour un système donné,

- Calculer le nombre Ω de microétats en fonction des variables macroscopiques (U, V, N , etc.) Ce calcul fait intervenir des problèmes de combinatoire et, très souvent, des binomiaux et des factorielles apparaissent.
- Calculer l'entropie $S = k_B \ln \Omega$. On utilise souvent la formule de Stirling.
- Calculer les paramètres thermodynamiques. À l'aide de l'identité thermodynamique $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN + \dots$, on peut calculer T, p, μ , etc. en dérivant l'entropie par rapport à ses paramètres.
- À l'étape précédente, on a calculé $T(U, V, N, \dots)$. En inversant cette relation, on obtient $U(T, V, N, \dots)$, ce qui est plus pratique. On peut alors calculer d'autres quantités thermodynamiques comme la capacité thermique $C_V = \partial U / \partial T$.

Remarque : en physique statistique, on utilise plus volontiers le nombre N de particules plutôt que le nombre n de moles. Le potentiel chimique est alors défini comme $\mu = -T \frac{\partial S}{\partial N}$, et non comme $\mu = -T \frac{\partial S}{\partial n}$ en thermodynamique. Le μ de la physique statistique est égal au μ de la thermodynamique divisé par le nombre d'Avogadro \mathcal{N}_A .

L'approche statistique permet de mettre en évidence l'existence de fluctuations :

Encadré 5.4 : Fluctuations en Physique Statistique

On considère un système isolé que l'on découpe en deux parties A et B . Pour une quantité thermodynamique X quelconque (le nombre de particules, l'énergie, etc.), on s'intéresse à la valeur X_A de cette quantité dans la partie A . Alors

- La quantité X_A est aléatoire, et sa distribution est décrite par une gaussienne.
- La valeur moyenne de X_A est égale à la prédiction de la Thermodynamique.
- En supposant de plus que la partie A est beaucoup plus petite que la partie B , les fluctuations de X_A sont typiquement égales à sa valeur moyenne divisée par un facteur d'ordre $\sqrt{N_A}$; c'est la loi des grands nombres.

La signification du dernier point, est que si la partie A contient $N_A = 10^{20}$ particules, la quantité X_A et sa valeur moyenne sont confondues sur dix chiffres significatifs.

Chapitre 6

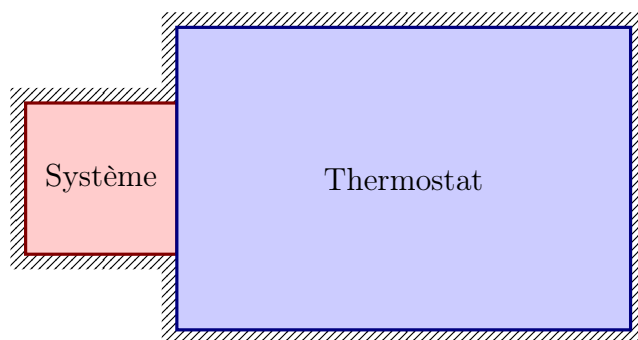
Physique statistique canonique

6.1 L'ensemble canonique

6.1.1 Position du problème

Dans le chapitre précédent, nous avons introduit le postulat de Boltzmann, voir encadré 5.1, qui permet de calculer l'entropie d'un système isolé et, donc, d'en étudier les propriétés thermodynamiques.

Cependant, ce postulat ne s'applique qu'aux systèmes isolés. Le but de la théorie canonique est de pouvoir déterminer directement les propriétés thermodynamiques d'un système en contact avec un thermostat.



Rappelons qu'un thermostat est un système idéal, supposé tellement grand que sa température ne change pas, même lorsqu'il reçoit (ou donne) de l'énergie sous forme de chaleur (voir encadré 3.4). En particulier, le thermostat impose sa température au système. On considère que le système ne peut échanger de la chaleur qu'avec le thermostat, et que l'ensemble {système + thermostat} est isolé.

L'objet d'étude est le système, et on s'intéresse aux microétats *du système* (et non ceux du thermostat). Comme le système n'est pas isolé, son énergie peut fluctuer et tous les microétats, *quelle que soit leur énergie*, sont accessibles. (Par comparaison, en microcanonique, l'énergie du système a une valeur constante fixée par l'expérimentateur, et seuls les microétats ayant cette énergie sont accessibles.)

On note les microétats du système par la lettre σ , et on utilise les notations suivantes :

Pour un microétat σ donné :

$$\begin{cases} E_\sigma & \text{l'énergie du système lorsqu'il est dans le microétat } \sigma, \\ P_\sigma & \text{la probabilité que le système soit dans le microétat } \sigma. \end{cases}$$

6.1.2 Le facteur de Boltzmann

Le résultat fondamental, qui sera démontré à la fin de ce chapitre, est le suivant :

Vidéo 2

Encadré 6.1 : Le facteur de Boltzmann

Pour un système à l'équilibre thermodynamique en contact avec un thermostat à la température T ,

$$P_\sigma \text{ est proportionnel à } \exp\left(-\frac{E_\sigma}{k_B T}\right). \quad (6.1)$$

Remarques :

- L'expression (6.1) est bien sûr valable pour un système thermodynamique constitué d'un grand nombre de particules. De manière peut-être surprenante, elle reste valable pour un système, composé d'un petit nombre de particules, voire d'une seule particule !
- Dans l'expression (6.1), le thermostat n'intervient que par l'intermédiaire de sa température T ; la manière dont il est construit n'a aucune influence sur la statistique du système.
- Pour un système *quantique*, les microétats que l'on considère sont, comme en microcanonique, les états propres de l'hamiltonien. C'est un ensemble discret et on peut définir la probabilité (6.1) de chacun de ces états.
- Pour un système *classique*, l'ensemble des microétats est *continu*. Il faut alors remplacer la probabilité P_σ par une densité de probabilité ; voir la section 6.2.6 pour plus de détails.
- En physique statistique, on introduit souvent, pour simplifier les notations, la température inverse

$$\beta = \frac{1}{k_B T}.$$

- Le facteur de proportionnalité est souvent noté $\frac{1}{Z}$, où Z s'appelle la *fonction de partition*. L'équation (6.1) s'écrit alors

$$P_\sigma = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\sigma}.$$

La fonction de partition dépend de la température T du thermostat, des propriétés du système mais, bien évidemment, *elle ne dépend pas de σ* .

6.2 Applications

Vidéo 3

6.2.1 Le système à deux niveaux

Le système le plus simple que l'on puisse imaginer en physique statistique est le système à deux niveaux (ou deux états), c'est-à-dire un système où il n'y a que deux microétats différents possibles. Ces deux niveaux peuvent par exemple être les deux orientations possibles du moment cinétique selon l'axe des z pour une particule de spin $1/2$, ou les états symétrique et antisymétrique d'une molécule d'ammoniac (NH_3), etc. Selon le système considéré, on peut noter ces deux niveaux $\{\uparrow, \downarrow\}$, ou $\{+, -\}$, ou $\{A, S\}$, etc. Ici, de manière générique, on décide de les noter tout simplement $\{1, 2\}$:

$$\sigma \in \{1, 2\}.$$

On parlera donc de E_1 , l'énergie du système dans l'état $\sigma = 1$, de E_2 , l'énergie du système dans l'état $\sigma = 2$. Les probabilités des deux états sont notées P_1 et P_2 .

On suppose que le système est en équilibre avec un thermostat à la température T . D'après (6.1), en notant $1/Z$ le facteur de proportionnalité et $\beta = 1/(k_B T)$, on a

$$P_1 = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_1}, \quad P_2 = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_2}. \quad (6.2)$$

On détermine Z par normalisation des probabilités :

$$P_1 + P_2 = 1, \quad \text{ce qui implique} \quad Z = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2},$$

et donc

$$P_1 = \frac{e^{-\beta E_1}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}}, \quad P_2 = \frac{e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}}.$$

Une fois qu'on a les probabilités des états, on peut calculer des propriétés statistiques comme l'énergie moyenne dans le système :

$$\langle E \rangle = E_1 P_1 + E_2 P_2 = \frac{E_1 e^{-\beta E_1} + E_2 e^{-\beta E_2}}{e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2}} = E_1 + \frac{E_2 - E_1}{1 + e^{\beta(E_2 - E_1)}}. \quad (6.3)$$

L'énergie moyenne $\langle E \rangle$, pour une particule unique, n'est jamais l'énergie du système : celle-ci, à un moment donné, est soit E_1 , soit E_2 . Cependant, si on fait de nombreuses mesures de cette énergie et qu'on moyenne ces mesures, on obtient une quantité qui tend vers $\langle E \rangle$.

6.2.2 Système constitué de N particules à deux niveaux

Considérons maintenant un système constitué de N particules à deux niveaux qui n'interagissent pas entre elles. On peut vérifier que le nombre de configurations du système est maintenant 2^N ; par exemple, pour $N = 3$, les $2^3 = 8$ états sont : $\{1, 1, 1\}$, $\{1, 1, 2\}$, $\{1, 2, 1\}$, $\{1, 2, 2\}$, $\{2, 1, 1\}$, $\{2, 1, 2\}$, $\{2, 2, 1\}$ et $\{2, 2, 2\}$, où la notation $\{x, y, z\}$ signifie que la première particule est dans l'état x , que la deuxième est dans l'état y , et la troisième dans l'état z .

Grâce à l'indépendance des particules, on n'a pas besoin de passer par la formule de Boltzmann pour calculer l'énergie moyenne de ce système à N particules. Il suffit d'écrire :

énergie totale = (énergie 1^e particule) + (énergie 2^e particule) + \dots + (énergie N ^e particule)

La moyenne d'une somme est égale à la somme des moyennes. La moyenne de n'importe quel terme du membre de droite est donnée par (6.3). On en déduit que l'énergie moyenne totale est

$$\langle \text{énergie totale} \rangle = N \langle \text{énergie d'une particule} \rangle = N \left(E_1 + \frac{E_2 - E_1}{1 + e^{\beta(E_2 - E_1)}} \right). \quad (6.4)$$

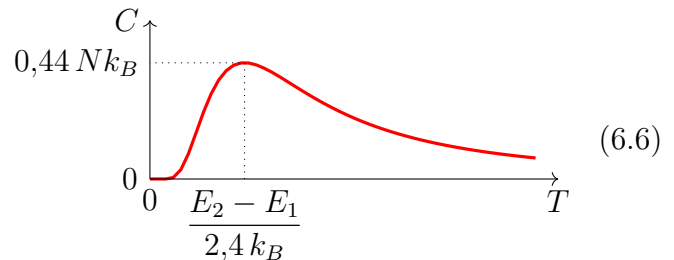
L'expression (6.4) est une moyenne, et l'énergie du système à un instant n'est jamais exactement égale à cette valeur. Cependant, si N est très grand, la *loi des grands nombres* nous apprend que la différence entre l'énergie du système et sa valeur moyenne est négligeable. En thermodynamique, avec $N \sim 10^{20}$, la différence entre l'énergie du système et sa valeur

moyenne est quasiment impossible à mesurer, et on identifie (6.4) avec l'énergie interne du système :

$$U = N \left(E_1 + \frac{E_2 - E_1}{1 + e^{\beta(E_2 - E_1)}} \right). \quad (6.5)$$

Cette énergie interne est une fonction croissante de la température (rappelons que $\beta = 1/(k_B T)$) et, en dérivant par rapport à T , on obtient la capacité thermique C du système. Nous vous invitons à faire le calcul et à vérifier que

$$C = N k_B \frac{X^2 e^X}{(1 + e^X)^2} \text{ avec } X = \frac{E_2 - E_1}{k_B T}.$$



- En physique statistique, on peut considérer des systèmes « petits » (avec une seule particule, ou quelques-unes). On peut alors calculer des probabilités et des valeurs moyennes, comme dans (6.3).
- Pour faire de la thermodynamique, il faut que le système considéré soit « grand » (avec 10^{20} particules). On peut alors calculer l'énergie interne ou la capacité thermique, comme dans (6.6).

Calculer des quantités thermodynamiques (énergie interne, entropie, capacité thermique, etc.) pour un système « petit » n'aurait pas de sens.

6.2.3 Limites haute et basse température, états gelés

On considère encore le système de la section précédente. On décide, pour fixer les idées, que $E_2 > E_1$ (l'état 1 est donc le *fondamental*, et l'état 2 est l'*état excité*.) On vérifie aisément dans (6.5) que

- Si $k_B T \gg E_2 - E_1$, alors $\beta(E_2 - E_1) \ll 1$ et $U \approx N \frac{E_1 + E_2}{2}$.
- Si $k_B T \ll E_2 - E_1$, alors $\beta(E_2 - E_1) \gg 1$ et $U \approx N E_1$.

Le cas $k_B T \gg E_2 - E_1$ s'appelle la *limite haute température*. L'énergie du système est $U \approx N(E_1 + E_2)/2$ parce qu'il y a autant de particules dans le fondamental (l'état 1, d'énergie E_1) que dans l'état excité (l'état 2, d'énergie E_2) : la température est tellement élevée que la différence d'énergie n'a plus d'importance et tous les microétats sont équiprobables. D'ailleurs, d'après (6.2), on a $P_1/P_2 = e^{\beta(E_2 - E_1)} \approx 1$: l'état 1 a presque la même probabilité que l'état 2.

Le cas $k_B T \ll E_2 - E_1$ s'appelle la *limite basse température*. L'énergie du système est $U \approx N E_1$ parce que presque toutes les particules sont dans le fondamental. D'ailleurs, d'après (6.2), on a $P_1/P_2 = e^{\beta(E_2 - E_1)} \gg 1$: l'état 1 est beaucoup plus probable que l'état 2. Dans la limite basse température, on dit parfois que le système est « gelé » : toutes les particules sont « coincées » dans le fondamental, et très peu d'entre elles arrivent à s'exciter.

Comme expliqué dans une vidéo, les notions que nous venons d'introduire se généralisent à n'importe quel système quantique. On dira qu'un système quelconque est dans sa *limite basse température*, ou qu'il est gelé, si $k_B T$ est très petit devant le *gap*, c'est-à-dire la différence d'énergie entre le fondamental et le premier état excité.

Les notions de « basse température » et « haute température » dépendent du système considéré. Par exemple :

- Dans un modèle simple de l'atome, le nuage électronique est dans sa limite basse température si (typiquement) $T \ll 10^5$ K, c'est-à-dire : toujours.
- L'aimantation d'un métal paramagnétique est dans sa limite basse température si (typiquement) $T \ll 1$ K, même pour un champ très fort, c'est-à-dire : jamais.

! Ces notions dépendent même de quelle propriété du système on regarde. Par exemple, pour un gaz diatomique, en plus de son déplacement du centre de masse, une particule peut tourner et vibrer. On trouve que

- Les propriétés liées à la rotation sont dans la limite basse température si (typiquement) $T \ll 100$ K, c'est-à-dire : presque jamais.
- Les propriétés liées aux vibrations sont dans la limite basse température si (typiquement) $T \ll 2000$ K, c'est-à-dire : toujours dans les conditions habituelles.

6.2.4 Fluctuations d'énergie

Pour un système thermodynamique quelconque en contact avec un thermostat, on sait que l'énergie du système fluctue mais reste toujours proche de sa valeur moyenne, l'énergie interne. On désire quantifier la différence entre l'énergie fluctuante et sa valeur moyenne.

Comme l'énergie du système est une quantité aléatoire (qui dépend de la réalisation microscopique), on peut calculer la probabilité de chaque énergie. Posons :

$$P(E) = (\text{probabilité que le système ait l'énergie } E).$$

Pour avoir l'énergie E , il faut que le système soit dans un microétat σ tel que $E(\sigma) = E$. La probabilité d'un de ces microétats est $P_\sigma = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_\sigma} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E}$, mais il ne faut pas oublier qu'il y a *a priori* plusieurs microétats ayant l'énergie E . Posons donc :

$$\Omega(E) = (\text{nombre de microétats } \sigma \text{ tels que } E_\sigma = E).$$

(C'est la même notation que dans le chapitre précédent.) On a alors

$$P(E) = \Omega(E) \frac{1}{Z} e^{-\beta E}.$$

! On ne doit pas confondre les deux quantités suivantes :

$$\begin{aligned} P_\sigma &= \text{probabilité d'être dans le microétat } \sigma \text{ donné,} \\ P(E) &= \text{probabilité d'être dans n'importe quel microétat d'énergie } E. \end{aligned}$$

Prenons le logarithme de $P(E)$:

$$\ln P(E) = -\beta[E - TS(E)] - \ln Z, \quad (6.7)$$

où l'on a utilisé le postulat de Boltzmann $\ln \Omega(E) = \frac{1}{k_B} S(E) = \beta TS(E)$. On voit donc que :

$$\text{L'énergie la plus probable est celle qui minimise } E - TS(E). \quad (6.8)$$

Rappelons que T est la température (fixée) du thermostat (on aurait pu l'écrire T_0), et que E et $S(E)$ sont l'énergie et l'entropie du système. La quantité $E - TS(E)$ est donc

reliée au potentiel thermodynamique Φ pour un système en contact avec un thermostat, voir l'encadré 4.1. On avait vu en thermodynamique que Φ devait être minimale à l'équilibre, ce qui est cohérent avec (6.8).

Appelons E^* l'énergie qui minimise (6.7). En faisant un développement limité autour de E^* , le premier ordre est nul (puisque E^* est un minimum) et on obtient

$$\ln P(E) \approx -\beta[E^* - TS(E^*)] - \ln Z - \frac{(E - E^*)^2}{2k_B T^2 C_V} + \dots \quad (6.9)$$

(À faire en exercice. Ne pas oublier que la température $T = T_0$ du thermostat est constante.)

En prenant l'exponentielle de cette relation, et en considérant E comme une variable continue, on obtient donc

Encadré 6.2 : Fluctuations de l'énergie

- Pour un système thermodynamique en contact avec un thermostat, la distribution de E est gaussienne :

$$P(E) \text{ est proportionnel à } \exp \left[-\frac{(E - E^*)^2}{2k_B T^2 C_V} \right].$$

- L'énergie la plus probable E^* est donc égale l'énergie moyenne $\langle E \rangle$, c'est-à-dire à l'énergie interne U .
- Les fluctuations d'énergie sont caractérisées par l'écart-type σ :

$$|E - E^*| \text{ a pour ordre de grandeur } \sigma = \sqrt{k_B T^2 C_V}.$$

Remarque : comme C_V et $U = E^* = \langle E \rangle$ sont extensifs, il sont proportionnels à la taille N du système. L'écart-type σ est proportionnel à \sqrt{N} , et σ/U est proportionnel à $1/\sqrt{N}$. Lorsque N est grand (limite thermodynamique), ce rapport tend bien vers 0 : les fluctuations sont négligeables.

6.2.5 Systèmes classiques et variables continues

Considérons un système classique, par exemple une particule. Pour décrire le système, on doit donner la position et la vitesse de la particule :

$$\sigma = \{\vec{r}, \vec{v}\} = \{x, y, z, v_x, v_y, v_z\}.$$

L'énergie de la particule est alors une fonction de six variables :

$$E_\sigma = E(x, y, z, v_x, v_y, v_z). \quad (6.10)$$

La difficulté ici est que les variables utilisées pour décrire la particule varient continûment. Il faut alors renoncer à donner la probabilité de chaque microétat, et raisonner en terme de *densité de probabilité*. Pour une seule variable q , on définit la densité $f(q)$ de manière suivante : quels que soient $a < b$, on a

$$\int_a^b f(q) dq = \text{probabilité que la variable aléatoire } q \text{ soit entre } a \text{ et } b.$$

Pour un intervalle $[a, b]$ infiniment petit, on obtient

$$f(q) dq = \text{probabilité que la variable aléatoire } q \text{ soit entre les nombres } q \text{ et } q + dq.$$

La normalisation de cette probabilité et sa valeur moyenne s'écrivent alors

$$\int f(q) dq = 1, \quad \langle q \rangle = \int q f(q) dq.$$

Ici, ces deux intégrales portent sur le domaine où peut varier la variable aléatoire q . Par exemple, selon les cas, ces intégrales peuvent être $\int_{-\infty}^{\infty}$ si q est une vitesse, ou \int_0^L si q est une coordonnée dans une boîte, ou $\int_0^{2\pi}$ si q est un angle.

Dans le problème qui nous intéresse, il y a six variables. On introduit une fonction densité $f_\sigma = f(x, y, z, v_x, v_y, v_z)$ telle que

$$f(x, y, z, v_x, v_y, v_z) dx dy dz dv_x dv_y dv_z = \text{probabilité que } \begin{cases} \text{la position soit } (x, y, z) \text{ à } (dx, dy, dz) \text{ près} \\ \text{et} \\ \text{la vitesse soit } (v_x, v_y, v_z) \text{ à } (dv_x, dv_y, dv_z) \text{ près} \end{cases}$$

Sans surprise, le résultat fondamental de l'encadré 6.1 s'adapte directement aux systèmes classiques avec des variables continues :

Encadré 6.3 : Le facteur de Boltzmann pour des variables continues

Pour un système classique à l'équilibre thermodynamique en contact avec un thermostat à la température T ,

$$f_\sigma \text{ est proportionnel à } \exp\left(-\frac{E_\sigma}{k_B T}\right). \quad (6.11)$$

Prenons un exemple. Dans une boîte cubique de côté L , on considère une particule classique non-relativiste de masse m soumise au champ de gravité. Son énergie est

$$E_\sigma = E(x, y, z, v_x, v_y, v_z) = mgz + \frac{1}{2}m\vec{v}^2, \quad (6.12)$$

où x, y et z sont dans l'intervalle $[0, L]$.

On applique (6.11), avec $\beta = 1/(k_B T)$ et en utilisant « \propto » pour « est proportionnel à » :

$$f_\sigma = f(x, y, z, v_x, v_y, v_z) \propto e^{-\beta mgz} e^{-\beta \frac{1}{2}m\vec{v}^2}$$

On remarque que les variables de position et de vitesse se factorisent :

$$f_\sigma = f_{\text{pos}}(x, y, z) f_{\text{vit}}(v_x, v_y, v_z) \text{ avec } f_{\text{pos}} \propto e^{-\beta mgz} \text{ et } f_{\text{vit}} \propto e^{-\beta \frac{1}{2}m\vec{v}^2}$$

Du point de vue des probabilité, cela signifie que *la position et la vitesse de la particule sont des variables aléatoires indépendantes* : on peut déterminer d'abord la position grâce à la densité f_{pos} puis, *de manière indépendante de cette position*, déterminer la vitesse grâce à la densité f_{vit} .

Vidéo 5

La densité f_{vit} est examinée en détail dans la section suivante. Ici, intéressons-nous à la densité f_{pos} .

La première chose qu'on remarque est que f_{pos} ne dépend que de z . Cela signifie que les variables x et y sont choisies de manière uniforme dans l'intervalle $[0, L]$: aucune valeur n'est favorisée. Par contre, la densité de probabilité f_{pos} décroît avec l'altitude z : *a priori*, les particules ont plus tendance à être en bas plutôt qu'en haut. Voyons à quel point :

- Pour une molécule de diazote (masse molaire 28 g/mol) à température ambiante, on trouve $\beta mg = 1/(8\,700\text{ m})$. À moins que la boîte ne fasse plusieurs kilomètres de haut, on trouve que $\beta mgz \ll 1$ et $e^{-\beta mgz} \approx 1$ pour toutes les valeurs de z . On trouve donc que f_{pos} est, avec une très bonne approximation, également indépendant de z , toutes les valeurs de z sont équiprobables et on conclut que l'on peut négliger la gravité pour étudier un gaz dans une boîte.
- Pour un petit grain de sable fin ayant une masse $m = 1\ \mu\text{g}$ à température ambiante, on trouve $\beta mg = 1/(4\,10^{-13}\text{ m})$. On voit que $f_{\text{pos}} \propto e^{-\beta mgz}$ est quasiment nul sauf pour $z = 0$; les grains de sable, même très légers, restent au fond de la boîte; l'agitation thermique n'est pas suffisante pour les faire décoller.

6.2.6 Théorie cinétique des gaz

On s'intéresse maintenant à la distribution des vitesses d'une particule à l'équilibre thermodynamique. Le résultat, important, est le suivant :

Encadré 6.4 : Distribution de Maxwell-Boltzmann

À l'équilibre thermodynamique, les vitesses des particules dans un système **classique** sont décrites par la distribution de Maxwell-Boltzmann :

$$f_{\text{vit}}(\vec{v}) \propto \exp\left[-\frac{m\vec{v}^2}{2k_B T}\right].$$

On en déduit que l'énergie cinétique de translation moyenne de la particule est

$$\left\langle \frac{1}{2}m\vec{v}^2 \right\rangle = \frac{3}{2}k_B T. \quad (6.13)$$

Vidéo 6

Ce résultat est expliqué en détail dans une vidéo.

Dans la section précédente, nous avons obtenu la distribution f_{vit} dans le cas d'une particule seule dans une boîte; cette distribution reste valable pour un système **classique** constitué d'un nombre quelconque de particules, quels que soient le potentiel d'interaction ou le potentiel extérieur auxquels sont soumises ces particules. En particulier, il s'applique au mouvement des atomes dans les solides, les liquides ou les gaz. Il ne s'applique cependant pas au mouvement des électrons dans un métal conducteur, car ces électrons constituent un système fortement quantique.

6.2.7 Équipartition de l'énergie

Nous sommes partis d'un système ayant une particule avec une énergie

$$E_\sigma = \frac{1}{2}m\vec{v}^2 + V(x, y, z),$$

avec V le potentiel extérieur agissant sur la particule. À l'équilibre thermodynamique, l'énergie moyenne de la particule est

$$\langle E \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \right\rangle + \langle V(x, y, z) \rangle = \frac{3}{2} k_B T + \langle V(x, y, z) \rangle,$$

où l'on a utilisé (6.13) pour la moyenne de l'énergie cinétique. (Exercice : sauriez-vous calculer $\langle V(x, y, z) \rangle$ dans le cas simple $V = mgz$ pour une particule dans une boîte ?)

Il est remarquable que la moyenne de l'énergie cinétique est indépendante de la masse m de la particule. En fait, si l'on suppose que l'énergie du système s'écrit sous la forme

$$E_\sigma = \dots + bq^2 + \dots,$$

où q est l'une des variables permettant de décrire le système (q peut être une position, une vitesse, un angle, un moment cinétique, ...), alors on vérifie que l'énergie moyenne s'écrit

$$\langle E \rangle = \langle \dots \rangle + \frac{1}{2} k_B T + \langle \dots \rangle.$$

C'est le théorème d'équipartition de l'énergie.

Encadré 6.5 : Théorème d'équipartition de l'énergie

Vidéo 7

Pour un système **classique** à l'équilibre en contact avec un thermostat à la température T , chaque terme *quadratique* dans l'énergie du système a une valeur moyenne égale à $\frac{1}{2} k_B T$.

Remarques :

- $\frac{1}{2} m \vec{v}^2 = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$. Il y a *trois* termes quadratiques dans l'énergie cinétique d'une particule, d'où le résultat (6.13).
- Pour un système classique quelconque constitué de N particules, l'énergie cinétique de translation moyenne est donc $\langle E_{\text{trans}} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$.
- Pour un gaz parfait monoatomique, $U = \langle E_{\text{trans}} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$.
- De manière similaire, on peut retrouver l'énergie interne d'un gaz parfait diatomique à l'aide du théorème d'équipartition de l'énergie ; voir la vidéo.

6.3 Démonstration de (6.1)

Il est maintenant temps de démontrer (6.1). Le but est de calculer la probabilité d'équilibre P_σ qu'un système en contact avec un thermostat soit dans le micro-état σ .

Commençons par s'intéresser au thermostat seul. On note $\Omega_{\text{th}}(U)$ le nombre de microétats du thermostat lorsque son énergie interne est U . D'après le postulat de Boltzmann, l'entropie du thermostat pour cette énergie interne est

$$S_{\text{th}}(U) = k_B \ln \Omega_{\text{th}}(U). \tag{6.14}$$

Le thermostat ne reçoit pas de travail ; l'identité thermodynamique s'écrit donc

$$dU = T dS_{\text{th}}.$$

Mais la température d'un thermostat reste constante même lorsque son énergie interne change. On peut donc intégrer la relation entre dU et dS_{th} :

$$\Delta U = T \Delta S_{\text{th}} \quad \text{c'est-à-dire} \quad S_{\text{th}}(U) = \frac{U}{T} + \text{Cste.}$$

En combinant avec (6.14), on obtient

$$\Omega_{\text{th}}(U) = \exp \left[\frac{U}{k_B T} + \frac{\text{Cste}}{k_B} \right] \propto \exp \left[\frac{U}{k_B T} \right]. \quad (6.15)$$

On suppose maintenant que le système que l'on veut étudier est en contact avec le thermostat. L'ensemble {système + thermostat} est isolé, on note E_{tot} l'énergie (constante!) de cet ensemble et Ω_{tot} son nombre total de microétats. Selon le postulat de Boltzmann, **tous les microétats de l'ensemble système + thermostat sont équiprobables**, et leur probabilité est $1/\Omega_{\text{tot}}$.

On se donne un microétat σ du système seul (sans le thermostat), c'est-à-dire (pour prendre un exemple) qu'on se donne toutes les positions et impulsions de toutes les particules du système. Pour ce microétat, l'énergie du système est E_σ (que l'on peut calculer à partir des vitesses et positions) et, par conséquent, le thermostat a une énergie $E_{\text{tot}} - E_\sigma$. Le thermostat peut donc être dans n'importe lequel des $\Omega_{\text{th}}(E_{\text{tot}} - E_\sigma)$ microétats correspondant à cette énergie.

On voit donc que, sur les Ω_{tot} microétats de l'ensemble {système + thermostat}, il y en a $\Omega_{\text{th}}(E_{\text{tot}} - E_\sigma)$ tels que le système est dans l'état σ . La probabilité P_σ s'écrit alors comme (nombre de cas favorables)/(nombre total de cas), c'est-à-dire

$$P_\sigma = \frac{\Omega_{\text{th}}(E_{\text{tot}} - E_\sigma)}{\Omega_{\text{tot}}}.$$

Il suffit alors d'utiliser (6.15) pour obtenir le résultat recherché.

Chapitre 7

Changements de phases d'un corps pur

Un corps pur ne contient par définition qu'une seule sorte de molécule (H_2O , Fe, C, éthanol, etc). Il peut se présenter sous une phase solide, liquide ou gazeuse.

Cependant, la nature est plus riche que cela. Un corps pur peut avoir différentes phases solides, qui correspondent à des ordres cristallins différents (au niveau microscopique les atomes sont disposés dans l'espace de manière différentes selon les phases). L'eau, par exemple, a cette propriété (en plus de la glace ordinaire, il existe plus de dix types de glace à haute pression). Un autre exemple célèbre est celui du carbone : selon la température et la pression, le carbone se trouve en phase diamant ou graphite !

De plus, les phases d'un corps ne se limitent pas aux phases solide, liquide ou gazeuse :

- Selon la température ou le champ magnétique appliqué, un matériau peut avoir une aimantation permanente (être un aimant). On parlera alors de phase *ferromagnétique* lorsque le matériau a une aimantation non nulle en l'absence de champ magnétique, et de phase *paramagnétique* lorsqu'il n'en a pas. Le domaine du magnétisme contient d'ailleurs beaucoup d'autres phases dont l'exposé dépasse largement les objectifs de ce cours.
- Lorsqu'on diminue leur température, certains corps (comme le mercure, le plomb, l'aluminium par exemple), voient leur résistance électrique s'annuler. Le matériau est un *supraconducteur* (phase *supraconductrice*). Un fil électrique supraconducteur parcouru par un courant ne chauffe pas, il n'y a donc pas d'effet Joule ! Ce phénomène se passe en dessous d'une certaine température, appelée température critique, qui est généralement très proche de 0 K. Elle vaut 4 K pour le mercure, 7 K pour le plomb et 1 K pour l'aluminium. L'étude expérimentale et théorique des matériaux supraconducteurs est un domaine de recherche en physique très dynamique.
- La phase *superfluide* a été observée pour la première fois dans l'hélium-4 liquide à très basse température (autour de 2 K). Dans cette phase, l'hélium s'écoule sans viscosité !
- Pour finir cette introduction, mentionnons également d'autres phases de la matière telles que les cristaux liquides, les ferroélectriques, les plasmas, etc.

7.1 Condition d'équilibre et évolution vers l'équilibre

Considérons un corps pur à la température T et la pression p (imposées par un réservoir) sous deux phases α et β . Le potentiel thermodynamique adapté est donc l'enthalpie libre G . On note n_α et n_β les nombres de moles dans les phases α et β , et μ_α et μ_β les potentiels

chimiques dans les deux phases. L'identité thermodynamique à T et p fixées s'écrit $dG = \mu_\alpha dn_\alpha + \mu_\beta dn_\beta$. Cependant, puisque la quantité de matière totale $n_\alpha + n_\beta$ reste constant (pour le système fermé que nous considérons), on a $dn_\alpha = -dn_\beta$ et

$$dG = [\mu_\alpha(T, p) - \mu_\beta(T, p)] dn_\alpha. \quad (7.1)$$

Or, nous avons vu qu'à l'équilibre, G doit être minimum. Trois cas se présentent.

- Si $\mu_\alpha(T, p) > \mu_\beta(T, p)$. Alors, nécessairement $dn_\alpha < 0$: la matière va de la phase α vers la phase β jusqu'à ce que $n_\alpha = 0$. À l'équilibre, seule la phase β est présente.
- Si $\mu_\beta(T, p) > \mu_\alpha(T, p)$. Par le même raisonnement, la phase β se vide et seule la phase α est présente à l'équilibre.
- Si $\mu_\beta(T, p) = \mu_\alpha(T, p)$. Alors $dG = 0$, quelle que soit la valeur de n_α .

Nous aboutissons donc aux conclusions suivantes :

Encadré 7.1 : Condition de coexistence de deux phases

- Lorsqu'il y a coexistence entre deux phases à l'équilibre thermodynamique, il y a égalité des potentiels chimiques :

$$\mu_\alpha(T, p) = \mu_\beta(T, p). \quad (7.2)$$

L'enthalpie libre G est alors indépendante de la répartition de la matière entre les deux phases.

- Réciproquement, lorsque les potentiels chimiques des deux phases sont égaux, il y a possibilité de coexistence.

À température T fixée, on définit la pression de coexistence

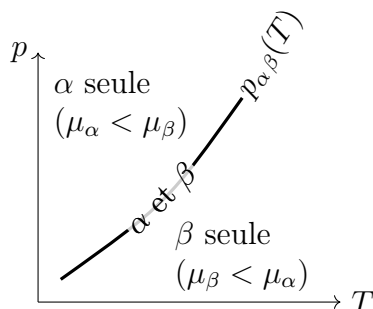
$$p_{\alpha\beta}(T) = (\text{pression à laquelle les deux phases } \alpha \text{ et } \beta \text{ coexistent}). \quad (7.3)$$

Cette pression s'obtient en résolvant $\mu_\alpha(T, p_{\alpha\beta}(T)) = \mu_\beta(T, p_{\alpha\beta}(T))$. Dans le cas de l'équilibre liquide-vapeur, elle s'appelle la « pression de vapeur saturante » et on la note

$$p_s(T) = p_{LG}(T) = (\text{pression de vapeur saturante}).$$

Vidéo 2

7.2 Diagramme de phase

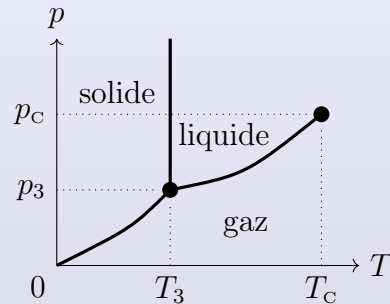


Dans le plan (T, p) , voir figure ci-contre, la pression de coexistence $p_{\alpha\beta}(T)$ est une ligne qui sépare la région où il n'y a que la phase α , dans laquelle $\mu_\alpha(T, p) < \mu_\beta(T, p)$, d'une région où il n'y a que la phase β , dans laquelle $\mu_\alpha(T, p) > \mu_\beta(T, p)$.

En généralisant ce schéma pour prendre en compte les trois phases de la matière, on obtient le diagramme de phase.

Encadré 7.2 : Diagramme de phase d'un corps pur

Pour un corps pur, on trouve expérimentalement trois phases possibles : solide, liquide et gaz, et un diagramme de phase ressemble typiquement à ceci :



- Le *point triple* (T_3, p_3) est le point de rencontre des trois lignes de coexistence de phases (liquide-gaz, liquide-solide et solide-liquide). C'est le seul point où les trois phases peuvent coexister. Les coordonnées du point triple s'obtiennent comme la solution (unique) des équations $\mu_{\text{solide}}(T_3, p_3) = \mu_{\text{liquide}}(T_3, p_3)$ et $\mu_{\text{solide}}(T_3, p_3) = \mu_{\text{gaz}}(T_3, p_3)$. (Deux équations pour deux inconnues.)
- Un autre point remarquable est le *point critique* (T_c, p_c) où s'arrête la ligne de coexistence (liquide-gaz) : à droite du point critique, il n'y a qu'une seule phase. On parle alors de fluide (ou de gaz) *supercritique*.
- À titre d'exemple, pour l'eau, $T_3 = 0,01^\circ\text{C}$, $p_3 = 611,2 \text{ Pa}$, $T_c = 374,15^\circ\text{C}$ et $p_c = 22,12 \text{ MPa}$. Pour le dioxygène, $T_3 = -218,8^\circ\text{C}$, $p_3 = 146 \text{ Pa}$, $T_c = -118,67^\circ\text{C}$ et $p_c = 5,04 \text{ MPa}$. En particulier, le dioxygène à température ambiante est supercritique ($T > T_c$) et ne peut pas être liquéfié simplement en augmentant la pression.

Vidéo 3

Pour prendre un exemple typique simple, le diagramme de phase du dioxyde de carbone (CO_2) est représenté figure 7.1.

Dans un diagramme de phase, les lignes de coexistence solide/gaz et liquide/gaz ont toujours une pente positive. La ligne solide/liquide a habituellement une pente très importante positive (la ligne est presque verticale, mais penche légèrement à droite). Il existe cependant un nombre limité d'exceptions, pour lesquelles la ligne solide/liquide a une pente négative (la ligne penche légèrement à gauche) : l'eau (H_2O) dont le diagramme est représenté figure 7.2, le silicium (Si), le gallium (Ga), le bismuth (Bi), l'antimoine (Sb), le germanium (Ge) et le plutonium (Pt).

Remarquez, sur le diagramme de phase de l'eau, figure 7.2, le grand nombre de phases solides différentes à haute pression.

Pour finir, le diagramme de phase de l'hélium-4 est représenté dans la figure 7.3. avec sa phase superfluide. Vous noterez que l'hélium a ceci de remarquable que sous une pression de 1 atm, il reste liquide, aussi basse que soit la température ! Il faut appliquer une pression de 25 atm pour qu'il passe dans une phase solide.

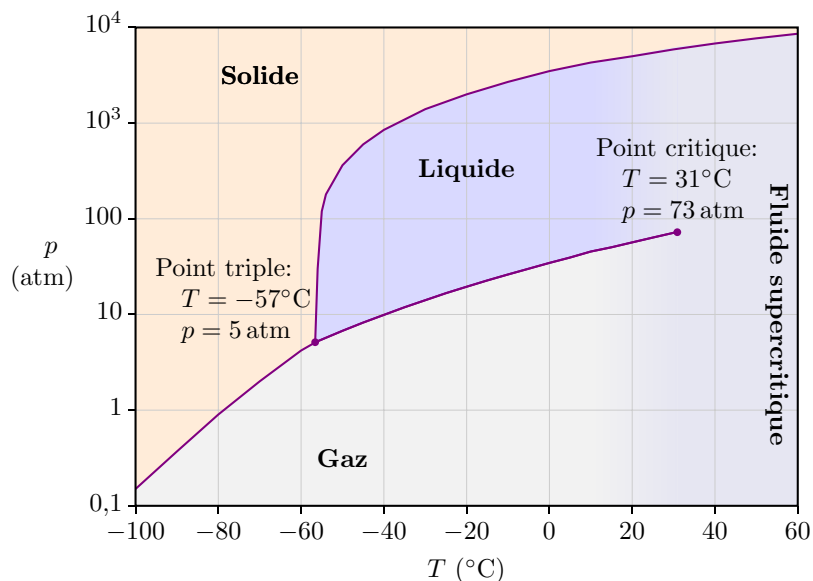


FIGURE 7.1 – Diagramme de phase du CO_2 . Notez l'échelle logarithmique de la pression qui permet de porter sur une même figure des pressions très différentes.

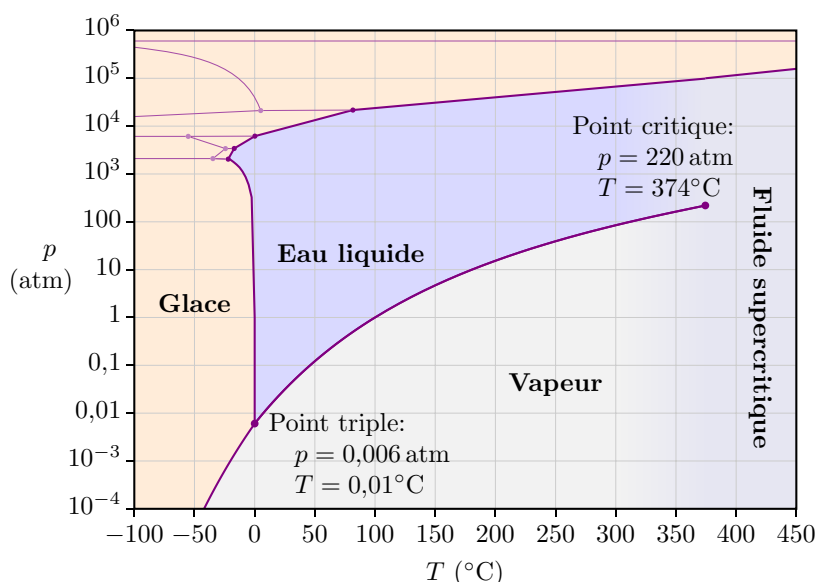


FIGURE 7.2 – Diagramme de phase de l'eau, avec une échelle logarithmique pour la pression. Il y a plusieurs phases solides différentes dans la région en orange.

7.3 Diagrammes isothermes

À température T fixée, on veut étudier la pression en fonction du volume. Afin de ne considérer que des quantités intensives, on trace la pression p en fonction du volume molaire $v = V/n$. (On aurait également pu tracer p en fonction du volume massique $v_m = V/m$.) Une représentation de ce type s'appelle *diagramme de Clapeyron*. La figure 7.4 montre des courbes isothermes pour trois températures différentes. Chacune de ces courbes correspondrait à une ligne verticale ($T = \text{constante}$) dans le diagramme de phase (T, p) de l'encadré 7.2. On

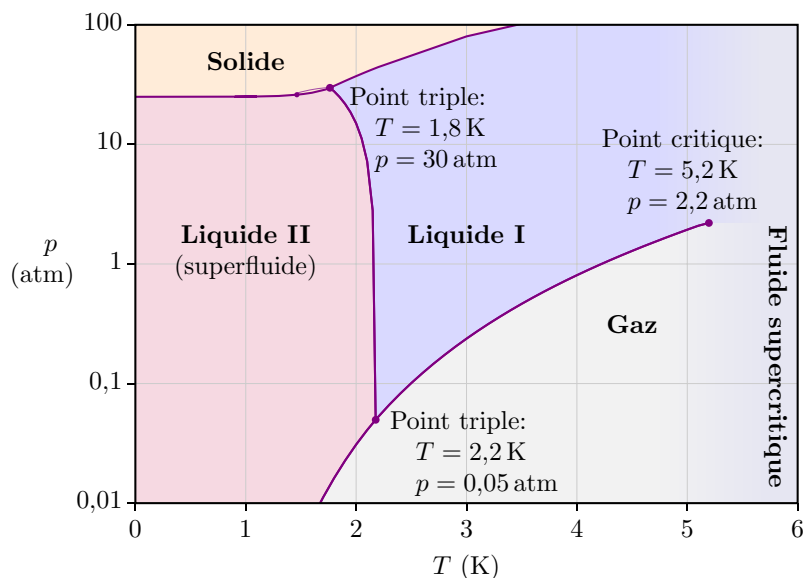


FIGURE 7.3 – Diagramme de phase de l’hélium 4, avec une échelle logarithmique pour la pression. À basse température, l’hélium est dans la phase *superfluide*.

remarque les points suivants :

- À haute température $T = T_1 > T_C$, le corps se comporte comme un gaz parfait : $p \approx RT/v$. La courbe est une branche d’hyperbole.
- À la température critique $T = T_C$, il n’y a pas de plateau mais la pente de la courbe s’annule à la pression p_C . C’est le point critique ; la distinction entre les phases gaz et liquide est sur le point d’apparaître.
- À basse température $T = T_2 < T_C$, la courbe $p(v)$ a un *plateau de pression* (c’est-à-dire que la pression devient indépendante du volume molaire v). La valeur de p sur ce plateau est $p_s(T_2)$, la pression de vapeur saturante à la température considérée. Il y a alors coexistence entre gaz et liquide. À droite du plateau (quand le volume est grand) le système est gazeux. À gauche du plateau (quand le volume est petit) le système est liquide.

Les courbes de la figure 7.4 ont été obtenues pour un gaz de van der Waals, voir encadré 1.10. Cependant, l’équation d’état de van der Waals ne permet pas directement d’obtenir une isotherme avec un plateau, comme pour la température T_2 . La construction précise de cette figure est expliquée dans une vidéo.

Imaginons un système qui suit de droite à gauche l’isotherme $T_2 < T_C$ de la figure 7.4. Initialement (à droite) le système a un grand volume molaire v et se trouve sous forme gazeuse. La pression augmente doucement alors que le volume molaire diminue. Quand le système atteint l’extrémité droite du plateau (le point M_G), la première goutte de liquide apparaît. À partir de ce point, et tant que le système suit le plateau, la pression n’évolue plus quand on diminue le volume ; par contre, de plus en plus de gaz se liquéfie. À l’extrémité gauche du plateau (au point M_L), la dernière bulle de gaz disparaît. À partir de ce point, la pression augmente à nouveau quand on diminue le volume. En fait, comme le système est entièrement liquide et donc peu compressible, la pression augmente très vite avec le volume (la pente est importante).

Vidéo 4

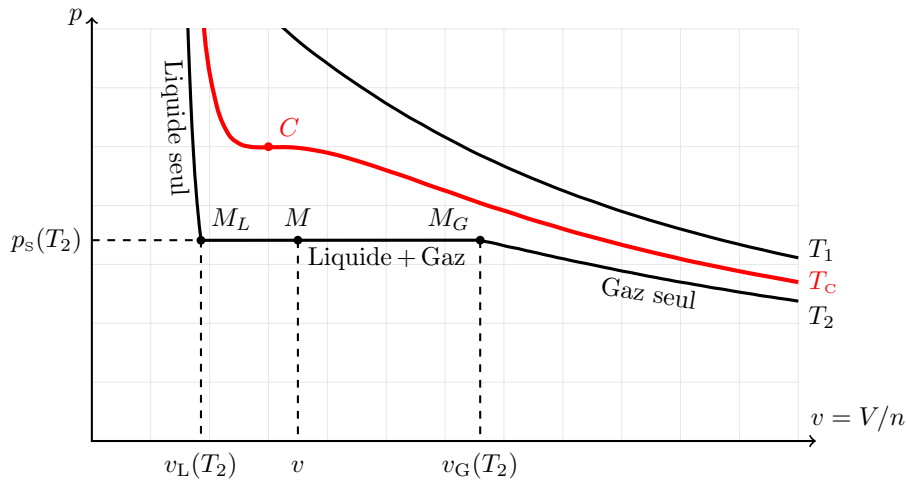


FIGURE 7.4 – Trois isothermes dans un diagramme (v, p) . Le plateau de pression indique la coexistence des phases liquide (L) et gazeuse (G).

Sur le plateau, comme il y a coexistence des phases liquide et gazeuse, la pression est la pression de vapeur saturante $p_s(T_2)$ à la température T_2 considérée, voir encadré 7.1. Sous ces conditions de température et de pression, les volumes molaires du gaz et du liquide sont respectivement v_G et v_L , les abscisses des points M_G et M_L .

Considérons un système dont l'état est représenté par un point M de ce plateau. On cherche à déterminer la fraction molaire $x_G = (\text{nombre de moles de gaz}) / (\text{nombre total de moles})$ du gaz. (La fraction molaire du liquide est bien sûr $x_L = 1 - x_G$.) En posant n la quantité de matière dans le système, le volume occupé par le gaz est $nx_G v_G$, et le volume occupé par le liquide est $n(1 - x_G)v_L$. Le volume total s'écrit donc

$$V = nx_G v_G + n(1 - x_G)v_L = nv,$$

avec v l'abscisse du point M . On en déduit que

$$x_G = \frac{v - v_L}{v_G - v_L} = \frac{(\text{distance entre } M_L \text{ et } M)}{(\text{distance entre } M_L \text{ et } M_G)}. \quad (7.4)$$

C'est la *règle des moments*, qui permet de déterminer la fraction en vapeur en lisant sur le diagramme 7.4 les longueurs $M_L M$ et $M_L M_G$. En faisant varier la température, on peut dessiner dans le plan (v, p) les différentes régions correspondant aux différents états du système : liquide, gazeux, ou coexistence des phases liquide et gazeuse ; voir la figure 7.5. (On y a aussi tracé les isothermes de la figure 7.4.) Plus la température est basse, plus la phase de coexistence est large. Au sommet de cette courbe en cloche se trouve le point critique (v_c, p_c) , à la température T_c . Au dessus de l'isotherme critique, les différences entre liquide et gaz disparaissent et le fluide est dit supercritique. La courbe à gauche de C s'appelle la courbe d'ébullition, celle de droite la courbe de rosée.

Jusqu'ici, cette étude ne considérait que les phases fluides, mais en abaissant la température, ou en augmentant la pression, la phase solide doit apparaître. Les régions des différentes phases ressemblent alors à celles indiquées sur la figure 7.6. Saurez-vous y trouver le point triple ? (Indice : le point triple n'est pas un simple point sur le diagramme (v, p) , mais correspond à une ligne.)

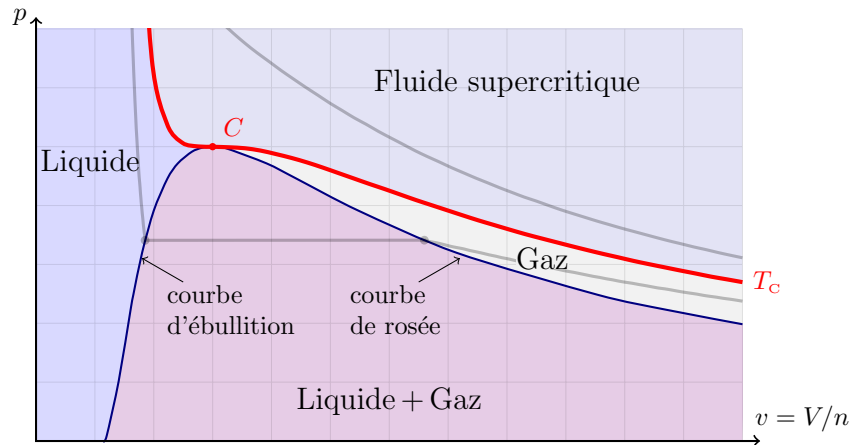


FIGURE 7.5 – Dans le diagramme (v, p) , les régions correspondant aux différents états du système.

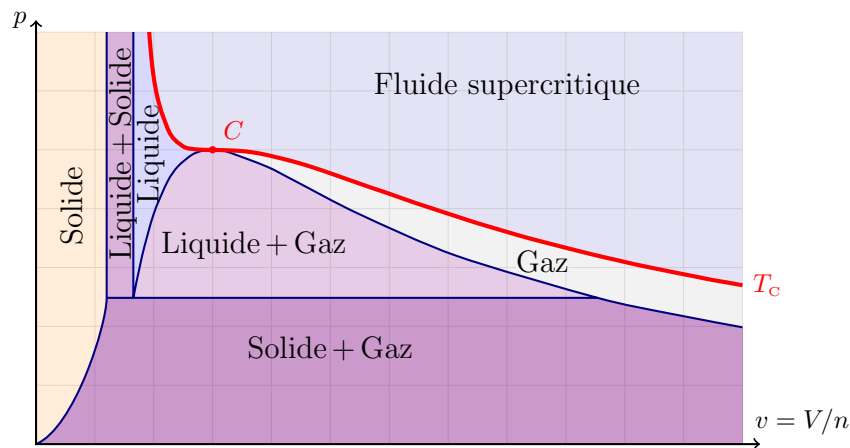


FIGURE 7.6 – Régions de coexistence des phases solide, liquide et gaz dans un diagramme volume-pression.

7.4 Enthalpie de changement d'état

Les changements de phases entre une phase α et une phase β à p ou T fixée se font en fait à p et T fixées parce que, pendant toute la transformation, les phases α et β coexistent et la pression doit être égale à la pression de coexistence : $p = p_{\alpha\beta}(T)$.

Considérons la transformation réversible, à p et T fixées, d'un état A avec toute la matière dans la phase α vers un état B avec toute la matière dans la phase β . On veut calculer la chaleur Q reçue par le système. La transformation est isobare, donc $Q = \Delta H$, voir (4.28). Mais la transformation est aussi réversible et isotherme, donc $Q = T\Delta S$, voir (3.7). On a donc $\Delta H = T\Delta S$ ou, en notant les grandeurs molaires à l'aide de minuscules ($h = H/n$ est par exemple l'enthalpie molaire, $s = S/n$ est l'entropie molaire, etc.),

$$\Delta h = T\Delta s.$$

Cette variation d'enthalpie s'appelle l'enthalpie molaire de changement d'état.

Encadré 7.3 : Enthalpie de changement d'état

On définit l'*enthalpie de changement d'état*, ou *chaleur latente* comme la chaleur à fournir pour passer le système entre deux phases. On parlera donc de

- l'enthalpie de vaporisation (chaleur à fournir pour passer de liquide à gaz),
- l'enthalpie de fusion (chaleur à fournir pour passer de solide à liquide),
- l'enthalpie de sublimation (chaleur à fournir pour passer de solide à gaz).

Ces trois enthalpies sont positives. Si l'on pose $l_{\alpha\beta}$ l'enthalpie molaire de changement d'état pour passer de la phase α à la phase β , on a

$$l_{\alpha\beta} = h_{\beta} - h_{\alpha} = T(s_{\beta} - s_{\alpha}). \quad (7.5)$$

L'enthalpie molaire $l_{\alpha\beta}$ à la température T est reliée à la pression de coexistence $p_{\alpha\beta}(T)$ entre ces deux phases par la *formule de Clapeyron*, démontrée dans la suite :

$$l_{\alpha\beta} = T(v_{\beta} - v_{\alpha}) \frac{dp_{\alpha\beta}}{dT}, \quad (7.6)$$

où v_{α} et v_{β} sont les volumes molaires des phases α et β .

Remarques :

- $\Delta H = T\Delta S$ peut aussi s'écrire (puisque T est constant) $\Delta G = 0$ et, puisque $G = \mu n$, on retrouve $\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}$, voir encadré 7.1.
- Pour les transformations gaz→liquide, gaz→solide ou liquide→solide, la chaleur à fournir est négative et égale à l'opposé de, respectivement, l'enthalpie de vaporisation, de fusion ou de sublimation.
- Une exemple de valeur numérique est la chaleur latente de vaporisation de l'eau à 1 bar. Pour la chaleur latente molaire on a $l_{\text{vap}} = 40,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En se rappelant que la masse molaire de l'eau est $M_{\text{eau}} = 18 \text{ g/mol}$, on obtient la chaleur latente massique de vaporisation $L_{\text{vap}} = l_{\text{vap}}/M_{\text{eau}} = 2,26 \cdot 10^3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Il faut donc fournir plusieurs millions de Joules pour évaporer un litre d'eau!
- Une conséquence de la formule de Clapeyron est que si $l_{\alpha\beta} > 0$, alors $v_{\beta} - v_{\alpha}$ et $\frac{dp_{\alpha\beta}}{dT}$ ont le même signe. Pour la plupart des corps purs, on a $v_{\text{solide}} < v_{\text{liquide}} < v_{\text{gaz}}$ et, comme l_{fusion} , $l_{\text{vaporisation}}$ et $l_{\text{sublimation}}$ sont positives, on en déduit que les pentes des lignes de coexistence du diagramme de phase sont positives, voir encadré 7.2. Cependant, pour l'eau, on a $v_{\text{glace}} > v_{\text{eau liquide}}$ ce qui implique que la ligne de coexistence solide-liquide du diagramme de phase de l'eau a une pente négative.
- On peut également estimer $\frac{dp_{\text{fusion}}}{dT}$ pour l'eau près de 0°C à l'aide de (7.6), de la masse volumique de la glace $M_{\text{glace}} = 0,92 \text{ g cm}^{-3}$ et de la chaleur latente de fusion $L_{\text{fusion}} = 334 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Le résultat est $\frac{dp_{\text{fusion}}}{dT} \approx -1,4 \cdot 10^7 \text{ Pa}\cdot\text{K}^{-1}$, ce qui veut dire qu'il faut augmenter la pression de 140 bar pour que la température de fusion baisse de 1°C . Saurez-vous refaire le calcul?

Pour prouver la formule de Clapeyron (7.6), on part de l'égalité des potentiels chimiques des deux phases le long de la ligne de coexistence $p = p_{\alpha\beta}(T)$:

$$\mu_{\alpha}(T, p_{\alpha\beta}(T)) = \mu_{\beta}(T, p_{\alpha\beta}(T)).$$

Dérivons cette équation par rapport à T :

$$\left. \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{\partial \mu_\alpha}{\partial p} \right|_T \times \frac{dp_{\alpha\beta}}{dT} = \left. \frac{\partial \mu_\beta}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{\partial \mu_\beta}{\partial p} \right|_T \times \frac{dp_{\alpha\beta}}{dT},$$

et utilisons la relation de Gibbs-Duhem (4.19) qui donne les dérivées partielles du potentiel chimique par rapport à la pression et la température : $(\partial\mu/\partial T)_p = -s$ et $(\partial\mu/\partial p)_T = v$. Nous trouvons $-s_\alpha + v_\alpha \frac{dp_{\alpha\beta}}{dT} = -s_\beta + v_\beta \frac{dp_{\alpha\beta}}{dT}$, soit

$$s_\beta - s_\alpha = (v_\beta - v_\alpha) \frac{dp_{\alpha\beta}}{dT}.$$

En utilisant (7.5), on obtient la formule de Clapeyron (7.6).

Comme expliqué dans une vidéo, on peut essayer, à partir de la relation de Clapeyron et en faisant quelques hypothèses, de calculer la ligne $p_s(T)$ de coexistence liquide/gaz.

Vidéo 6

Chapitre 8

Mélanges binaires

Nous considérons dans ce chapitre des mélanges de *deux* constituants, d'abord dans une seule phase, puis dans des phases différentes. Des exemples classiques sont l'eau (H₂O) et le sel (Na Cl) (la *saumure*), l'eau et le sucre, l'eau et l'alcool (éthanol) dans les phases liquides, mais aussi dans les phases liquide et gaz.

8.1 La règle des phases

Considérons un mélange avec c constituants indicés par la lettre $i \in \{1, \dots, c\}$. (Dans la suite, on regardera des mélanges binaires et c vaudra deux.) On se pose la question : à quelle condition le système peut-il se trouver à l'équilibre thermodynamique sous ϕ phases ? On indice les phases par α ou $\beta \in \{1, \dots, \phi\}$, et on note :

$$\begin{aligned} n_i^\alpha &= (\text{nombre de moles du constituant } i \text{ dans la phase } \alpha), \\ n^\alpha &= \sum_i n_i^\alpha = (\text{nombre total de moles dans la phase } \alpha), \\ x_i^\alpha &= \frac{n_i^\alpha}{n^\alpha} = (\text{la fraction molaire du composant } i \text{ dans la phase } \alpha). \end{aligned} \tag{8.1}$$

La fraction molaire x_i^α vérifie bien sûr

$$0 \leq x_i^\alpha \leq 1, \quad \sum_i x_i^\alpha = 1. \tag{8.2}$$

On se donne comme paramètres extensifs les ϕ valeurs n^α ; les paramètres intensifs du problème sont donc p, T , et tous les x_i^α . En prenant en compte la condition (8.2), pour chaque phase α , il y a $c - 1$ valeurs indépendantes de x_i^α . Le nombre de paramètres intensifs est donc égal à $2 + \phi(c - 1)$.

Pour être à l'équilibre thermodynamique, on doit de plus avoir, pour *chaque constituant* i , égalité des potentiels chimiques dans les différentes phases : $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$. Cela fait $\phi - 1$ égalités pour chacun des c constituants, soit $c(\phi - 1)$ équations au total. On en déduit que le nombre v de variables intensives indépendantes, appelé *variance*, vaut $v = 2 + \phi(c - 1) - c(\phi - 1)$, d'où

Encadré 8.1 : Règle des phases, ou règle de Gibbs

La variance v d'un système thermodynamique de c constituants sous ϕ phases est le nombre de paramètres intensifs indépendants. Elle est donnée par

$$v = 2 + c - \phi. \quad (8.3)$$

Exemples :

- *Cas du corps pur* : $c = 1$. On trouve $v = 3 - \phi$.
 - Si $\phi = 1$ (le système est sous une seule phase), alors on a $v = 2$ variables intensives : la pression p et la température T .
 - Si $\phi = 2$ (le système est en équilibre sous deux phases), alors il n'y a que $v = 1$ variable intensive libre, par exemple T . Pour chaque T fixé, il n'existe (au plus!) qu'une seule pression pour laquelle l'équilibre entre les deux phases est possible ; c'est la pression de coexistence des deux phases, voir encadré 7.1.
 - Si $\phi = 3$, alors $v = 0$: il n'y a aucune variable intensive libre. La pression et la température sont fixées ; c'est le point triple.
- *Cas du mélange binaire* : $c = 2$. On trouve $v = 4 - \phi$.
 - Si $\phi = 1$, alors $v = 3$. On peut choisir indépendamment les valeurs de p , T et x_1 (ou $x_2 = 1 - x_1$). À T fixé, l'état du système peut être représenté dans un diagramme p en fonction de x_1 .
 - Si $\phi = 2$, alors $v = 2$. Les deux variables intensives libres sont par exemple la température T et x_1^α (fraction molaire du composé 1 dans la phase α) ; la pression p et x_1^β (fraction molaire dans l'autre phase $\beta \neq \alpha$) sont fixées. Un autre choix possible est d'imposer les valeurs de T et de p ; dans ce cas là, les fractions molaires dans les deux phases α et β sont fixées : $x_1^\alpha(p, T)$ et $x_1^\beta(p, T)$. Nous reviendrons en détail sur ce cas.
 - Si $\phi = 3$, alors $v = 1$. Pour chaque T donné, il n'y a qu'une valeur possible de la pression est des trois fractions x_1^α , x_1^β et x_1^γ de l'espèce 1 dans les trois phases α , β et γ . Dans le plan (p, T) , on a une ligne de point triple.
 - Si $\phi = 4$, alors $v = 0$. Il n'y a qu'une seule valeur possible de p , T et des $\{x_1^\alpha\}$.

8.2 Mélanges binaires sous une seule phase

Dans cette section, on a $\phi = 1$ et $c = 2$. La variance vaut $v = 3$.

8.2.1 Mélange de deux gaz parfaits, mélange idéal

Imaginons un système homogène dans un volume V à la température T , constitué de deux espèces 1 et 2 (nombres de moles n_1 et n_2) en phase gazeuse. Les gaz sont considérés comme parfaits, c'est à dire qu'on néglige les interactions entre particules de type 1, entre particules de type 2 et entre les particules de type 1 et 2. C'est un *mélange idéal de gaz parfaits*. L'énergie interne de l'ensemble est la somme des énergies internes qu'auraient chacun des gaz s'ils étaient tout seuls dans le volume V à la température T . Il en est de même pour

l'entropie, et donc pour l'énergie libre :

$$\begin{aligned} U(T, V, n_1, n_2) &= U_1(T, V, n_1) + U_2(T, V, n_2), \\ S(T, V, n_1, n_2) &= S_1(T, V, n_1) + S_2(T, V, n_2), \\ F(T, V, n_1, n_2) &= F_1(T, V, n_1) + F_2(T, V, n_2). \end{aligned} \quad (8.4)$$

(Remarques : U , U_1 et U_2 ne dépendent pas de V , bien sûr ! U et S et F sont additifs parce que les deux gaz parfaits n'interagissent pas : tout se passe comme si les particules des espèces 1 et 2 étaient dans des volumes différents.)

En dérivant (8.4) par rapport à V , l'identité thermodynamique adaptée à F donne

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, n_1, n_2} = - \left. \frac{\partial F_1}{\partial V} \right|_{T, n_1} - \left. \frac{\partial F_2}{\partial V} \right|_{T, n_2}.$$

Nous reconnaissons $p_1 = - \left. \frac{\partial F_1}{\partial V} \right|_{T, n_1}$ est la pression qu'auraient les n_1 moles de 1 dans un volume V à la température T . Elle est appelée *pression partielle du composant 1*.

Encadré 8.2 : Pressions partielles

Dans un mélange de gaz, on appelle *pression partielle du gaz i* la pression p_i qu'aurait le système si le gaz i était tout seul dans le même volume à la même température.

Pour un mélange de deux gaz *parfaits*, on a les *lois de Dalton* :

$$p = p_1 + p_2 \quad (\text{pour un gaz parfait}).$$

En écrivant $pV = nRT = (n_1 + n_2)RT$ et $p_i V = n_i RT$, on obtient aisément

$$p_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2} p = x_i p \quad (\text{pour un gaz parfait}), \quad (8.5)$$

où l'on rappelle que x_i est la fraction molaire de l'espèce i .

Remarque : ces résultats se généralisent de manière évidente à un mélange d'un nombre quelconque de gaz parfaits.

On dérive maintenant (8.4) par rapport à n_1 ; l'identité thermodynamique donne le potentiel chimique de l'espèce 1 dans le mélange

$$\mu_1 = \left. \frac{\partial F}{\partial n_1} \right|_{V, T, n_2} = \left. \frac{\partial F_1}{\partial n_1} \right|_{V, T} \quad (8.6)$$

On reconnaît dans le membre de droite le potentiel chimique qu'aurait l'espèce 1 si ses n_1 moles de gaz étaient seules dans le volume V à la température T , la pression étant alors, par définition, égale à la pression partielle $p_1 = x_1 p$. On écrit donc

$$\mu_1(T, p, x_1) = \mu_1^0(T, p_1) = \mu_1^0(T, x_1 p), \quad (8.7)$$

avec μ_1^0 le potentiel chimique d'un gaz parfait constitué de l'espèce 1 seule.

Pour aller plus loin, nous avons besoin d'en savoir plus sur le potentiel chimique μ^0 d'un gaz parfait constitué d'une seule espèce. La relation de Gibbs-Duhem (4.19) donne

$\partial\mu^0/\partial p|_T = V/n = RT/p$ pour un gaz parfait. En intégrant par rapport à p en gardant T fixé, nous trouvons

$$\mu^0(T, p) = RT \ln(p) + f(T), \quad (\text{pour un gaz parfait}) \quad (8.8)$$

où la constante d'intégration $f(T)$ est indépendante de p , mais dépend de T et de la nature du gaz. Cette expression permet d'obtenir $\mu^0(T, x_1 p) = \mu^0(T, p) + RT \ln(x_1)$ et, finalement :

Vidéo 2

Encadré 8.3 : Mélange idéal

- Pour un mélange idéal de plusieurs **gaz parfaits**, le potentiel chimique de l'espèce i est donné par

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^0(T, p) + RT \ln(x_i), \quad (8.9)$$

où μ_i^0 est le potentiel chimique de l'espèce i seule et x_i est sa fraction molaire.

- Pour un mélange de plusieurs **corps quelconques**, on dit qu'on a un *mélange idéal* si le potentiel chimique de chaque espèce vérifie une équation de la forme (8.9). C'est la règle de Lewis et Randall.

Remarque :

- Pour un mélange idéal de liquides, par exemple, le $\mu_i^0(T, p)$ dans (8.9) est bien sûr le potentiel chimique du liquide n° i , pas le potentiel chimique d'un gaz parfait.
- Dans un mélange de gaz réels, si les interactions sont négligeables, on pourra bien sûr souvent considérer que le mélange est idéal (limite des gaz parfaits). Plus surprenant, beaucoup de mélanges de liquides dont les molécules ont des tailles et structures similaires sont bien décrits par l'équation du mélange idéal.
- Exercice : à partir de (8.9), montrer que si on mélange (à p et T fixés) un volume V_1 de l'espèce 1 pure et un volume V_2 de l'espèce 2 pure et que le mélange est idéal, alors le volume total est $V_1 + V_2$.
- Si on mélange 1 ℓ d'eau et 1 ℓ d'éthanol, le mélange fait 1,92 ℓ . Ce mélange n'est donc pas idéal.

8.2.2 Mélange dilué

Dans un mélange binaire sous une seule phase, on suppose maintenant que l'un des deux composés est en minorité ; par exemple $n_2 \ll n_1$, et donc $x_1 \simeq 1$ et $x_2 \ll 1$. Dans ce cas, 1 est le *solvant* et 2 le *soluté*. Un calcul très général (détaillé à la fin de cette section) permet d'obtenir dans cette limite diluée :

Encadré 8.4 : Mélange dilué

Dans un mélange dilué, le potentiel chimique du solvant est

$$\mu_1(T, p, x_2) \approx \mu_1^0(T, p) - RTx_2 \quad \text{quand } x_2 \rightarrow 0, \quad (8.10)$$

où la fonction $\mu_1^0(T, p)$ est le potentiel chimique du solvant seul.

Le potentiel chimique du soluté vérifie

$$\mu_2(T, p, x_2) \approx \Psi(T, p) + RT \ln(x_2) \quad \text{quand } x_2 \rightarrow 0, \quad (8.11)$$

où la fonction $\Psi(T, p)$ n'est pas spécifiée.

Notons que, formellement, on aurait pu obtenir (8.10) en écrivant $RT \ln(x_1) = RT \ln(1 - x_2) \approx -RTx_2$ dans (8.9). Cependant, le résultat de cette section n'est pas restreint aux phases gazeuses ni aux mélanges idéaux. On l'applique souvent aux phases liquides, par exemple.

Application : pression osmotique

Le phénomène de pression osmotique apparaît par exemple en biologie, dans le fonctionnement des cellules. Il correspond à une différence de pression à l'équilibre thermodynamique entre deux « compartiments » contenant des solutés de concentrations différentes.

Imaginons deux compartiments A et B séparés par une paroi laissant passer le solvant 1, mais pas le soluté 2 (par exemple parce que le soluté 2 est fait de particules trop grosses pour passer à travers les trous de la membrane). Par exemple, A pourra être l'intérieur d'une cellule baignant dans un liquide physiologique B .

La paroi n'est pas mobile, il n'y a donc pas d'échange de volume entre les deux compartiments et l'équilibre thermodynamique n'impose pas l'égalité des pressions : *a priori*, $p_A \neq p_B$. La paroi permet les échanges de chaleur et donc l'ensemble est à la même température T . Il y a échange de particules de solvant 1 entre A et B , et donc égalité des potentiels chimiques de l'espèce 1 à l'équilibre : $\mu_1(T, p_A, x_2^A) = \mu_1(T, p_B, x_2^B)$, avec x_2^A et x_2^B les fractions molaires du soluté 2 dans les deux compartiments. En supposant les deux systèmes dilués, (8.10) donne

$$\mu_1^0(T, p_A) - RT x_2^A = \mu_1^0(T, p_B) - RT x_2^B. \tag{8.12}$$

On peut relier les deux potentiels chimiques en utilisant le fait que dans un liquide ordinaire, le volume molaire v dépend peu de la pression (c'est l'incompressibilité). On part de la relation de Gibbs-Duhem (4.19) : $\partial\mu_1^0/\partial p|_T = v$. En intégrant cette relation entre p_A et p_B en supposant v constant, on obtient

$$\mu_1^0(T, p_B) - \mu_1^0(T, p_A) = (p_B - p_A)v. \tag{8.13}$$

Dans (8.12), ceci permet d'obtenir :

Encadré 8.5 : Pression osmotique

On considère deux compartiments A et B séparés par une paroi perméable pour le solvant (liquide), mais ne laissant pas passer le soluté. Alors, à l'équilibre thermodynamique, on a dans la limite des systèmes dilués,

$$p_B - p_A = \frac{RT}{v} (x_2^B - x_2^A). \tag{8.14}$$

La pression est donc plus importante dans le compartiment le plus concentré. La différence de pression $p_B - p_A$ est appelée pression *osmotique*.

À titre d'exemple, considérons le compartiment A sans soluté $x_2^A = 0$ et le compartiment B avec $x_2^B = 10^{-3}$. Le solvant est de l'eau à 300 K. Le volume molaire de l'eau est $v_{\text{eau}} = [\text{masse molaire de l'eau}]/[\text{masse volumique de l'eau}] = 18 \cdot 10^{-3}/10^3 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$. On trouve alors une pression osmotique de 1,4 bar, ce qui est loin d'être négligeable. Si la membrane de A n'est pas très solide, il y a risque de rupture.

Application : Déplacement de la température de transition à pression fixée

À pression p fixée, supposons que nous cherchions la température d'équilibre liquide/vapeur T^* d'un mélange dilué. On appelle T_0 la température d'équilibre liquide/vapeur du solvant pur à la pression p ; c'est-à-dire que $p = p_{LG}(T_0)$, voir encadré 7.1. Le soluté 2 est en phase gazeuse avec une fraction molaire x_2^G et en phase liquide avec une fraction molaire x_2^L , et on suppose (mélange dilué) que $x_2^G \ll 1$ et $x_2^L \ll 1$.

Par définition de T^* , les potentiels chimiques pour le solvant 1 dans les phases liquide et gazeuse sont égaux à cette température :

$$\mu_1^L(T^*, p, x_2^L) = \mu_1^G(T^*, p, x_2^G).$$

Utilisons maintenant (8.10) :

$$\mu_1^{L,0}(T^*, p) - RT^* x_2^L = \mu_1^{G,0}(T^*, p) - RT^* x_2^G,$$

et développons les potentiels chimiques du solvant pur autour de la température T_0 , dans un calcul similaire à celui de la pression osmotique. En utilisant, pour chaque phase, une relation de Gibbs-Duhem (4.19), nous obtenons pour $\alpha \in \{L, G\}$:

$$\mu_1^{\alpha,0}(T^*, p) \approx \mu_1^{\alpha,0}(T_0, p) + \left. \frac{\partial \mu_1^{\alpha,0}}{\partial T} \right|_p (T^* - T_0) = \mu_1^{\alpha,0}(T_0, p) - s_1^\alpha(T_0, p)(T^* - T_0),$$

où $s_1^\alpha(T_0, p)$ est l'entropie molaire du solvant pur dans la phase α . Puis, en utilisant que $\mu_1^{L,0}(T_0, p) = \mu_1^{G,0}(T_0, p)$ (parce qu'on a supposé que T_0 était la température d'équilibre liquide/gaz du solvant pur à la pression p) et que $s_1^G(T_0, p) - s_1^L(T_0, p) = l_{\text{vap}}/T_0$, avec l_{vap} l'enthalpie molaire (la chaleur latente molaire) de vaporisation, voir l'encadré 7.3, on trouve

$$T^* - T_0 = \frac{RT_0^2 (x_2^L - x_2^G)}{l_{\text{vap}}}. \quad (8.15)$$

Si $x_2^G \ll x_2^L$, nous trouvons que la température d'équilibre liquide/vapeur à pression donnée augmente. En particulier, la température d'ébullition (voir section 8.4.2 plus bas) augmente elle aussi. C'est la *loi de Raoult de l'ébullioscopie*.

Nous pouvons reprendre le même type de raisonnement pour la *fusion* du solvant (transition de phase entre un solide et un liquide). Si on suppose que $x_2^S \ll x_2^L$, la température de fusion *diminue* selon la *loi de Raoult de la cryoscopie* :

$$T^* - T_0 = -\frac{RT_0^2 x_2^L}{l_{\text{fusion}}}. \quad (8.16)$$

Prenons l'exemple de l'eau à pression atmosphérique. Si on ajoute 16 g de sel (NaCl) dans 1 l d'eau, on trouve que la fraction molaire de soluté dans le liquide est $x_2^L = 10^{-2}$ (un pour cent de soluté). Pour l'abaissement de la température de congélation, nous trouvons 1°C. Pour l'augmentation de la température de vaporisation, nous trouvons 0,3°C.

Complément : dérivation de (8.10) et (8.11)

Dans ce complément optionnel, on décrit un modèle permettant de comprendre la limite du mélange dilué de l'encadré 8.4.

On suppose que l'on a n_1 moles de solvant et n_2 moles de soluté dans un volume V à la température T . Si on négligeait entièrement les interactions entre les espèces 1 et 2, l'énergie libre serait donnée, comme dans (8.4) par

$$F(T, V, n_1, n_2) = F_1(T, V, n_1) + F_2(T, V, n_2) \quad (\text{sans interaction}),$$

avec F_1 et F_2 les énergies libres des deux composés seuls. Ici, on suppose que n_2 est suffisamment petit pour que l'espèce 2 seule puisse être considérée comme un gaz parfait : le F_2 dans l'équation ci-dessus est donc celui du gaz parfait. Il faut maintenant prendre en compte les interactions entre les particules de l'espèce 1 et les particules de l'espèce 2. Les particules de l'espèce 2 sont isolées, chacune d'entre elles interagit avec les particules de l'espèce 1 qui l'entourent, loin de toutes les autres particules de l'espèce 2. Cela signifie que le terme d'interaction doit être proportionnel au nombre de particules de l'espèce 2, et donc proportionnel à n_2 . On écrit donc, en utilisant la propriété d'extensivité pour simplifier la dépendance en n_1 et en V ,

$$F(T, V, n_1, n_2) = F_1(T, V, n_1) + F_{\text{gaz parfait}}(T, V, n_2) + n_2 f_{\text{int}}\left(\frac{n_1}{V}, T\right) \quad (\text{avec interaction}), \quad (8.17)$$

où f_{int} est une fonction non spécifiée et où on a remplacé F_2 par l'énergie libre du gaz parfait. Dérivons cette équation par rapport à n_1 :

$$\mu_1(T, V, n_1, n_2) = \mu_1^0(T, V, n_1) + \frac{n_2}{V} f'_{\text{int}}\left(\frac{n_1}{V}, T\right). \quad (8.18)$$

Le membre de gauche est le potentiel chimique que l'on cherche à calculer. μ_1^0 est le potentiel chimique de l'espèce 1 seule dans le volume V . On a utilisé la notation un peu abusive f'_{int} pour désigner la dérivée de f_{int} par rapport à sa première variable.

On cherche à obtenir le potentiel chimique en fonction de la pression. On a

$$\mu_1(T, p, x_2) = \mu_1(T, V, n_1, n_2),$$

où p est la pression du *mélange* correspondant aux paramètres T, V, n_1, n_2 et où $x_2 = n_2/(n_1 + n_2) \approx n_2/n_1$ est la fraction molaire du soluté. De même, on écrit

$$\mu_1^0(T, p_1) = \mu_1^0(T, V, n_1),$$

où p_1 est la pression du *solvant seul* correspondant aux paramètres T, V, n_1 . Attention, p_1 est proche, mais pas tout à fait égale à p . En utilisant une relation de Gibbs-Duhem, on a comme dans (8.13)

$$\mu_1^0(T, p_1) \approx \mu_1^0(T, p) + (p_1 - p) \frac{V}{n_1},$$

où le volume molaire du solvant V/n_1 était noté v dans (8.13). En mettant les trois dernières équations dans (8.18), on trouve

$$\mu_1(T, p, x_2) \approx \mu_1^0(T, p) + (p_1 - p) \frac{V}{n_1} + \frac{n_2}{V} f'_{\text{int}}\left(\frac{n_1}{V}, T\right). \quad (8.19)$$

On cherche maintenant à estimer p_1 . Pour cela, il suffit d'utiliser $p = -\partial F/\partial V$; en dérivant (8.17) par rapport à V et en multipliant par -1, on obtient

$$p = p_1 + p_2 + \frac{n_1 n_2}{V^2} f'_{\text{int}}\left(\frac{n_1}{V}, T\right),$$

où p et p_1 ont déjà été définis et où p_2 est la pression qu'aurait le soluté seul dans le volume V . Cette relation entre les pressions permet de simplifier (8.19); on obtient

$$\mu_1(T, p, x_2) \approx \mu_1^0(T, p) - p_2 \frac{V}{n_1}.$$

Mais p_2 est la pression du soluté seul, c'est-à-dire la pression d'un gaz parfait : $p_2V = n_2RT$. En écrivant $n_2/n_1 \approx x_2$, on retrouve (8.10).

Passons maintenant au calcul de μ_2 . On dérive (8.17) par rapport à n_2 et on trouve

$$\mu_2(T, p, x_2) = \mu_{\text{gaz parfait}}(T, p_2) + f_{\text{int}}\left(\frac{n_1}{V}, T\right) = RT \ln(p_2) + f(T) + f_{\text{int}}\left(\frac{n_1}{V}, T\right), \quad (8.20)$$

où l'on a utilisé (8.8) pour exprimer le potentiel chimique du gaz parfait. Le volume du mélange est une fonction de p , T , n_1 et n_2 . En fait, comme $n_2 \ll n_1$, on a au premier ordre $V = V(p, T, n_1, n_2) \approx V(p, T, n_1, 0) = n_1v(p, T)$ par extensivité. On a alors $p_2 = n_2RT/V \approx n_2RT/[n_1v(p, T)] \approx x_2RT/v(p, T)$. En reportant ces expressions de p_2 et de V dans (8.20), on retrouve bien le résultat attendu (8.11) avec $\Psi(T, p) = f(T) + f_{\text{int}}\left(\frac{1}{v(p, T)}, T\right) + RT \ln[RT/v(p, T)]$.

8.3 Diagramme de phases d'un mélange binaire

Dans cette section, on considère un mélange binaire $c = 2$ subissant une transition : le nombre de phases passe de $\phi = 1$ à $\phi = 2$.

8.3.1 Diagramme isobare

On considère dans cette section un mélange binaire sous une ou deux phases

Lorsqu'il y a une seule phase, la règle des phases (voir encadré 8.1) nous apprend qu'il y a trois paramètres intensifs indépendants p , T et x_2 , fraction molaire de l'espèce 2 dans la phase que l'on considère. Cela signifie que, à p et T fixés, x_2 n'est pas fixé.

Lorsqu'il y a deux phases (par exemple liquide et vapeur), on peut toujours définir x_2 comme le rapport entre le nombre total de moles de l'espèce 2 et le nombre total de moles. Cependant, la règle des phases nous apprend qu'il n'y a que deux paramètres intensifs indépendants : si on fixe p et T , les fractions molaires l'espèce 2 dans les deux phases sont fixées : $x_2^L(p, T)$ et $x_2^G(p, T)$. Ces fractions sont en général différentes de x_2 .

Dans tous les cas, on représente l'état du système à p fixée, comme un point dans une certaine région du plan (x_2, T) . Quand il y a une seule phase, l'abscisse x_2 est bien la fraction molaire de l'espèce 2 dans l'unique phase. Quand il y a deux phases, l'abscisse x_2 ne représente plus la fraction molaire dans une phase donnée.

Un exemple typique du système à p fixé est montré sur la figure 8.1. Dans le plan (x_2, T) , les fractions molaires $x_2^L(p, T)$ et $x_2^G(p, T)$ que l'on vient définir lorsqu'il y a deux phases correspondent à deux courbes.

En fonction de la fraction molaire totale x_2 de l'espèce 2 et de la température, le système peut se trouver :

- dans la région I de haute température : il n'y a que la phase gazeuse et $x_2^G = x_2$;
- dans la région II de basse température : il n'y a que la phase liquide et $x_2^L = x_2$;
- dans la région intermédiaire, comprise entre les deux courbes. Il y a alors coexistence des deux phases.

Pour mieux comprendre ce qu'il se passe, imaginons que l'on parte d'un liquide avec une fraction molaire x_2 de l'espèce 2 (point A sur la figure 8.2) et que nous chauffions (à pression constante).

La température augmente, mais x_2 reste constant : sur la figure, l'état est décrit par un point qui monte verticalement jusqu'à ce qu'il touche la ligne de changement d'état où la première bulle de gaz apparaît (point B). x_2^G , la fraction molaire de l'espèce 2 dans la bulle

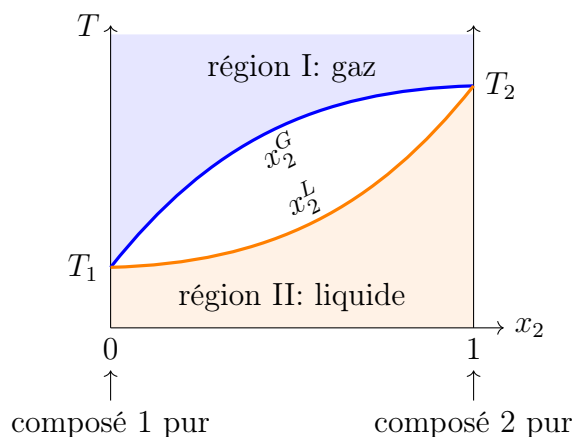


FIGURE 8.1 – Un diagramme de phase isobare d'un mélange binaire typique. Pour la pression considérée, T_1 est la température de coexistence liquide/gaz de l'espèce 1 seule et T_2 est la température de coexistence liquide/gaz de l'espèce 2 seule.

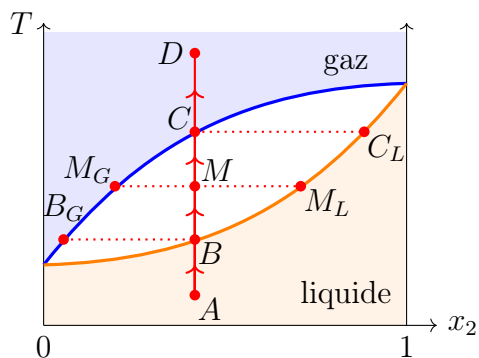


FIGURE 8.2 – Chauffage d'un mélange binaire liquide.

de gaz, s'obtient en traçant la droite d'ordonnée la température au point B qui intersecte la courbe $x_2^G(T)$ au point B_G . Puis, en augmentant la température, les valeurs des fractions molaires de l'espèce 2 dans le gaz et le liquide s'obtiennent de la même manière. Au point M , ce sont l'abscisse du point M_G , valant x_2^G , et celle du point M_L , valant x_2^L . Au point C reste la dernière goutte de liquide, dont la fraction molaire de l'espèce 2 x_2^L est l'abscisse du point C_L . À plus haute température, le système est totalement en phase gazeuse (point D). Remarque : contrairement à ce qui se passe pour un corps pur, la température du mélange binaire évolue pendant le changement de phase.

Pour un système de n moles dans la région de coexistence liquide/gaz, par exemple au point M de la figure 8.2, on peut facilement calculer le nombre n_L de moles dans la phase liquide. Il suffit d'écrire que le nombre total de moles de l'espèce 2 est d'une part donné par $x_2 n$ et d'autre part donné par $x_2^L n_L + x_2^G (n - n_L)$, où $n - n_L$ est bien sûr le nombre n_G de moles dans la phase gazeuse. On obtient la *règle des moments* :

Encadré 8.6 : Règle des moments

On considère un mélange binaire avec une fraction molaire x_2 de l'espèce 2 à l'équilibre sous deux phases (liquide et gaz). Alors la fraction molaire n_L/n de particules dans la phase liquide est donnée par

$$\frac{n^L}{n} = \frac{x_2 - x_2^G}{x_2^L - x_2^G} = \frac{\text{distance entre } M \text{ et } M_G}{\text{distance entre } M_L \text{ et } M_G}, \quad (8.21)$$

où les points M_L , M et M_G indiqués sur la figure 8.2 ont pour abscisses x_2^L , x_2 et x_2^G .

Application : la distillation

La figure 8.3 présente le diagramme de phase isobare à pression atmosphérique du mélange eau-éthanol. Supposons que nous ayons initialement du liquide avec une fraction molaire d'éthanol $x_{\text{éthanol}} = 0,2$ (point A_1 de la figure). On chauffe le mélange jusqu'au point L_1 ; la vapeur ainsi formée, ayant une fraction molaire d'éthanol $x_{\text{éthanol}}^G$ (abscisse du point G_1) supérieure à la valeur initiale, est évacuée, passe par un condenseur (qui la refroidit) où elle est transformée en liquide, mais avec la même fraction molaire $x_{\text{éthanol}}^G$ plus riche en éthanol que le liquide initial ! Ce nouveau mélange enrichi (point A_2) est de nouveau chauffé afin d'augmenter la proportion de l'éthanol, etc. Ce procédé permet d'avoir de l'alcool concentré (ou de l'eau de vie). Le mélange eau-éthanol présente néanmoins une particularité : le point *azéotrope*, voir la figure 8.3. En ce point, le mélange eau/éthanol bout à température fixe et à composition constante. Cela limite en pratique la distillation.

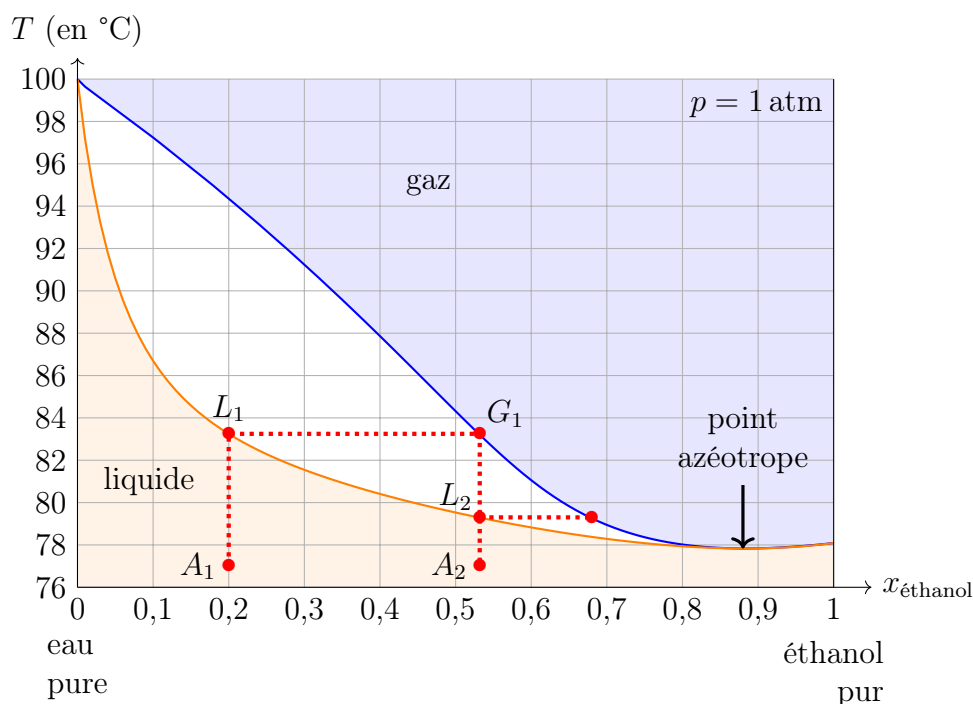


FIGURE 8.3 – Principe de la distillation.

8.4 Taux d'humidité, évaporation, ébullition

8.4.1 L'évaporation

L'évaporation est le processus par lequel un liquide se vaporise progressivement par sa surface libre. Si l'évaporation se produit en milieu atmosphérique, au moins la phase gazeuse est un mélange de corps purs. En conséquence, comme on va le voir, l'évaporation peut s'observer à une température nettement inférieure à celle du changement d'état du même corps pur à la même pression : sous pression atmosphérique, l'eau peut en effet s'évaporer à 20°C.

Étudions l'évaporation d'un corps donné (par exemple l'eau, ou l'alcool) en présence d'atmosphère, à la pression (totale) p_{atm} . La condition d'équilibre entre les phases liquide et gazeuse du corps étudié s'écrit toujours $\mu_G = \mu_L$, mais l'expression des potentiels chimiques dans les mélanges est complexe. Pour simplifier le problème, nous allons faire quelques hypothèses.

- La phase gazeuse est un mélange de gaz parfait, de sorte que d'après (8.7), le potentiel chimique du corps s'écrit

$$\mu_G(T, p_{\text{atm}}, x) = \mu_G^0(T, p_{\text{vapeur}}) = \mu_G^0(T, xp_{\text{atm}}), \quad (8.22)$$

où μ_G^0 est l'expression du potentiel chimique pour le corps pur gazeux et $p_{\text{vapeur}} = xp_{\text{atm}}$ sa pression partielle dans le mélange, x étant sa fraction molaire.

- On néglige la dissolution des gaz de l'atmosphère dans le liquide, qui est donc considéré comme pur. Puis, se plaçant loin du point critique, on néglige le volume molaire du liquide devant celui du gaz. Cette hypothèse signifie qu'on néglige la dépendance en pression dans le potentiel chimique du liquide, et il vient :

$$\mu_L = \mu_L^0 = \mu_L^0(T). \quad (8.23)$$

où μ_L^0 est l'expression du potentiel chimique pour le corps pur liquide.

La condition d'équilibre $\mu_G = \mu_L$ devient dans ces conditions $\mu_G^0(T, p_{\text{vapeur}}) = \mu_L^0(T)$ ce qui, par comparaison avec (7.2) et (7.3), mène à

$$p_{\text{vapeur}} = p_s(T) \implies x = \frac{p_s(T)}{p_{\text{atm}}} = x_s(T, p_{\text{atm}}), \quad (8.24)$$

où l'on rappelle que $p_s(T)$ est la pression de vapeur saturante à la température T , c'est-à-dire la pression de l'équilibre liquide/gaz dans un corps pur. Par exemple, $p_s(20^\circ\text{C}) = 0,023$ bar pour l'eau. À l'équilibre, sous pression atmosphérique $p = 1$ bar et à cette température de 20°C, l'eau s'évapore donc avec une fraction molaire de 2,3% de vapeur. À $T = 0^\circ\text{C}$, $p_s(0^\circ\text{C}) = 0,006$ bar et la fraction molaire tombe à 0,6%. Ces valeurs montrent que, si de l'air chargé en humidité à l'équilibre se refroidit, la vapeur en excès se liquéfie sous forme de fines gouttelettes, formant le brouillard ou la buée.

Lorsque l'évaporation a lieu en milieu ouvert, la vapeur produite par le liquide est diluée ou évacuée, de sorte que l'équilibre n'est jamais atteint, et l'évaporation se poursuit jusqu'à l'assèchement du liquide. En dehors de l'équilibre, on définit le *degré hygrométrique* ϕ de la phase gazeuse (supposée homogène), ou taux d'humidité relative, comme étant le rapport du taux observé $x = p_{\text{vapeur}}/p_{\text{atm}}$ sur le taux à l'équilibre $x_s(T, p_{\text{atm}}) = p_s(T)/p_{\text{atm}}$:

$$\phi = \frac{x}{x_s} = \frac{p_{\text{vapeur}}}{p_s(T)} \leq 1. \quad (8.25)$$

L'évaporation d'un élément de masse dm du liquide, à température et pression données, se fait avec un apport de chaleur $\delta Q = dH = dm L_v$ au liquide; cette chaleur est forcément communiquée par le reste du système. L'évaporation d'un liquide provoque donc le refroidissement de son environnement. Ce mécanisme est utilisé par le corps humain pour réguler sa température en cas de forte chaleur, avec l'évaporation de la transpiration. Cette évaporation est d'autant plus efficace que l'atmosphère n'est pas saturée en eau, c'est-à-dire que l'hygrométrie est faible, d'où l'impression de plus forte chaleur en milieu humide.

8.4.2 L'ébullition

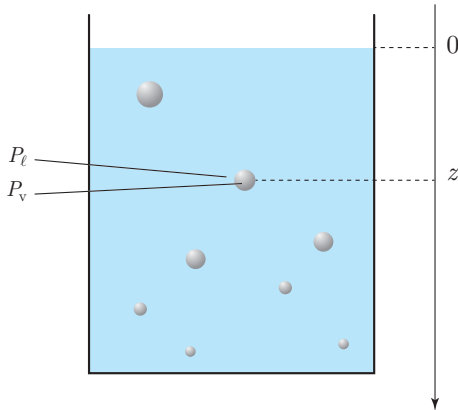


Schéma de l'ébullition dans un liquide.

L'ébullition est une manifestation de la vaporisation avec apparition tumultueuse de bulles au sein du liquide. C'est un phénomène quotidien, mais fort complexe en raison des multiples effets qui interviennent. En premier, il faut signaler qu'un liquide en ébullition n'est pas à l'équilibre thermodynamique : son état varie rapidement avec le temps et, de plus, il est le siège d'un gradient de température et de mouvements de convection.

Ensuite l'ébullition du liquide se fait généralement à l'air, donc les phases ne sont pas constituées d'un seul corps pur : il y a des gaz dissous dans le liquide, et la vapeur dégagée par la vaporisation se mélange à l'air. Pour simplifier, on peut négliger l'évaporation, de sorte que la vaporisation se produit essentiellement au niveau des bulles. Au début de l'ébullition, ces bulles contiennent un mélange de la vapeur avec des gaz libérés par le liquide. Rapidement cependant, ces gaz dissous libérés sont minoritaires et on peut considérer que les bulles ne contiennent que de la vapeur pure. Le problème se ramène donc à celui d'un corps pur.

En première approximation, le raisonnement est le suivant : l'atmosphère, le liquide et les bulles dans le liquide sont (environ) toutes trois à la même pression. Au niveau de la bulle, la condition d'équilibre du potentiel chimique concernant le corps qui se vaporise reste exacte, et la pression du système doit être égale à la pression de vapeur saturante $p_s(T)$ du corps. La température d'ébullition s'obtient donc par

$$p_s(T) = p_{\text{atm}}$$

avec p_{atm} la pression de l'atmosphère au dessus du système.

En réalité, la situation est plus complexe : si, malgré la convection, on admet la loi hydrostatique; alors la pression dans le liquide à la profondeur z doit s'écrire

$$p_L(z) = p_{\text{atm}} + \rho g z,$$

ρ étant la masse volumique du liquide et g l'accélération de la pesanteur. De plus, la surface \mathcal{S} de l'interface liquide/gaz intervient de manière non négligeable dans les paramètres du système, ce qui ajoute un terme $\sigma d\mathcal{S}$ dans l'identité thermodynamique, où σ est la *tension superficielle*. Admettant que les bulles sont sphériques, on montre qu'il en résulte que la pression p_{bulle} à l'intérieur de la bulle est plus grande que la pression $p_L(z)$ du liquide; plus précisément

$$p_{\text{bulle}} - p_L(z) = \frac{2\sigma}{r} \tag{8.26}$$

(loi de Laplace), où r est le rayon de la bulle. La condition d'existence des bulles $p_{\text{bulle}} = p_s(T)$ devient alors

$$p_s(T) = p_{\text{atm}} + \rho g z + \frac{2\sigma}{r}.$$

Dans cette formule, il faudrait aussi prendre en compte le gradient de température (par exemple $T = T(z)$), la dispersion et la variation du rayons des bulles quand elles montent, et même le fait que la quantité de vapeur dans les bulles augmente. L'exploitation quantitative de ce résultat est donc fort complexe. Néanmoins, on en déduit qualitativement que l'ébullition peut s'observer sur une plage de température T dans le liquide et de pression p_{atm} au dessus du liquide, autour de la loi $p_s(T)$, la pression p_{atm} étant toujours plus faible que la valeur de $p_s(T)$ à la même température.