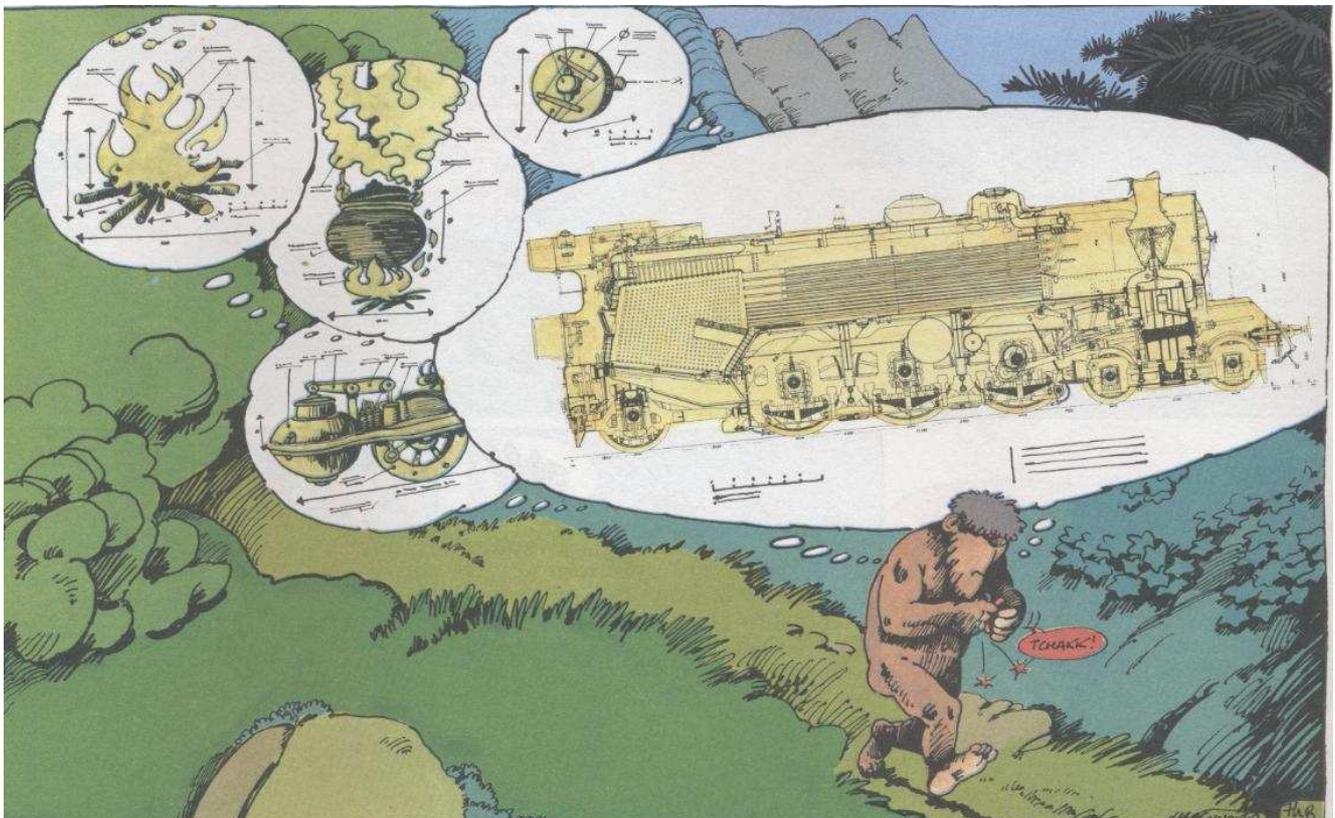


Cours de Thermodynamique

PeiP 2, Polytech' Paris

Matthieu Tissier



Avant de lire ce qui suit...

J'ai pas mal hésité avant de taper mes notes de cours. Ce qui m'y a finalement poussé, c'est la très mauvaise écriture dont m'a dotée la Nature. Malheureusement, des notes de cours tapées prennent tout de suite un côté formel, dogmatique, qui ne plaît pas ☹️. Mon expérience personnelle, c'est qu'on a toujours une lecture plus critique 😊 quand on a entre les mains un document manuscrit.

Pour lutter contre ce côté formel, je vous incite à gribouiller votre version imprimée. Quant à moi, je me suis autorisé un style télégraphique, plus oral qu'écrit.

Enfin, je suis acheteur de toutes vos remarques et critiques. Ne doutez pas que ce document est truffé d'erreurs (malgré mes multiples relectures). Si vous tombez, au détour d'une ligne sur une partie louche, ou incompréhensible, c'est peut-être le texte qui est en cause, et pas vous. Donc n'hésitez pas à me faire part de vos réflexions pour lever ces doutes (par e-mail, téléphone, ou en live pendant le TD), et pour que j'améliore le texte au cours des années.

Vous trouverez dans le texte des passages encadrés, avec un ♥️, qui indiquent les choses à connaître pour les partiels et autres examens. Les passages difficiles seront repérés par le signe .

Dernière chose, je mettrai le cours au fur et à mesure de son écriture sur le net. N'imprimez pas systématiquement tout le cours, mais sélectionnez uniquement la partie que vous n'avez pas déjà, pour éviter la sur-consommation de papier...

Table des matières

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Introduction | 4 |
| 2 | Description d'un système macroscopique, variables d'état | 6 |
| I. | Variables d'état | 6 |
| II. | Équation d'état | 7 |
| III. | Variables intensives / extensives | 7 |
| IV. | Quelques remarques | 8 |
| 3 | Énergie, travail, chaleur, premier principe | 9 |
| I. | L'énergie | 9 |
| II. | L'énergie potentielle | 10 |
| III. | Le travail | 14 |
| IV. | La chaleur | 17 |
| V. | Le premier principe de la thermodynamique | 18 |
| VI. | Un peu d'histoire | 19 |
| 4 | Le gaz parfait | 20 |
| I. | Description macroscopique des gaz dilués | 20 |
| II. | Quelques transformations | 20 |
| III. | Description microscopique du gaz parfait | 22 |
| 5 | Méthodes de vérification des calculs | 23 |
| I. | Les prédictions sont-elles sensées ? | 23 |
| II. | Analyse dimensionnelle | 23 |
| 6 | Le second principe | 25 |
| I. | Notre postulat | 25 |
| II. | Modèle d'un moteur | 26 |
| III. | Le moteur idéal | 26 |
| IV. | (In)égalités sur le rendement | 27 |
| V. | Rendement du moteur réversible | 27 |
| VI. | Le moteur réel | 28 |
| VII. | Le réfrigérateur idéal | 28 |
| VIII. | La pompe à chaleur (pour Axel) | 28 |
| IX. | Machines à n sources | 29 |
| X. | Quelques mots sur la notion de température | 29 |
| 7 | L'entropie | 31 |
| I. | Cycles réversibles | 31 |
| II. | Définition de l'entropie | 31 |
| III. | Variation d'entropie de l'univers | 32 |
| IV. | Transformations irréversibles | 32 |
| V. | Entropie d'un gaz parfait | 33 |
| VI. | Entropie et état d'équilibre | 34 |
| VII. | Entropie et dégradation de l'énergie | 35 |
| VIII. | Interprétation probabiliste de l'irréversibilité | 36 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| IX. | L'entropie en physique statistique | 37 |
| 8 | Systèmes purs | 39 |
| I. | Relations de Maxwell | 40 |
| II. | Relations entre dérivées partielles | 40 |
| III. | Applications | 41 |
| IV. | Comment reconstruire l'énergie interne? | 43 |
| 9 | Les autres potentiels thermodynamiques | 44 |
| I. | L'enthalpie | 44 |
| II. | L'énergie libre | 47 |
| III. | Potentiel de Gibbs | 47 |
| 10 | Transitions de phase | 49 |
| I. | Introduction | 49 |
| II. | Transition de vaporisation | 49 |
| III. | Le potentiel de Gibbs | 51 |
| IV. | Humidité de l'air | 54 |
| V. | Formation des nuages | 56 |
| 11 | Réactions chimiques | 59 |
| I. | Description du système physique | 59 |
| II. | Condition d'équilibre dans une phase | 60 |
| III. | Mélange de gaz parfaits inertes | 61 |
| IV. | Réaction entre gaz parfaits | 62 |
| V. | Condition d'équilibre entre phases | 62 |
| VI. | Solution idéale | 63 |
| 12 | Electrolyse | 65 |
| I. | Introduction | 65 |
| II. | Rappel d'électricité | 65 |
| III. | Différence de potentiel | 65 |
| IV. | Observation de cette différence de potentiel? | 66 |
| V. | Applications | 66 |
| 13 | Effets de surface | 67 |
| I. | Introduction | 67 |
| II. | Surpression | 67 |
| III. | La pression de vapeur saturante | 68 |
| A | Annexes | 69 |
| I. | Énergie : les unités, les ordres de grandeur | 69 |
| II. | Développements limités | 69 |
| III. | Traitement statistique du gaz parfait | 71 |
| IV. | Coefficients thermodynamiques et énergie interne | 74 |

Chapitre 1

Introduction

On replace dans cette section la thermodynamique dans une perspective historique (arrangée à la sauce moderne).

Physique classique (Galilée, Newton, 18^e siècle, etc.)

Étudie la trajectoire d'un corps dans différents environnements.

- Une pomme / la lune dans le champ gravitationnel de la terre
- Un électron dans un champ électrique / magnétique
- Flottaison d'un bateau.

Basée sur une équation fondamentale : la relation fondamentale de la dynamique :

$$\sum \vec{F} = m\vec{a}$$

où m est la masse du corps, \vec{a} son accélération :

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{d^2\vec{r}}{dt^2}$$

et \vec{F} la force exercée par l'environnement sur le corps.

On range les forces dans deux catégories :

- Les forces fondamentales : gravitation, électromagnétiques (plus 2 autres qui ne nous intéressent pas ici).
- Les forces effectives, macroscopiques : frottements, poussée d'Archimède. Ces forces ont pour origine l'interaction entre atomes (à l'échelle **microscopique**) de corps **macroscopiques**¹. Quand on considère ces forces, le plus souvent on "oublie" leur origine microscopique, et on en fait une modélisation effective à l'échelle macroscopique. Par exemple, quand on s'intéresse à un livre posé sur une table, on invoque la "réaction de la table sur le livre", qui compense le poids du livre. Si vous y réfléchissez, au niveau microscopique, cette force est assez complexe. Elle résulte de la répulsion entre les atomes solidaires de la table et ceux solidaires du livre. Cette répulsion est elle-même une conséquence de la force électromagnétique qui repousse les électrons de ces atomes. Au niveau macroscopique, on

1. c'est à dire composés d'un grand nombre de particules, typiquement le nombre d'Avogadro $N_a \sim 6,02 \cdot 10^{23}$

oublie toute cette complexité à l'échelle microscopique, et on fait une modélisation très simple de la réaction de la table sur le livre.

Dans ces problèmes, on ne tient pas compte de nombreuses propriétés des corps considérés, qui sont pourtant très intéressantes :

- la température ;
- la phase de la substance (liquide, solide, vapeur,...) ;
- les transformations chimiques ;
- etc.

Bref, on oublie toutes les propriétés internes (intimes) des corps macroscopiques. La thermodynamique vise justement à étudier ces propriétés. Cette branche de la physique a connu un très fort développement au XIX^e siècle, notamment pour comprendre / améliorer le fonctionnement des machines à vapeur.

Remarques importantes

1 On sait caractériser depuis Newton la trajectoire d'une planète gravitant autour du Soleil. C'est ce qu'on appelle un problème à deux corps, et la trajectoire associée est une ellipse. En revanche, on ne sait pas résoudre le problème à trois corps (le soleil plus deux planètes). Ce problème est très compliqué, et présente notamment une forte sensibilité aux conditions initiales, liée à ce qu'on appelle en physique le chaos.

Question : Comment alors espérer décrire 10^{23} particules en interaction ?

Réponse : C'est en général impossible², mais ça n'est pas ce que l'on veut faire. En thermodynamique, on s'intéresse aux propriétés **globales** de la matière, pas au comportement de chacune des particules indépendamment³. On voit donc que, quand on s'intéresse à un système composé d'un grand nombre de particules, cer-

2. sauf dans des cas trop simples et donc peu réalistes

3. Analogie Il est très difficile de savoir si monsieur D. va voter pour tel ou tel candidat aux élections. Son choix dépend de son histoire personnelle, de ses rencontres, des débats auxquels il a assisté, etc. Mais :

- Le vote de Monsieur D. ne nous intéresse pas directement. On s'intéresse en premier lieu aux résultats des élections.
- On peut faire des prédictions statistiques sur le vote des français, et donc sur le résultat du scrutin.

tains concepts (trajectoire d'une particule) perdent de leur intérêt. Inversement, nous verrons que de nouveaux concepts émergent (par exemple la température).

2 Les lois de la physique classique sont réversibles dans le temps.

- En termes mathématiques, si $\vec{r}(t)$ décrit la trajectoire d'un corps dans un environnement (c'est à dire que $\vec{r}(t)$ est une solution des équations du mouvement), $\vec{r}(-t)$ est aussi une trajectoire autorisée.
- Plus prosaïquement, si l'on filme une expérience de physique classique, et qu'on passe le film à l'envers, rien de choquant.

Toutefois, la vie est pleine de phénomènes non-réversibles.

Par exemple : Battez un œuf pour faire une omelette. Le blanc se mélange au jaune jusqu'à ce qu'on obtienne un mélange homogène. C'est un processus irréversible car on n'a jamais vu que, inversement, en "battant à l'envers" notre mélange, on reconstitue un jaune séparé du blanc.

Autre exemple : Mettez un glaçon dans un verre d'eau chaude. Le glaçon fond et l'on obtient (si l'on attend assez longtemps) de l'eau à une température bien définie. La situation inverse n'est jamais observée !

Comment apparaît cette irréversibilité macroscopique, alors que la physique microscopique sous-jacente est réversible ?

Plan succinct du cours.

Dans la première moitié du cours, on introduira les notions fondamentales de la thermodynamique. On discutera d'abord le concept de l'énergie, central dans toute la physique. On introduira le premier principe de la thermodynamique. On discutera ensuite de comment caractériser l'irréversibilité d'une transformation. Ceci nous amènera à introduire le second principe de la thermodynamique, et le concept d'entropie.

La seconde partie du cours nous permettra d'utiliser ces concepts dans différentes situations physiques. On parlera alors de la formation des nuages, de réactions chimiques simples, de transitions de phases, etc.

Chapitre 2

Description d'un système macroscopique, variables d'état

I. Variables d'état

On va s'intéresser dans ce cours à des systèmes macroscopiques, c'est à dire constitués d'un grand nombre de particules. Pour fixer les idées, commençons par un exemple simple : le gaz contenu dans une bouteille (fermée). On va simplifier la discussion en considérant une seule espèce de gaz (pas de mélange).



On a en tête de faire subir à notre système des transformations, et de voir comment il réagit. Pour vérifier les conclusions de nos expériences, on demande à des collègues de les refaire. Il faut donc qu'on leur décrive notre système. Question : Quelles sont les quantités pertinentes ?

1. volume
2. masse
3. nombre de moles
4. composition chimique
5. forme (géométrie)
6. pression
7. température

Remarque : Notez l'économie ! On arrive à décrire notre système de 10^{23} particules avec moins de 10 paramètres !

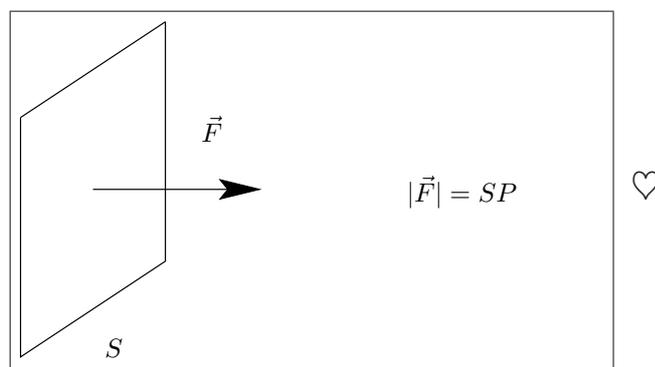
Décrivons ces quantités :

Volume, masse, nombre de moles composition chimique et forme, ça doit être clair pour tout le monde. Notons tout de même que, en général, la forme de notre système ne joue aucun rôle en thermodynamique.

1) La pression

Lorsqu'un fluide (liquide, gaz, ...) est en contact avec une paroi, il exerce une poussée, une force sur cette dernière. Plus la paroi est grande, plus la force est grande, et on appelle pression le coefficient de proportionnalité

entre surface et force : $F = PS$. D'autre part, la force est orthogonale à la surface :



Il existe plusieurs unités pour la pression. L'unité du système international est le Pascal (Pa).

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$$

On exprime également la pression en "atmosphères", c'est à dire par rapport à la pression atmosphérique au niveau de la mer.

$$1 \text{ Atm} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \\ = 1013 \text{ hPa} \quad (\text{pour les météorologues})$$

Exemple d'application : L'air atmosphérique (à la pression de 1 Atm.) exerce une poussée sur la paume de ma main (de surface $\sim 20\text{cm} \times 10\text{cm} \sim 200\text{cm}^2$). Cette force est orthogonale à ma paume, et de norme :

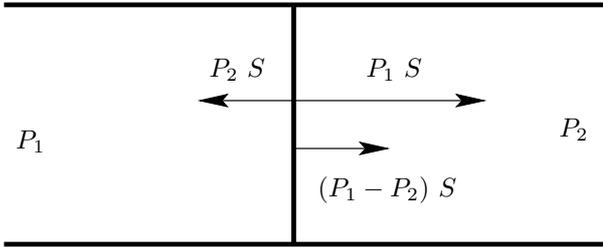
$$|\vec{F}| = PS = 2 \cdot 10^{-2} \times 10^5 \\ = 2000 \text{ N}$$

soit le poids d'un objet de 200kg .¹ Alors pourquoi ma main ne bouge pas ?

1. Vous pouvez vous souvenir qu'à la pression atmosphérique, 1 cm^2 est soumis à une force équivalente au poids d'un objet de 1 kg .

Parce que une force de même norme, et de sens opposé s'exerce sur l'autre face de ma main, qui la compense exactement. En plus, le sang à l'intérieur de la main est également à la pression atmosphérique, donc votre peau est soumise à une force pressante, de norme égale à la force pressante exercée par l'air, et de sens opposé.

Comment mettre en évidence la pression ? Par une différence de pression :



On retrouve ce principe dans les ventouses, les sphères de Magdeburg, etc.

2) La température

On a une intuition de ce qu'est la température (Plus chaud, plus froid). Toutefois, méfiance : Si vous mettez une pièce sur un tapis en hiver, et que vous pausez le pied sur la pièce, la pièce vous paraîtra plus froide que le tapis, alors qu'un thermomètre vous donnera la même température pour ces deux objets...

Un mot de mise en garde : dans la vie de tous les jours, température et chaleur sont des idées très proches ("il fait chaud" est synonyme de "la température est élevée"). En physique, température et chaleur sont des concepts complètement différents, comme on le verra dans la suite.

II. Équation d'état

Toutes les variables que l'on a citées sont-elles indépendantes ? Non.

Par exemple, connaissant l'espèce chimique et le nombre de moles n de gaz, la masse est fixée. En plus de ces relations triviales, on remarque expérimentalement que, à volume V , nombre de moles n , température T fixés, on ne peut pas faire varier la pression. Celle-ci prend, dans ces conditions, une valeur bien déterminée. Autrement dit, on peut écrire :

$$P = f(T, V, n)$$

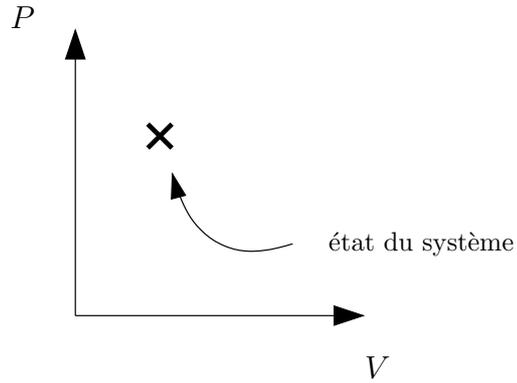
Remarques :

- La fonction $f(T, V, n)$ peut être déterminée expérimentalement
- de la relation $P = f(T, V, n)$, on peut tirer les relations :

$$V = g(T, P, n)$$

$$n = h(T, V, P)$$

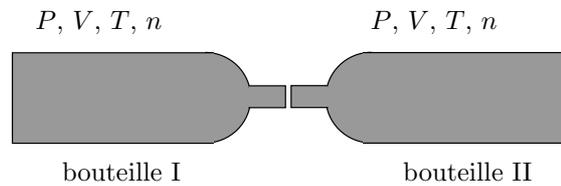
- On note que notre système a 3 degrés de liberté, c'est à dire qu'il est entièrement décrit par trois variables (par exemple P, T, n). Si l'on fixe le nombre de moles (système fermé), on peut représenter l'état du système par un point sur un graphe :



On peut évidemment tracer le même type de diagrammes en utilisant d'autres variables.

III. Variables intensives / extensives

On considère deux bouteilles identiques, contenant une même quantité de gaz dans le même état (températures, pressions, etc. égales). On joint ces bouteilles :



Quelles sont les caractéristiques de notre nouveau système ?

- Le volume est 2 fois plus grand
- Le nombre de moles est 2 fois plus grand

En revanche,

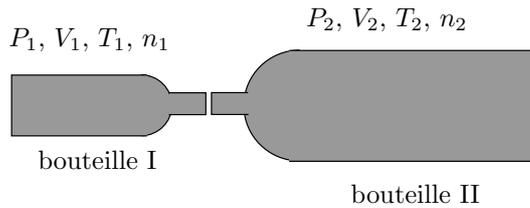
- La densité est la même
- La pression est la même
- La température est la même

On va donc classer les variables d'état en deux groupes :

- d'une part, les variables extensives qui se transforment comme le volume ou le nombre de moles,
- d'autre part les variables intensives qui se transforment comme la densité, la pression et la température.

Considérons maintenant deux bouteilles différentes

contenant un même gaz, mais dans des conditions différentes :



2 Les choses se compliquent un peu quand on mélange des gaz (on y reviendra). Méfiance aussi quand le nombre de moles d'une espèce chimique peut varier, ce qui est le cas lors d'une réaction chimique.

Que dire du nouveau système ?

$$V = V_1 + V_2$$

$$n = n_1 + n_2$$

En revanche, on ne sait *a priori* rien dire sur les autres variables. Cette propriété peut également nous permettre de différencier les variables intensives des variables extensives.

IV. Quelques remarques

1 Dans tout ce qui précède, on a implicitement supposé que les variables d'état étaient bien définies dans notre système. Attention, dans certaines situations, ça n'est pas le cas (ou au moins, il faut se méfier) :

- Dans l'océan, la pression varie avec la profondeur. Dans ce cas, si on considère le système "océan", on ne sait pas déterminer la pression de notre système (en quel point ?). Il apparaît alors que notre choix de système n'est pas bien adapté, et pour s'affranchir de ce problème, on peut découper virtuellement notre océan en fines couches horizontales, suffisamment fines pour que la pression y soit quasiment homogène.

- Si on met une claquette à notre système, la pression varie à côté du point d'impact. On arrive donc à une situation où, comme dans l'exemple précédent, la pression n'est pas uniforme, et où la pression de notre système n'est pas bien déterminée. Deux possibilités s'offrent à nous :

- On attend que le système se retrouve dans un état d'équilibre
- On découpe virtuellement notre système en petites cellules, suffisamment petites pour que la pression et la température puissent être considérées comme homogènes, et l'on se retrouve dans la même configuration que dans l'exemple de l'océan traité précédemment. Il faut s'attendre dans ce cas à ce que la pression d'une cellule varie avec le temps.

Conclusion : avant de parler de pression, s'assurer que ça a un sens... Si on a un doute, ça peut être une bonne idée de saucissonner notre système en plusieurs petits bouts.

Chapitre 3

Énergie, travail, chaleur, premier principe

Dans ce chapitre, on va décrire en détail la notion d'énergie. On va également introduire / rappeler (suivant votre cursus) des notions mathématiques qui nous seront utiles dans la suite, en particulier tout l'attirail de dérivation-intégration de fonctions à plusieurs variables.

I. L'énergie

1) Introduction

Le concept d'énergie est parmi les plus importants et les plus utilisés en physique. On le retrouve dans toutes les branches de la physique. À ce sujet, il faut absolument lire ce qu'en dit Feynman dans le chapitre 4 de son livre de mécanique [1]

Pourquoi l'énergie est un concept si important ? Parce que l'énergie obéit à une loi de conservation :

L'énergie d'un système isolé se conserve

Dit autrement :

- Prenez un système, aussi compliqué que vous voulez, que vous isolez du reste du monde
- Calculez l'énergie de votre système et appelez-la E_1
- Laissez le système évoluer selon les désirs de la nature
- Attendez que tout se calme, et calculez à nouveau l'énergie de votre système. Appelez cette valeur E_2
- constatez que $E_1 = E_2$! Hosanna !

La conservation de l'énergie d'un système isolé est la notion la plus importante de ce chapitre. C'est la chose dont il faut que vous vous souveniez dans 10 ans, quand vous aurez tout oublié de ce chapitre.

Attention, il peut y avoir plusieurs pièges dans cette histoire. Assurez vous que votre système est bien isolé. Si ça n'est pas le cas, il faut tenir compte des échanges avec l'extérieur (l'extérieur, c'est tout ce qui n'est pas le système). Dans ce cas, on peut écrire :

$$E_2 = E_1 + E_{\text{entrante}} - E_{\text{sortante}}$$

2) Les différentes formes d'énergie

Il existe plusieurs "formes" d'énergie. C'est la somme de toutes ces formes d'énergie qui se conserve dans un système isolé (pas chaque énergie indépendamment)

Exemples

a) On connaît depuis le lycée l'énergie cinétique d'un objet de masse m :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

Lancez un satellite dans l'espace, loin de toute étoile et de toute planète.¹ Sa vitesse ne change pas avec le temps (voir Galilée). Son énergie est donc conservée. OK.

b) Revenons sur terre, et lâchons un gravier (notre système). Au début de sa chute, la vitesse du système est nulle ($E_c = 0$). Mais lorsque le gravier arrive au sol, $v \neq 0$, $E_c \neq 0$. Tiens, l'énergie n'est pas conservée!?! Faux! car notre système a aussi une énergie potentielle due à la présence du champ gravitationnel terrestre, de sorte que $E_c + E_p$ est conservée. Dit autrement, la variation de l'énergie cinétique est exactement compensée par une variation inverse de l'énergie potentielle.

L'énergie potentielle dans le champ gravitationnel de la terre s'écrit :

$$E_p = mgz$$

où g est l'accélération gravitationnelle à la surface de la terre :

$$g \sim 9,8 \text{ ms}^{-2}$$

et z est l'altitude. Vérification :

parenthèse pour ceux qui sont à l'aise en mécanique

De la relation fondamentale de la dynamique, et en fixant les constantes d'intégration en donnant les conditions initiales $z(t=0) = h$; $v(t=0) = 0$ on déduit les relations

1. ce qui assure que notre satellite n'est soumis à aucune force, mais rend notre exemple académique, difficilement réalisable en pratique.



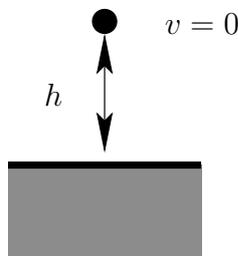
(vérifiez que vous savez les retrouver) :

$$\begin{aligned}v(t) &= -gt \\z(t) &= -\frac{1}{2}gt^2 + h \\v(z) &= -\sqrt{2g(h-z)}\end{aligned}$$

Lorsqu'on lâche le gravier :

$$E_c = \frac{1}{2}m \times 0^2 = 0$$

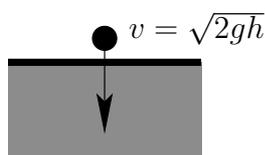
$$E_p = mgh$$



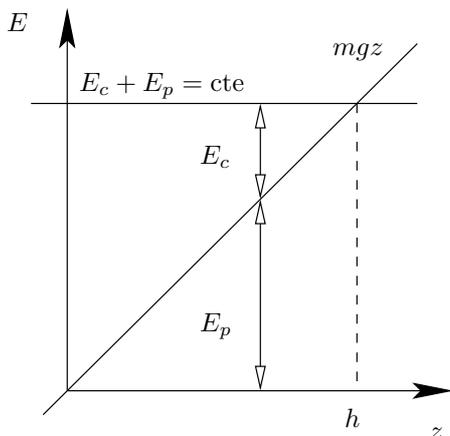
Lorsque le gravier arrive au sol :

$$E_c = \frac{1}{2}m \times 2gz = mgz$$

$$E_p = 0$$

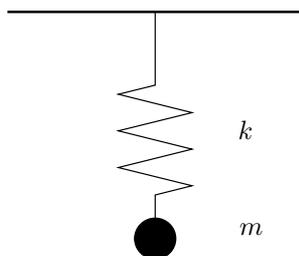


On vérifie qu'on a bien conservation de l'énergie totale... On peut dire que lors du déplacement du gravier, l'énergie potentielle s'est transformée en énergie cinétique.



fin de la parenthèse

c) Considérons un ressort accroché au plafond, avec une masse attachée à son extrémité.



k est la constante de raideur du ressort, qui donne le coefficient de proportionnalité entre force appliquée sur la masse et déplacement de la masse par rapport à sa position d'équilibre :

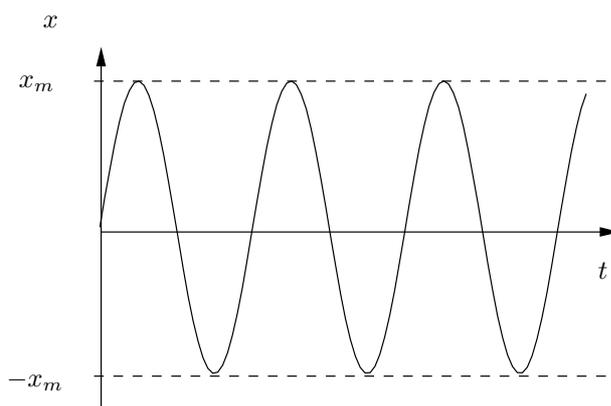
$$F = -kx$$

(Remarquez que l'accélération gravitationnelle g n'intervient pas ici.)

On donne à la masse une pichenette. On observe un mouvement oscillatoire :

$$x(t) = x_m \sin(\omega t)$$

où $\omega^2 = k/m$.



La vitesse s'annule pour $x = \pm x_m \rightarrow E_c = 0$

La vitesse est maximale pour $x = 0 \rightarrow E_c$

Pour compenser cette variation d'énergie cinétique, on invoque la présence d'une énergie potentielle. Dans ce cas :

$$E_p = \frac{1}{2}kx^2$$

de sorte que $E_c + E_p$ se conserve. Jusque là ça ressemble diablement à l'exemple précédent... Sauf que si on attend quelques oscillations, on voit que les oscillations s'amortissent, et que finalement le ressort s'arrête : $x = v = 0 \rightarrow E_c + E_p = 0$. Tiens, l'énergie n'est pas conservée!?!

On remarque dans ce cas que la température du système ressort+masse augmente. Comment interpréter ça? On va dire que l'énergie mécanique $E_m = E_c + E_p$ s'est transformée sous une nouvelle forme, que l'on appelle énergie interne parce que reliée aux propriétés internes de la matière, en particulier sa température.

d) On peut continuer cette histoire, et introduire d'autres formes d'énergie (énergie du champ électromagnétique, énergie de masse $E = mc^2, \dots$)

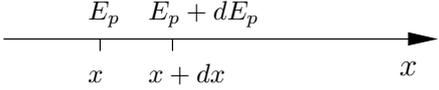
II. L'énergie potentielle

On va s'intéresser ici à l'énergie potentielle et à son lien avec la force. En plus de son importance en pratique, on va utiliser ce concept pour (re)voir des notions mathématiques importantes pour la suite : dérivées, différentielles, ...

1) Problème à une dimension

On considère un objet se déplaçant le long d'une droite (on décrit sa position par une coordonnée x), soumis à une force $F(x)$. On va définir l'énergie potentielle par la règle suivante :

Lorsqu'un objet se trouve en x , et qu'on le déplace de dx (dx est très petit, infinitésimal), l'énergie potentielle varie de :

$$dE_p = -F(x)dx \quad (*)$$


| x | $\sin(x)$ |
|-------|---------------|
| 1,000 | 0,84147098... |
| 1,001 | 0,84201087... |
| 1,002 | 0,84254991... |
| 1,003 | 0,84308810... |

Calculons maintenant la différence entre deux valeurs consécutives :

| x | $\sin(x + 0,001) - \sin(x)$ |
|-------|-----------------------------|
| 1,000 | 5,3988... 10^{-4} |
| 1,001 | 5,3904... 10^{-4} |
| 1,002 | 5,3820... 10^{-4} |

On remarque que les valeurs sont très proches, ce qui signifie que la fonction $\sin(x)$ est presque linéaire au voisinage de $x = 1$.

On peut écrire :

$$\sin(1 + dx) - \sin(1) \simeq 0,539 dx \quad (\dagger)$$

où \simeq signifie "à peu près égal à". En fait, on peut estimer l'erreur commise en approximant la fonction par une droite. En effet l'écart à la linéarité est de l'ordre de 10^{-6} , c'est à dire de l'ordre de dx^2 .²

Quelle est la signification du 0,539... que l'on a déterminé numériquement ? C'est (à peu près) le coefficient directeur de la tangente, c'est à dire la dérivée de la fonction $\sin(x)$ en $x = 1$. Vérification :

$$\sin'(1) = \cos(1) = 0,54030231$$

Expérimentalement, on a déterminé la dérivée de la fonction avec une précision de 10^{-3} , c'est à dire de l'ordre de dx (voir la note en bas de page²)

Plusieurs questions doivent vous venir en voyant cette définition :

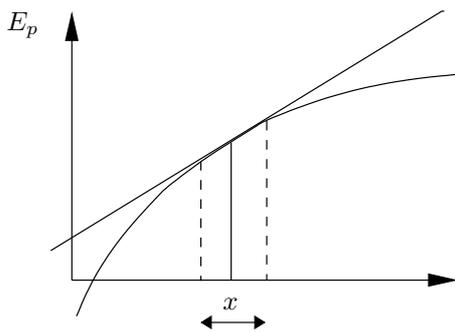
- Quel est le sens de cette expression ?
- Que signifie "dx petit, infinitésimal" pour un physicien ?
- comment déterminer la variation d'énergie potentielle lorsqu'on déplace l'objet de façon appréciable (pas infinitésimale) ?
- Pourquoi choisit-t'on cette définition (et pas une autre) ?

On va répondre à ces questions séquentiellement.

Que signifie l'expression (*) ? D'abord que quand on se déplace très peu, l'énergie varie linéairement avec le déplacement, c'est à dire qu'on peut approximer notre énergie potentielle par une droite au voisinage d'un point. Est-ce raisonnable ?

Ouvrons une parenthèse

Graphiquement :



Dans l'intervalle mis en évidence sur le diagramme, il est raisonnable d'approximer notre énergie potentielle par la droite tangente à la courbe au point x .

Numériquement :

Prenons un exemple, la fonction $\sin(x)$ autour de $x = 1$:

Que se passe-t'il si l'on prend un dx de plus en plus petit ?

- L'écart à la linéarité (qui se comporte comme dx^2) tend très vite vers zéro → la fonction se comporte strictement comme une droite quand $dx \rightarrow 0$
- Le coefficient de proportionnalité que l'on détermine "expérimentalement" (voir l'équation (\dagger)), qui diffère de la dérivée en $x = 1$ d'une quantité de l'ordre de dx , tend vers la dérivée quand $dx \rightarrow 0$.

On peut donc écrire :

$$df = f'(x)dx$$

qui devient une égalité stricte (pas approchée) quand dx est infinitésimal (aussi petit que vous voulez). On appelle cette relation une forme différentielle, ou plus simplement une différentielle, ou si il y a un doute la différentielle de f .

² Je vous encourage à vérifier que l'erreur est de l'ordre de dx^2 en recommençant l'expérience avec un dx plus petit (par exemple remplacez les 0,001 par des 0,0001) et en observant ce qui change.

- Remplacer $F(x)$ par $\vec{F}(\vec{r})$
- Lorsqu'on varie une seule coordonnée, on doit retrouver les résultats précédents.

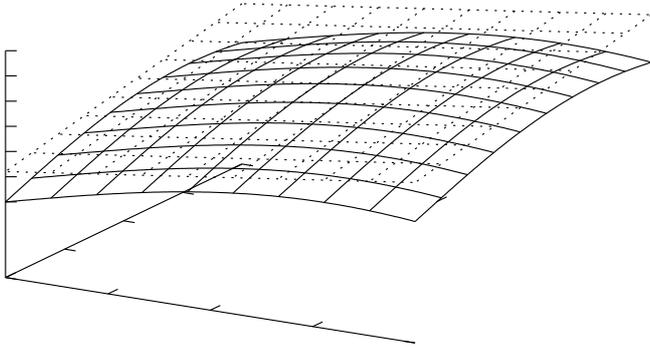
Tout naturellement, notre nouvelle définition de l'énergie potentielle est :

lorsque l'objet se trouve en $\vec{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$, et qu'on le déplace de $d\vec{r} = \begin{pmatrix} dx \\ dy \end{pmatrix}$ ($d\vec{r}$ est très petit, infinitésimal), l'énergie potentielle varie de :

$$dE_p = -\vec{F}(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$$

$$= -F_x(\vec{r}) \cdot dx - F_y(\vec{r}) \cdot dy$$

La relation précédente signifie que, au voisinage du point r , l'énergie potentielle varie linéairement avec dx et avec dy . Ça signifie que, au voisinage de r , on approxime $E_p(\vec{r})$ par un plan :⁴ le plan tangent à la courbe. Sur le diagramme suivant, j'ai représenté une fonction à 2 variables (surface avec traits pleins) et le plan tangent à cette fonction (surface avec pointillés).



On voit que dans le voisinage du point où l'on a considéré le plan tangent, il est très raisonnable d'approximer la fonction par un plan.

Connaissant l'énergie potentielle, comment en déduit-on la force ? Si on se déplace le long de l'axe des x uniquement ($dy = 0$), on se retrouve dans le cas unidimensionnel (comparez nos définitions de l'énergie potentielle dans le cas unidimensionnel, et dans le cas bidimensionnel avec $dy = 0$). Donc : $F_x = -$ dérivée de E_p par rapport à x en gardant y fixe. Remarquez que c'est maintenant très ambigu d'écrire $\frac{dE_p}{dx}$ pour la dérivée puisque dE_p dépend de deux variables⁵ Pour éviter cette ambiguïté, on introduit une nouvelle notation : les ∂ (on dit le "d rond" opposé au d qu'on appelle le "d droit")

4. Êtes-vous convaincus de ça ? Si non, réfléchissez-y, faites des dessins...

5. Regardez ce à quoi ressemblerait notre définition dans le cas bidimensionnel si on "divisait" par dx , et observez que ça ne donne pas du tout ce qu'on voudrait.

On note $\left. \frac{\partial E_p}{\partial x} \right|_y$ la dérivée de E_p par rapport à x en gardant y fixé.

De temps en temps, on notera uniquement $\frac{\partial E_p}{\partial x}$ quand il n'y a pas d'ambiguïté sur la quantité gardée constante. Avec notre nouvelle notation :

$$F_x = - \left. \frac{\partial E_p}{\partial x} \right|_y$$

On trouve de la même façon :

$$F_y = - \left. \frac{\partial E_p}{\partial y} \right|_x$$

On va introduire une dernière notation très utile : le gradient $\vec{\nabla}$. Le gradient est un "vecteur" dont les coordonnées sont des opérations de dérivation :

$$\vec{\nabla} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

Ainsi

$$\vec{\nabla} f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y} \right)$$

et l'on peut donc écrire $\vec{F} = -\vec{\nabla} E_p$.

Remarque très importante pour la suite : si l'on remplace, dans notre définition de l'énergie potentielle F_x et de F_y par leurs expressions en terme de dérivées de E_p , on trouve :

$$dE_p = \frac{\partial E_p}{\partial x} dx + \frac{\partial E_p}{\partial y} dy$$

$$= \vec{\nabla} E_p \cdot d\vec{r}$$

Cette expression est vraie pour toute fonction à deux variables (pas uniquement pour l'énergie potentielle). Dans la suite, on va utiliser cette relation dans tous les sens. **IL FAUT ABSOLUMENT COMPRENDRE LA SIGNIFICATION DE CETTE RELATION !**

Avec notre définition de l'énergie potentielle, l'énergie mécanique est conservée. Vérification :

$$\frac{dE_m}{dt} = \frac{dE_c}{dt} + \frac{dE_p}{dt}$$

$$= \left(\frac{dv_x}{dt} \frac{\partial E_c}{\partial v_x} + \frac{dv_y}{dt} \frac{\partial E_c}{\partial v_y} \right) + \left(\frac{dx}{dt} \frac{\partial E_p}{\partial x} + \frac{dy}{dt} \frac{\partial E_p}{\partial y} \right)$$

$$= m(v_x a_x + v_y a_y) + (-v_x F_x - v_y F_y)$$

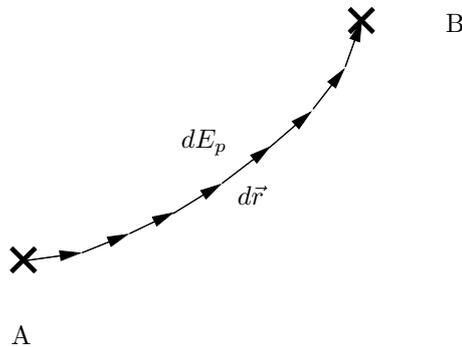
$$= \vec{v} \cdot (m\vec{a} - \vec{F})$$

$$= 0$$

Cette démonstration est complètement similaire à celle qu'on a fait dans le cas unidimensionnel.

Connaissant la force, comment trouver l'énergie potentielle? On va suivre la même démarche que dans le cas unidimensionnel :

- On choisit un chemin allant de A à B
- On découpe le chemin en petits intervalles de taille $d\vec{r}$



- On somme les dE_p sur chaque intervalle :

$$E_p(x_B) = E_p(x_A) + \text{somme des } dE_p$$

- En prenant $d\vec{r}$ infinitésimal, on obtient :

$$\begin{aligned} E_p(x_B) &= E_p(x_A) + \int_{\vec{r}_A}^{\vec{r}_B} dE_p \\ &= E_p(\vec{r}_A) - \int_{\vec{r}_A}^{\vec{r}_B} \vec{F}(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \end{aligned}$$

3) Problème de cohérence

Une question importante se pose à ce niveau : Le calcul de l'énergie potentielle en B fait appel à un chemin particulier reliant A et B. On est clairement dans une situation désagréable si le résultat de notre calcul (c'est à dire l'énergie potentielle en B) dépend du chemin suivi, car alors :

- deux personnes choisissant deux chemins différents détermineraient des valeurs différentes pour l'énergie potentielle
- dans cette situation, quel chemin choisir?

On est donc contraint de séparer les forces en deux catégories :

- les forces conservatives pour lesquelles l'intégrale est indépendante du chemin suivi ; dans ce cas on peut définir de façon inambigüe une énergie potentielle, et
- les forces non-conservatives pour lesquelles l'intégrale dépend du chemin suivi ; qui n'admettent donc pas d'énergie potentielle.

III. Le travail

1) Introduction

Lorsqu'on s'intéresse à des forces non-conservatives, on introduit le concept de travail, qui est le petit frère

de l'énergie potentielle (comparez l'encadré qui suit à celui qui précède)

Lorsqu'on se déplace de dx (petit, infinitésimal), le travail de la force F est (notez le signe!) :

$$\delta W = F dx$$

Pour un déplacement fini,

$$W_{A \rightarrow B} = \int_A^B F dx$$

L'énergie potentielle n'existe **que** pour les forces conservatives. En revanche, on peut calculer le travail aussi bien pour une force conservative que pour une force non-conservative. Remarquez que pour une force conservative, le travail prend une forme particulièrement simple :

$$W_{A \rightarrow B} = E_p(A) - E_p(B) \quad (\S)$$

2) Quelques propriétés

Trois questions (au moins) se posent :

- 1] Quelle est la différence avec ce qu'on a fait pour les forces conservatives? Quoi de neuf?
- 2] Pourquoi cette notation étrange δW ?
- 3] Pourquoi introduit-on cette quantité? Quelle signification? Quel intérêt?

1] La grande nouveauté quand on considère des forces non-conservatives, c'est que $W_{A \rightarrow B}$ ne dépend pas seulement des points A et B, mais aussi de la façon dont on va de A à B!

Exo : Un bateau dérive sur la mer, et subit une force de frottement visqueux : $F = -\alpha v$ (le signe $-$ indique que force et vitesse sont en sens opposés). Conditions initiales : $v(t=0) = v_0$, $x(t=0) = 0$.

1. Trouvez $v(t)$, $x(t)$ et $v(x)$, et tracez cette dernière relation.
 2. Calculez le travail de la force de frottement entre $x=0$ et $x=L$. Conclusion?
1. Relation fondamentale de la dynamique :

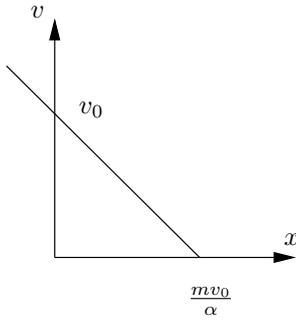
$$m \frac{dv}{dt} = F = -\alpha v$$

D'où : $v(t) = v_0 \exp(-\alpha t/m)$

et $x(t) = mv_0/\alpha(1 - \exp(-\alpha t/m))$

Quand $t \rightarrow \infty$, $v \rightarrow 0$ et $x \rightarrow mv_0/\alpha$.

$v(x) = v_0 - \alpha x/m$



$$W_{0 \rightarrow L} = \int_0^L -\alpha(v_0 - \alpha x/m) dx$$

$$= -\alpha v_0 L + \frac{(\alpha L)^2}{2m}$$

Attention!! cette formule est valable uniquement si $mv_0/\alpha > L$. Si non... on n'arrive jamais en $x = L$! Cette inégalité implique que $W_{0 \rightarrow L} < 0$

On remarque que le travail dépend de la vitesse à laquelle on va de 0 à 1. Par conséquent, il n'existe pas de fonction W telle que $W_{0 \rightarrow L} = E_P(0) - E_P(L)$.

[2] On introduit la notation δW précisément pour se souvenir qu'il n'existe pas de fonction W telle que $W_{0 \rightarrow 1} = W(1) - W(0)$.

On dit que δW n'est pas une différentielle totale.

Conclusion :

$$dE_p \rightarrow \int_{x_A}^{x_B} dE_p = E_p(x_B) - E_p(x_A)$$

Il existe une fonction E_p

$$\delta W \rightarrow \int_{x_A}^{x_B} \delta W = W_{A \rightarrow B}$$

Il existe n'existe pas de fonction W

$E_p(x)$ est une fonction d'état, car dépend uniquement de l'état du système (en x), et pas du chemin qui nous a amené en x . Au contraire, W n'est pas une fonction d'état.

[3] À quoi sert la notion de travail de la force F entre A et B ?

$$W_{A \rightarrow B} \text{ donne l'énergie } \begin{cases} \text{dissipée si } W < 0 \\ \text{acquise si } W > 0 \end{cases} \text{ par le}$$

système entre A et B à cause de la force F .

Revenons à l'exemple de bateau. Dans ce cas, l'énergie du système est l'énergie cinétique (pas d'énergie potentielle dans ce cas).

$$\Delta E_c = \frac{1}{2} m (v(x=L)^2 - v(x=0)^2)$$

$$= \frac{1}{2} m \left(\left(v_0 - \frac{\alpha L}{m} \right)^2 + \left(\frac{\alpha L}{m} \right)^2 \right)$$

$$= \frac{(\alpha L)^2}{2m} - \alpha L v_0$$

$$= W_{0 \rightarrow L}$$

Dans le cas général :

$$W_{A \rightarrow B} = E_m(B) - E_m(A)$$

où $W_{A \rightarrow B}$ est le travail des forces non-conservatives F_{NC} et $E_m = E_c + E_p$, avec E_p l'énergie potentielle des forces conservatives F_C . ♡

Démonstration (facultative) :

$B(t)$ est la trajectoire de notre système, avec $B(t=0) = A$.

$$\frac{d}{dt} (W_{A \rightarrow B(t)} - E_m(B(t)) + E_m(A))$$

$$= v(t) \frac{d}{dt} W_{A \rightarrow B(t)} - \frac{dE_m(B(t))}{dt}$$

$$= v(t) F_{NC} - v(t) (ma(t) - F_c)$$

$$= -v(t) (ma(t) - F_{NC} - F_c)$$

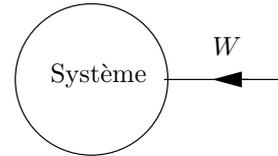
$$= 0$$

$$W_{A \rightarrow B(t)} - E_m(B(t)) + E_m(A) \begin{cases} = 0 \text{ pour } t = 0 \\ \text{constant} \end{cases}$$

Cette quantité est donc toujours nulle.

$W_{A \rightarrow B} = E_m(B) - E_m(A)$ GAGNÉ!!!

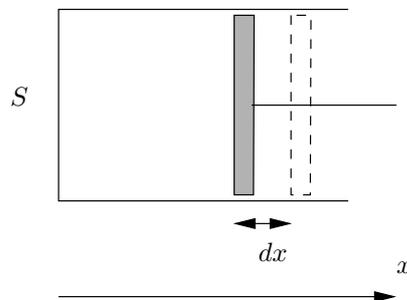
Pour se souvenir de la signification du signe du travail, souvenez-vous du schéma suivant, qu'on améliorera dans la suite :



La flèche nous rappelle que si de l'énergie rentre dans le système (flux d'énergie dans le sens de la flèche), le travail est positif. Inversement, si de l'énergie sort du système (le système fournit du travail à l'environnement) le travail est néglatif. Attention, cette flèche ne nous indique pas dans quel sens se déplace l'énergie.

3) Cas particulièrement important

Considérons du gaz (notre système) dans un piston, et bougeons le piston de dx (petit)



On veut déplacer le piston très lentement, pour que la pression à l'intérieur du piston soit toujours bien définie

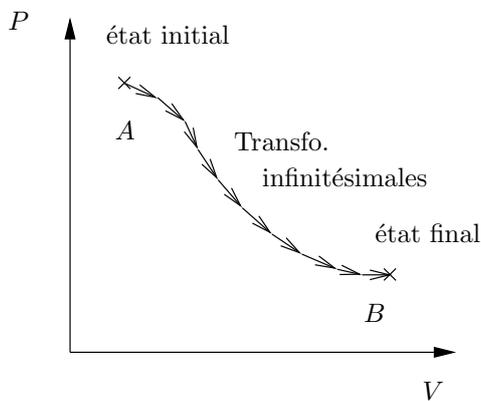
(bien égale en tous points). Pour ce faire, on applique sur le piston une force \vec{F} qui compense l'effet de la pression interne, plus une toute petite force qui va permettre de déplacer le piston. Le travail de la force \vec{F} lors du déplacement est :

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{r} = -PSdx = -PdV$$

Le signe $-$ est la conséquence du fait que la force est orientée dans la direction opposée à l'axe des x .

Considérons maintenant une transformation finie (variation non-infinitésimale de volume). On va s'intéresser à une classe très importante de processus : Les processus quasi-statiques. Ces transformations sont effectuées très lentement, de sorte que l'on peut toujours (à chaque instant) considérer que le système est à l'équilibre, et que les variables thermodynamiques (P, T, \dots) sont toujours bien définies.

Une transformation quasi-statique, c'est un ensemble de transformations infinitésimales, comme celles qu'on a vu précédemment :

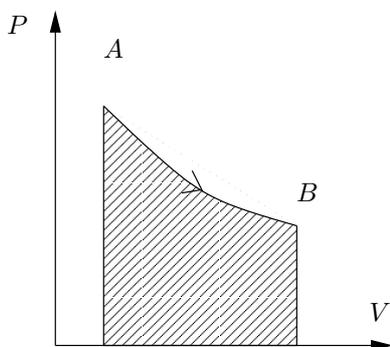


On peut maintenant calculer le travail de la force quand on va de A à B :

$W_{A \rightarrow B}$ = Somme des travaux de chacune des transformations infinitésimales

$$W_{A \rightarrow B} = \int_A^B -PdV$$

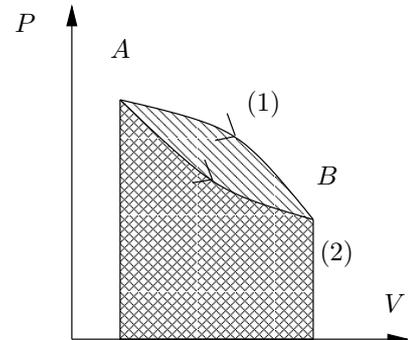
Interprétation graphique de cette relation :



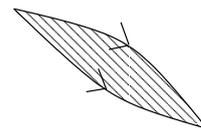
Aire de la surface hachurée = $-$ travail de la force.

On voit bien que suivant le chemin utilisé pour aller de A à B , l'aire sous la courbe n'est pas la même, et donc que le travail dépend du chemin suivi pour aller de A à B , ce qui justifie *a posteriori* la notation δW

Exemple :



Le travail entre A et B le long du chemin (1) diffère de celui le long du chemin (2) par l'aire de la surface :



4) Plusieurs remarques

[1] Quel est l'intérêt pratique de considérer une transformation quasi-statique ? On n'a pas envie de se limiter à des processus extrêmement lents !

En fait, ce qu'on appelle "lent" ici, c'est "suffisamment lent pour que le système puisse s'équilibrer".

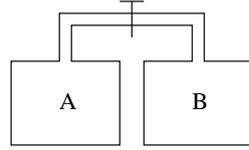
Prenons l'exemple d'un gaz dans un piston. Jusqu'à quelle vitesse du piston peut-on considérer que la transformation est quasi-statique ? Pour répondre à cette question, il faut trouver une vitesse caractéristique de l'équilibrage de la pression dans notre système. Si vous réfléchissez un peu, vous verrez que cette vitesse caractéristique est la vitesse du son. Donc tant que la vitesse du piston est petite par rapport à la vitesse du son, on peut considérer que le processus est quasi-statique.

Application : Considérons l'air se trouvant dans le piston d'un moteur tournant à 3600 tours/min. L'amplitude du piston est de l'ordre de 10 cm, de sorte que la vitesse typique du piston est $v_p \sim 6$ m/s, ce qui est beaucoup plus petit que la vitesse du son.

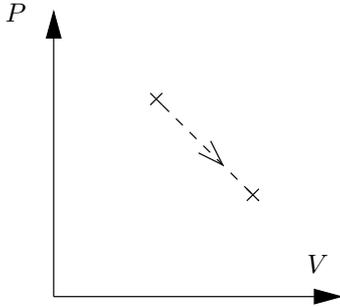
Même dans un moteur, la transformation peut être considérée comme quasi-statique !

[2] On peut néanmoins rencontrer des processus qui ne sont pas quasi-statiques. Prenons l'exemple de la détente de Joule :

Initialement, le robinet est fermé et le gaz (notre système) se trouve entièrement dans l'enceinte A (l'enceinte B est vide). On ouvre le robinet, et le gaz se répand dans l'enceinte B.



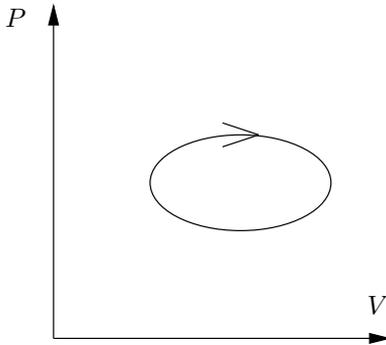
Après équilibration, la pression dans A est égale à celle dans B, mais durant le processus de décompression, on ne peut pas définir une pression. Dans ce cas, notre diagramme de Clapeyron devient :



Les pointillés indiquent que l'on passe d'un état d'équilibre à un autre, sans passer par une succession d'états d'équilibre intermédiaires. Il faut bien se rappeler que la pression n'est pas bien définie entre l'état initial et l'état final. En particulier, il est hors de question d'écrire :

~~$W = \int P dV$~~

3] Considérons une transformation cyclique, c'est à dire telle que l'état initial coïncide avec l'état final. Si cette transformation est quasi-statique :



Comment varie l'énergie du système lors d'un cycle ?

L'énergie du système dépend uniquement de l'état du système (c'est une fonction d'état), caractérisé par les variables thermodynamiques (P, T, V, \dots), donc après un cycle, l'énergie revient à sa valeur initiale. En revanche le travail dépend du chemin parcouru lors du cycle. Dans notre exemple, $W < 0$ (le système a fourni de l'énergie à l'extérieur sous forme de travail). Mais pour autant, l'énergie du système n'a pas varié!!

Pour sortir de ce paradoxe apparent, on est obligé d'admettre que le système peut échanger de l'énergie avec l'extérieur sous une forme différente du travail. Cette autre forme, c'est la chaleur.

IV. La chaleur

1) Introduction et définition

Partons d'une observation expérimentale. Quand on met en contact 2 objets à des températures différentes, que l'on isole du reste du monde, leurs températures tendent s'équilibrer. Aujourd'hui, on comprend ce phénomène en disant que :

1. à cause de la différence de température, il y a un transfert d'énergie de la source chaude vers la source froide ;
2. $\left\{ \begin{array}{l} \text{la perte} \\ \text{le gain} \end{array} \right.$ d'énergie s'accompagne d'une $\left\{ \begin{array}{l} \text{baisse} \\ \text{hausse} \end{array} \right.$ de la température.

Cet échange d'énergie se fait sans déplacement de matière. Cet échange d'énergie n'a donc pas une origine mécanique (pas de travail). On dit qu'il y a eu échange d'énergie sous forme de chaleur.

On relie la variation d'énergie dû à un transfert de chaleur à la variation de température par un coefficient de proportionnalité, appelé capacité calorifique :

$$\delta Q = C dT$$

Unités de C ?

$$[C] = [E]/[\theta]$$

C est une variable extensive (si vous doublez la masse du corps, il vous faut deux fois plus d'énergie pour obtenir la même variation de température). Par conséquent, C est proportionnel à la masse du corps. On introduit donc la variable intensive appelée chaleur spécifique :

$$c = \frac{C}{m}$$

En principe c dépend de la température. En pratique, les variations sont faibles, et souvent une bonne approximation consiste à considérer c constant.

Pour l'eau (à 15°)

$$c = 4,18 \text{ KJ/kg/K}$$

$$= 1 \text{ cal/g/K}$$


Attention! On pourrait être poussé à croire qu'un transfert d'énergie sous forme de chaleur est associé à une variation de température, et réciproquement. Il n'en est rien !

Contre-exemples :

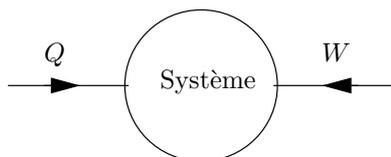
1] Lorsqu'on fait fondre de la glace, il faut fournir de l'énergie au système (sous forme de chaleur par exemple), mais la température du système ne varie pas. On relie

l'énergie fournie à la masse de glace fondue par un coefficient de proportionnalité, appelé chaleur latente :

$$\delta Q = L dm$$

2 Prenons un gaz dans un piston, que l'on isole thermiquement du reste du monde (pas d'échange énergétique sous forme de chaleur). On verra dans un chapitre à venir sur les gaz parfaits qu'une compression du gaz s'accompagne d'une augmentation de la température...

Remarque. On va se donner une convention sur le signe de Q : lorsque de l'énergie entre dans le système, on compte Q positif. On peut donc compléter le diagramme précédent :



À nouveau, la flèche sert à nous rappeler notre convention sur le signe du travail et de la chaleur (on compte positif un échange d'énergie lorsque l'énergie entre dans le système. C'est la même convention que pour votre relevé de compte bancaire). la flèche n'indique pas le sens du flux d'énergie.

2) Transport de la chaleur

il existe trois modalités du transport de la chaleur.

La conduction

Transfert d'énergie sans mouvement de matière (dans les solides, les fluides avec un petit gradient de température).

Comment modéliser le flux de chaleur par conduction à travers une surface ? Intuitivement, on sent bien que, plus la surface est grande, plus le transfert d'énergie sera important (Quand il fait froid, on se replie naturellement, pour réduire notre surface, et donc nos pertes d'énergie). On peut aussi se convaincre que plus la différence de température est grande, plus le flux d'énergie est important. On peut donc écrire une équation donnant l'évolution du flux de chaleur. Si $Q(t)$ est la quantité de chaleur qui a traversé la surface entre l'instant 0 et l'instant t ,

$$\frac{dQ}{dt} = -KS \frac{dT}{dx}$$

K s'appelle la conductivité thermique, et s'exprime en $J/m/K/s$. On verra un exemple d'application en TD.

La convection

Apparaît dans les fluides avec un fort gradient de température. Des mouvements de matière se mettent en place, ce qui augmente les échanges de chaleur. La convection joue un rôle fondamental dans la création des nuages, comme on le verra plus tard.

Le rayonnement

Comment expliquer le transfert d'énergie du soleil vers la terre ? Puisque l'univers est essentiellement vide, on ne peut invoquer ni la conduction ni la convection. Le transfert d'énergie se fait sous forme de rayonnement électromagnétique.

Typiquement, un corps à température T émet de l'énergie sous forme de rayonnement avec une puissance $\propto T^4$. Si l'on met en regard deux corps à des températures différentes, le corps chaud émet du rayonnement, qui est en partie absorbé par le corps froid, ce qui le réchauffe. N'oubliez pas que le corps froid émet également du rayonnement, qui chauffe le corps chaud... Mais du fait que la puissance émise augmente avec la température, l'énergie qui va du corps chaud vers le corps froid est plus grande que celle qui va de du corps froid vers le corps chaud. Donc globalement, le rayonnement tend à réduire la différence de température.

Une bonne isolation thermique

Pour bien isoler un système du reste du monde, il faut donc minimiser les échanges thermiques sous les trois formes précédentes. En ce qui concerne la conduction et la convection, on peut entourer notre système de vide (principe du thermos, du double vitrage). Quant au rayonnement, on peu entourer le système d'une matière réfléchissante (la couverture de survie, le thermos). En combinant ces deux caractéristiques, on obtient un vase Dewar, très utilisé pour transporter l'azote liquide.

V. Le premier principe de la thermodynamique

Après ce long tour dans le monde de l'énergie, on est en position d'écrire le premier principe de la thermodynamique, qui va vous paraître d'une simplicité navrante :

Lors d'un processus menant un système d'un état A à un état B , la variation d'énergie du système est égal à la somme du travail et de la chaleur exercé par l'environnement sur le système.

En gros, ça nous dit que la variation d'énergie est due aux échanges d'énergie avec l'environnement. Si on veut mettre ça en formule :⁶

$$U(B) - U(A) = W_{A \rightarrow B} + Q_{A \rightarrow B}$$



Si on considère des variations infinitésimales :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

La seule chose un peu subtile dans ce premier principe, c'est que l'énergie du système est une fonction d'état, et

6. À partir de maintenant, on note l'énergie d'un système U pour être en phase avec la littérature.

que la somme de deux différentielles δW et δQ donne une différentielle totale.

VI. Un peu d'histoire

La notion d'énergie est finalement assez récente (début du XIX^e siècle), soit plus d'un siècle après les travaux de Newton. Et le principe de conservation de l'énergie pour un système isolé ne date que du milieu du XIX^e siècle !

Au fur et à mesure, les physiciens ont pris conscience de l'importance de cette notion. L'énergie est maintenant considéré comme un concept plus fondamental que celui force. Notons que la notion d'énergie se retrouve aussi bien dans le formalisme de la relativité générale de Einstein que dans celui de la mécanique quantique de Dirac, Bohr, Schrödinger... Évidemment, les énergies typiques mises en jeu dans ces différentes branches de la physique ne sont pas du même ordre de grandeur, ce qui explique que différentes unités sont utilisées pour mesurer l'énergie. Pour un panorama des différentes unités d'énergie, reportez-vous à l'annexe I.

Chapitre 4

Le gaz parfait

Dans ce chapitre, on va étudier le système thermodynamique le plus simple, mais néanmoins parmi les plus utiles en pratique : le gaz parfait. On va mettre en œuvre les concepts qu'on a introduit dans le chapitre précédent. Le but de ce chapitre est également de donner une image microscopique d'un gaz.

I. Description macroscopique des gaz dilués

1) Équation d'état

Plusieurs expériences ont permis de mettre en évidence des lois empiriques reliant les différentes variables d'état dans un gaz (loi de Mariotte, de Gay-Lussac). On résume ces lois dans une équation appelée équation d'état des gaz parfaits :

$$PV = nRT \quad (*)$$

où P , V , n et T sont la pression, le volume, le nombre de moles et la température du gaz.

$R = 8,31 \text{ J/K}$ est une constante indépendante de la nature chimique du gaz.

Cette relation est vérifiée avec une assez bonne précision dans les gaz très dilués. Elle est de moins en moins bonne quand on s'approche du point de liquéfaction, et complètement inadaptée (évidemment !) lorsqu'on étudie un liquide ou un solide.

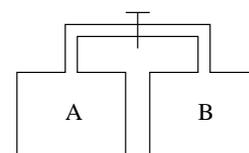
2) Énergie interne

On a vu au chapitre précédent qu'un système possède une énergie interne, notée U . Que vaut cette énergie pour un gaz très dilué ? *A priori*, U dépend de n , T et V (rappelez-vous que la pression n'est pas indépendante des 3 autres variables...). D'autre part, U est une variable extensive, que l'on peut donc réécrire comme $U(n, V, T) = n u(T, V/n)$ (voir la feuille de TD 1)

En étudiant le processus de détente de Joule — dont on a déjà parlé au chapitre précédent — on peut contraindre la forme de la fonction u . On considère 2 en-

ceintes isolées thermiquement (pas d'échange de chaleur avec le reste du monde), reliées par un tuyau.

Initialement, le robinet est fermé et le gaz (notre système) se trouve entièrement dans l'enceinte A (l'enceinte B est vide). On ouvre le robinet, et le gaz se répand dans l'enceinte B.



L'observation de Joule est que les températures du système avant et après la détente sont (à peu près) égales.

Faisons un bilan d'énergie pour notre système.

– Les enceintes sont isolées thermiquement. Il n'y a pas d'échange de chaleur

– Les parois des enceintes sont rigides. L'environnement ne peut pas exercer de travail sur notre système.

– $\Delta U = W + Q = 0$. Il n'y a pas de variation d'énergie lors de la détente.

En conclusion, lors de ce processus à température constante, le volume varie sans changer l'énergie interne du gaz. Par conséquent, u **ne dépend que de T , pas de V/n** , ce qui est assez fort. On en déduit que

$$U = n u(T) \quad (\dagger)$$

3) Le gaz parfait

Un gaz parfait est un gaz qui satisfait l'équation d'état (*) et dont l'énergie dépend uniquement de la température (†). Les gaz réels dans les conditions habituelles satisfont en général ces contraintes de façon approchée (mais pas exactement). En revanche, plus un gaz est dense, moins sa modélisation en terme de gaz parfait est satisfaisante.

II. Quelques transformations

On va maintenant considérer quelques transformations simples pour voir comment les principes introduits précédemment s'applique.

1) Transformation à volume constant

Considérons une transformation quasi-statique à volume fixé. On réalise ce processus en plaçant notre système dans un réservoir avec des parois rigides. On peut ensuite jouer sur la température en chauffant le système. Lors d'une transformation infinitésimale, le travail est nul $\delta W = -P dV$. Par conséquent, la variation d'énergie est intégralement due au transfert de chaleur : $\delta Q = dU$. Par conséquent :

$$\delta Q = nu'(T) dT$$

ce qui nous donne la capacité calorifique à volume constant C_V du gaz parfait : $C_V = n u'(T)$.

On trouve expérimentalement que la chaleur spécifique est à peu près indépendante de la température, de sorte que l'énergie interne d'un gaz parfait vaut : $U = C_V T$

La valeur de la constante C_V dépend de la structure chimique du gaz.

- Pour les gaz monoatomiques, (Hélium, Néon, Argon, ...) $C_V \sim \frac{3}{2}nR$.
- Pour les gaz composés de 2 atomes (di-oxygène, diazote, et donc l'air en première approximation ...) $C_V \sim \frac{5}{2}nR$.
- Pour les gaz ayant plus de 2 atomes, $C_V \sim 3nR$.

Remarquons que si l'on différencie l'équation (†), on trouve $dU = nu'(T)dT$. L'analyse de la transformation quasi-statique à volume constant nous permet d'identifier C_V à $nu'(T)$. On en déduit la relation importante :

$$dU = C_V dT \quad (\ddagger)$$

2) Transformation à pression constante

Dans ce qui précède, on a calculé la capacité calorifique de notre gaz parfait, en spécifiant que le processus qui nous intéressait était à volume constant. Si on considère un autre type de processus, obtient-on une capacité calorifique différente ?

Considérons une transformation quasi-statique à pression constante. On peut réaliser cette transformation en plaçant du gaz (notre système) dans un piston sur lequel on place une masse. On peut écrire les relations :

- $dU = C_v dT$ voir sections précédentes ;
- $\delta W = -P dV$ comme d'hab' ;
- $\delta Q = C_P dT$ qui est la définition de C_P , mais qui n'est valable que pour une transformation à pression constante ;
- $dV = \frac{nR}{P} dT$ que l'on déduit de l'équation d'état du gaz parfait ;

En regroupant tous ces bouts, on obtient :

$$\begin{aligned} dU &= \delta W + \delta Q \\ C_V dT &= -P dV + C_P dT \\ C_V dT &= -nR dT + C_P dT \end{aligned}$$

d'où finalement :

$$C_P = C_V + n R$$

Cette relation s'appelle la relation de Mayer. Qualitativement, elle nous dit que la capacité calorifique à pression constante est plus grande que celle à volume constant. Est-ce étonnant ?

En général, lorsqu'on augmente la température d'un système à pression constante, le volume du système augmente, de sorte qu'on a un travail négatif¹. Une certaine quantité d'énergie sort du système sous forme de travail. Comme par ailleurs la variation d'énergie interne est la même, l'échange sous forme de chaleur est plus grand que dans le cas d'une transformation à volume constant. On retrouve qualitativement le fait que $C_P > C_V$. Notons également que pour des matériaux dont le volume varie peu avec la température (faible dilatation), ce qui est le cas des liquides et des solides, le travail effectué lorsque la température augmente est faible, de sorte que la différence entre C_P et C_V est petite. C'est pourquoi on peut écrire dans ce cas C pour la capacité calorifique de l'eau liquide, sans spécifier si cette transformation est effectuée à volume ou à pression constante.

3) Transformation isotherme

Considérons n moles de gaz parfait, que l'on comprime quasi-statiquement à température constante (on peut par exemple mettre notre gaz dans un piston qui conduit bien la chaleur, le tout plongé dans un bain marie, à température constante) entre les volumes V_1 et V_2 .

L'énergie du gaz parfait dépend uniquement de la température, donc on est assuré par avance que l'énergie interne ne change pas lors de la compression isotherme, c'est à dire que $W + Q = 0$.

Calculons le travail lors d'une transformation quasi-statique :

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} P dV \\ &= - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \\ &= nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) \end{aligned}$$

Lors d'une compression $V_2 < V_1$, donc $W > 0$: Le système a reçu de l'énergie sous forme de travail de l'extérieur.

Grâce à la remarque précédente, on peut immédiatement déterminer le transfert de chaleur lors de la compression :

$$Q = -nRT \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

Q est négatif : le système a fourni de l'énergie à l'environnement sous forme de chaleur. Remarquez qu'on peut échanger de l'énergie sous forme de chaleur sans que la



1. On connaît quelques contre-exemples, notamment l'eau à pression atmosphérique, dont le volume diminue entre $T = 0^\circ \text{C}$ et $T = 4^\circ \text{C}$

température varie. Ceci est loin d'être intuitif. Pour comprendre cela, il faut réaliser que lorsqu'on appuie sur le piston, on apporte de l'énergie au système qui, si il était isolé, verrait sa température augmenter. Comme on fait une transformation à température constante, il faut forcément que de l'énergie sorte du système... sous forme de chaleur.

4) Transformations adiabatiques

Considérons une transformation quasi-statique telle qu'il n'y ait pas d'échange de chaleur avec l'extérieur. On peut par exemple réaliser ce processus en mettant notre piston dans un thermos, et jouer sur le volume en appuyant sur le piston. D'autre part, lorsqu'une transformation est réalisée très rapidement, les échanges thermiques n'ont pas le temps de se réaliser, et l'on peut souvent considérer qu'un tel processus est adiabatique.

Dans le cas d'une transformation adiabatique quasi-statique, la variation d'énergie interne est entièrement due au travail : $dU = \delta W = -P dV$.

On utilise l'équation (\ddagger) : $dU = C_v dT$, et l'équation d'état $P = \frac{nRT}{V}$ pour réécrire la conservation de l'énergie sous la forme :

$$C_V \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V}$$

On a obtenu une équation différentielle reliant la température et le volume. En intégrant cette équation (on suppose que C_V est indépendant de la température, voir plus haut), on trouve : $TV^{\frac{nR}{C_V}} = \text{cte}$

Habituellement, on réécrit cette relation en terme du rapport des capacités calorifiques : $\gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1$

$$TV^{\gamma-1} = \text{cte}$$

En utilisant l'équation d'état du gaz parfait, on peut trouver des relations similaires pour d'autres jeux de variables :

$PV^\gamma = \text{cte}$



$$P^{(1-\gamma)/\gamma} T = \text{cte}$$

Les trois relations précédentes s'appellent les relations de Laplace ou de Poisson. Notez que si la capacité calorifique dépend de la température, ces relations ne sont plus valables.

III. Description microscopique du gaz parfait

Depuis Dalton (1766-1844), père de la théorie atomiste, on pense/sait qu'un gaz est composé d'entités élémentaires (atomes ou molécules). Toute une branche de

la physique consiste à comprendre comment relier la description microscopiques (gaz = ensemble de molécules interagissant de façon plus ou moins complexe entre elle) et les propriétés macroscopiques (équation d'état, énergie interne).

Dans ce cadre, le gaz parfait joue un rôle particulier car il est associé à la dynamique la plus simple : les atomes ou molécules n'interagissent pas entre elles. Par conséquent, l'énergie du gaz correspond uniquement à l'énergie cinétique des particules (pas d'énergie potentielle).

La pression a également une interprétation intéressante au niveau microscopique. En effet, les particules n'interagissent pas entre elles, mais rebondissent sur les parois de l'enceinte dans laquelle se trouve le gaz. Ce rebond induit une force sur les parois qui donne lieu à une pression. Pour les plus curieux, je donne une description plus détaillée dans l'annexe III..

Chapitre 5

Méthodes de vérification des calculs

Commençons par dénoncer deux idées reçues. On pense souvent que le physicien fait des prédictions uniquement à partir de calculs. En fait, le calcul est la partie immergée de l'iceberg. Très souvent, on peut tirer des informations qualitatives sur le comportement d'un système uniquement par la réflexion. Les calculs sont nécessaires lorsqu'on veut faire des prédictions quantitatives, qui pourront être comparées aux résultats de manipulations. Dans tous les cas, les calculs doivent être précédés d'un travail de réflexion (quel résultat peut-on attendre ? quelles prédictions qualitatives peut-on tirer ?). L'idéal serait même de connaître la solution au problème avant de se lancer dans les calculs.

L'autre idée reçue consiste à penser que les physiciens ne font pas d'erreur de calcul. C'est évidemment faux (tout le monde fait des erreurs d'inattention !). Par conséquent, pour s'assurer que nos prédictions sont correctes, nous physiciens passons beaucoup de temps à vérifier nos résultats. Le but de ce chapitre est de vous montrer les techniques de base pour détecter les erreurs de calcul.

I. Les prédictions sont-elles sensées ?

Ce test de validité est basé en grande partie sur notre culture en physique. À force d'être confronté à des problèmes du même type, on acquiert une intuition de ce qu'est un résultat sensé.¹ Dans les problèmes que l'on rencontrera cette année, on étudiera certains problèmes de la vie de tous les jours. Dans ces cas là, vous devez utiliser votre expérience !

Prenons un exemple. On place un glaçon de 20 g, qui sort du frigo, dans un verre de 30 cl de soda à 20° C. Le glaçon fond. Quelle est alors la température du soda ? Sans faire aucun calcul, notre expérience nous dit que le soda sera à une température comprise entre 0° et 20° C. D'autre part, on sait que si l'on met 2 glaçons, on obtiendra un soda plus froid, que si le soda est initialement

à 30°, le soda sera plus chaud à la fin, etc. Si l'on fait maintenant le calcul de la température finale du soda, il faut que la formule qu'on trouve soit compatible avec ces faits. Si non, on s'est trompé.

Dans la même veine, on peut tester notre formule dans des cas particuliers : si je ne met pas de glaçon ? si je ne met pas de soda ?, etc...

II. Analyse dimensionnelle

L'analyse dimensionnelle est basée sur le fait qu'on peut évaluer une distance à une distance, mais qu'une distance ne peut pas être égale à une vitesse ou à une masse.

1) Vérification des calculs

Cette analyse nous permet de vérifier nos calculs. Il nous faut pour cela vérifier que nos expressions sont homogènes, c'est à dire que l'on ajoute des quantités qui ont les mêmes dimensions, etc. On fera des exercices dans ce genre en TD. Pour cela on a besoin de retrouver les dimensions de différentes quantités physiques. Ainsi, l'énergie cinétique s'exprime comme une masse multipliée par une vitesse au carré :

$$[E] = [m][l]^2[t]^{-2}$$

D'une manière générale :

- On ne peut sommer que des termes de même dimension (vitesse+vitesse, ça marche, mais pas vitesse+longueur...). La dimension d'une somme de termes est donc la dimension d'un des termes.
- La dimension d'un produit de termes est égale au produit des dimensions des termes
- Les fonctions "compliquées" (non polynomiales, telles que sin, tan, exp) sont sans dimension, et doivent avoir un argument sans dimension.

2) Prédiction physique

En fait l'analyse dimensionnelle est souvent utilisée pour faire des prédictions, et pas seulement pour vérifier

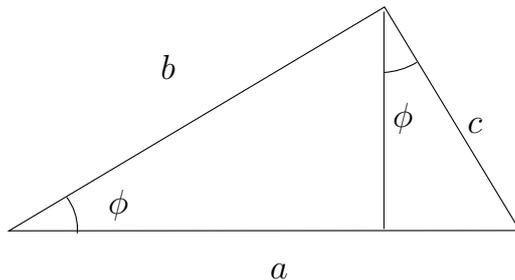
1. de la même façon qu'un mécanicien expérimenté détecte au bruit du moteur que votre carburateur est encrassé...

nos calculs. On va montrer comment trouver le théorème de Pythagore par analyse dimensionnelle.

Remarquons d'abord qu'un triangle rectangle est entièrement déterminé si l'on se donne l'hypoténuse h et la valeur d'un des deux angles qui ne vaut pas 90° , noté ϕ . Par conséquent, la surface est une fonction de h et ϕ : $S = f(h, \phi)$. Or la surface est homogène à une longueur au carré. La seule façon de former une longueur au carré est d'écrire h^2 . On remarque qu'un angle est sans dimension, et peut donc intervenir de n'importe quelle façon. On peut donc écrire :

$$S = h^2 g(\phi)$$

où g est une fonction qu'on ne connaît pas. Considérons maintenant la figure suivante :



Si l'on considère le triangle en entier, on peut exprimer sa surface comme $S = a^2 f(\phi)$. On peut également calculer cette surface comme la somme des surfaces des deux petits triangles. On obtient ainsi l'égalité :

$$a^2 f(\phi) = b^2 f(\phi) + c^2 f(\phi)$$

soit en simplifiant par $f(\phi)$:

$$a^2 = b^2 + c^2$$

et l'on retrouve notre théorème de Pythagore !

Prenons un autre exemple, relativement simple : la trajectoire d'une pierre qu'on lance verticalement en l'air (on néglige l'effet des forces frottements...). On veut savoir quelle hauteur elle atteint, et combien de temps elle reste en l'air.

On s'attend à ce que ces propriétés dépendent de la vitesse initiale v_0 avec laquelle on les lance, de l'accélération, qui code la force d'attraction gravitationnelle g , et peut-être la masse m de la pierre...

Comment construire une quantité qui a les dimensions d'un temps à partir de ces quantités ? Il n'y a pas 50 façons de le faire : la seule combinaison qui convient est v_0/g . On en déduit que le temps de vol de la pierre est : $T = \text{cste } v_0/g$. Comment construire un objet qui a les dimensions d'une longueur ? On n'a pas le choix, c'est forcément v_0^2/g . Par conséquent l'expression de la hauteur atteinte par la pierre est $D = \text{cste}' v_0^2/g$. On en déduit que si l'on lance la pierre deux fois plus vite, elle vole deux fois plus longtemps, mais monte 4 fois plus haut...

Le seul intérêt du calcul de la trajectoire de la pierre à l'aide de la relation fondamentale de la dynamique est de déterminer les deux constantes.

3) Unités du système international

Profitions de la discussion menée ici pour lever un problème que l'on rencontre souvent : Lorsque vous faites des calculs numériques, vérifiez que les nombres que vous mettez sont dans les unités bonnes. Si vous avez un doute, passez dans les unités du système international, où les unités de base sont le kilogramme, le mètre et la seconde. Les autres unités en découlent. Par exemple 1 Newton est 1 kg m s^{-2} , 1 Joule est $1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$, etc.

Toutefois, méfiance. Des fois il est plus facile de se souvenir de constantes dans des unités qui ne sont pas celles du système international. Par exemple, la chaleur spécifique de l'eau à 15° C est $c = 4,18$ Joule par Kelvin par **gramme**, et non par kilogramme. Lorsque vous utilisez cette constante, pensez à exprimer les masses en gramme, si non vous allez vous tromper d'un facteur 1000 !

Chapitre 6

Le second principe

Le premier principe de la thermodynamique contraint les résultats possibles d'une expérience (c'est là tout son intérêt !). En effet, lors de l'évolution d'un système isolé, son énergie se conserve. Considérons par exemple deux blocs de fer de même masse (donc de même capacité calorifique C), l'un à la température T_1 , l'autre à la température T_2 . La conservation de l'énergie nous dit que, après échange thermique, si l'on appelle T'_1 et T'_2 les températures des blocs, alors :

$$(T'_2 - T_2) + (T'_1 - T_1) = 0$$

Les températures ne peuvent pas prendre n'importe quelle valeur. Toutefois on ne peut pas déterminer, en utilisant uniquement le premier principe, la température finale de nos blocs.

Bien sûr, notre intuition nous dit que la température du bloc le plus chaud va baisser, et que l'équilibre sera atteint lorsque les températures des deux blocs seront égales. Le but du second principe est de formaliser notre intuition.

Une fois le second principe de la thermodynamique postulé, nous verrons ses conséquences sur le rendement des moteurs, des frigos, etc.

I. Notre postulat

On a vu en TD que si l'on était capable de tirer de l'énergie (sous forme de chaleur) des océans, et de la transformer en travail (et donc en électricité grâce à une dynamo), on réglerait les problèmes énergétiques de la planète pour plusieurs siècles. Une telle machine n'a pas été construite à l'heure actuelle. Deux attitudes sont alors envisageables. La première consiste à essayer de construire une telle machine. La seconde consiste à se dire que, si cette machine n'a pas encore été construite, c'est peut-être que la nature ne nous permet pas de construire une telle machine. Il y aurait une impossibilité intrinsèque au fonctionnement du monde qui nous empêcherait de réaliser cette fabuleuse machine. Ici, nous allons suivre cette deuxième attitude, et voir ses conséquences. Pour préciser les choses, nous allons poser le postulat (second principe de la thermodynamique) :

“Il n'existe pas de machine fonctionnant à une température unique, et permettant de transformer de la chaleur en travail, et laissant toutes choses inchangées par ailleurs.”

Une telle machine s'appelle(raît) un mouvement perpétuel de deuxième espèce.

Pourquoi spécifie-t'on à une température unique? Parce que si l'on dispose de 2 points à températures différentes, on peut construire un moteur (voir le cycle de Carnot plus loin).

Pourquoi spécifie-t'on laissant toutes choses inchangées par ailleurs? Si non, on peut :

- Prendre un piston avec du gaz comprimé à l'intérieur ;
- faire une détente du gaz. Ça fournit du travail à l'extérieur. Ce faisant, la température du gaz a diminué.
- On peut le réchauffer en le plongeant dans l'océan.

Globalement, on a pris de la chaleur à l'océan et on a fourni du travail. Est-ce en contradiction avec notre postulat? Non, car notre système ne se retrouve pas dans l'état initial. Le gaz a une pression moindre qu'initialement. Nous ne sommes donc pas dans les hypothèses de notre postulat. Le fait d'imposer que tout reste inchangé par ailleurs nous assure qu'on peut faire marcher notre machine longtemps (plus d'un cycle ...).

Pour se convaincre que ce postulat est plausible, remarquons que si l'on pouvait construire un mouvement perpétuel de deuxième espèce, on pourrait également faire passer de la chaleur d'un point froid à un point chaud, ce qui est contraire à notre intuition. En effet, si l'on dispose de deux points à des températures différentes, en faisant marcher notre mouvement perpétuel sur le point froid, on obtient du travail, que l'on peut transformer en chaleur pour le point chaud (on utilise l'énergie mécanique fournie par le moteur pour frotter le point chaud avec un patin, et on transforme cette énergie interne, ce qui fait croître la température).

Remarquez que, en posant notre postulat, on a introduit la notion d'irréversibilité dans la théorie, puisqu'on spécifie que la chaleur peut aller uniquement d'un point chaud vers un point froid.

II. Modèle d'un moteur

Pour voir les conséquences de notre postulat, nous allons commencer par étudier un moteur. Ici, on va considérer un modèle très simplifié de moteur (pas de bielle, pas de cylindre en V, 16 soupapes, etc.). On va juste supposer que notre moteur prend une quantité de chaleur Q_1 à une source chaude, et en redonne une partie Q_2 à une source froide. Dans le moteur à explosion qui fait rouler les voitures, on peut imaginer que Q_1 correspond à la chaleur obtenue lors de la combustion de l'essence, et Q_2 correspond à la chaleur recrachée dans l'atmosphère (point de basse température) par les gaz d'échappement. D'autre part, on considère que les sources chaudes et froides (on dira aussi les réservoirs de température) ont une grosse capacité calorifique, ce qui nous assure que leurs températures ne varient pas lorsqu'elles échangent une quantité de chaleur Q avec le moteur. Par exemple, un gros bloc de métal est une bonne source, dont la température ne varie pas rapidement.

Lors d'un cycle, $\Delta U = 0$, ce qui signifie qu'après un cycle, le moteur se retrouve dans l'état initial (son énergie revient à sa valeur initiale). En se souvenant que nous mesurons les échanges d'énergie avec un signe, on peut écrire :

$$W + Q_1 + Q_2 = 0 \quad (*)$$

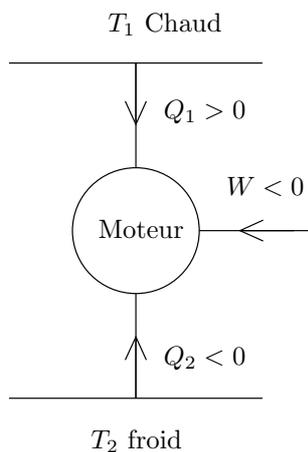
Rappelons-nous aussi que :

$$Q_1 > 0$$

$$Q_2 < 0$$

$$W < 0$$

Pour représenter le fonctionnement du moteur, on fait le schéma suivant :



Au risque d'être pédant, rappelons que les flèches n'impliquent rien sur le sens dans lequel se fait le transfert d'énergie. La flèche indique uniquement dans quel cas on compte positif un transfert d'énergie : Lorsque le transfert se fait dans le sens de la flèche, on compte cet échange positif.

On remarque qu'il y a toujours une partie de l'énergie que l'on a fournit au moteur qui sert à chauffer la source froide. Ceci représente une perte pour nous. Un bon moteur, c'est un moteur qui transforme la plus grosse partie de la chaleur Q_1 en travail (Q_2 est le plus petit possible). On va donc introduire le rendement du moteur :

$$\begin{aligned} \mathcal{R}(T_1, T_2) &= \frac{|W|}{Q_1} \\ &= -\frac{W}{Q_1} \\ &= \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \\ &= 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \end{aligned}$$

Un bon moteur aura un fort rendement. Un rendement de 1 nous dirait qu'on a transformé l'ensemble de la chaleur Q_1 en travail, et que donc $Q_2 = 0$. Or notre postulat nous dit qu'aucune machine ne peut fonctionner avec $Q_2 = 0$, donc $\mathcal{R} < 1$ (inégalité stricte) pour tous les moteurs.

III. Le moteur idéal

Pour fabriquer un bon moteur, il faut prendre un certain nombre de précautions. D'abord, il faut éviter les frottements lors des mouvements mécaniques. En ce qui concerne les échanges de chaleur, il faut qu'on trouve l'équivalent d'un mouvement sans frottement. On va essayer d'intuiter quelque chose, mais on sera plus précis dans la suite. Le frottement, ça introduit de l'irréversibilité. Si lors d'un mouvement, on a des frottements, on ne peut pas produire le mouvement inverse¹. De la même façon, pour faire un transfert thermique "sans frottement", on va faire un processus réversible.

Comment réaliser un processus réversible? Par exemple, si l'on veut chauffer une barre de métal de T_1 à T_2 , au lieu de plonger notre barre dans un main-marie à la température T_2 , on met la barre dans un bain-marie à une température $T_1 + \Delta T$ légèrement supérieure à T_1 , on attend que le système s'équilibre, puis on le plonge dans un bain-marie à $T_1 + 2\Delta T$ un peu plus chaud, etc. En fait un processus réversible, pour nous, c'est un processus lors duquel on passe par une infinité d'états d'équilibre intermédiaires.

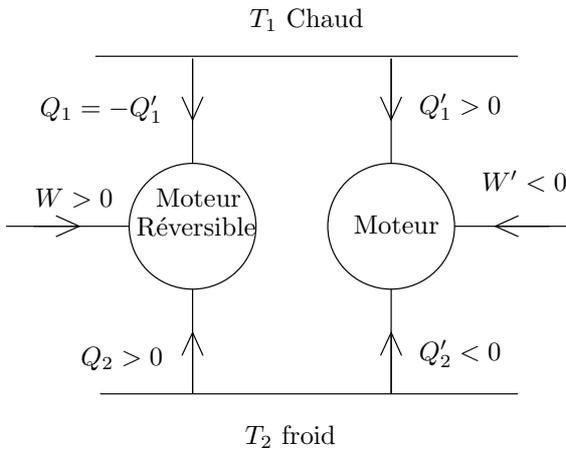
Ce qui est intéressant dans un moteur réversible, c'est qu'on peut le faire marcher à l'envers (on peut décrire le cycle dans l'autre sens). Dans ce cas, les échanges de chaleurs s'inversent. Le travail devient positif, Q_1 devient négatif et Q_2 devient positif. Globalement, on fournit du travail à notre moteur (qui n'est donc plus un

1. Lancez une boule de billard pas trop vite. à cause des forces de frottement, la boule est freinée, et finalement s'arrête. Si vous visionnez cette scène à l'envers, vous voyez une boule immobile qui acquiert tout à coup une vitesse finie. Notre intuition nous dit que

moteur...), et de la chaleur va du point froid vers le point chaud. On obtient... un frigo!

IV. (In)égalités sur le rendement

Considérons maintenant un moteur quelconque (pas forcément réversible), qui fonctionne entre les températures T_1 et T_2 , et dont les échanges énergétiques sont Q'_1 , Q'_2 et W' . Pour étudier son rendement, on utilise un moteur test réversible, que l'on règle pour qu'il fonctionne entre les mêmes températures, qu'il marche à l'envers (en mode frigo), et qu'il fournisse à la source chaude une quantité de chaleur $Q_1 = -Q'_1$.



Globalement, il n'y a pas d'échange thermique avec la source chaude. On retrouve donc une machine qui ne fonctionne qu'à une température (on a court-circuité la source chaude). Pour ne pas enfreindre notre postulat, il faut que notre machine ne fournisse pas de travail à l'environnement, soit $W + W' \geq 0$, soit $W \geq -W'$, soit encore $|W| \geq |W'|$. C'est très fort ! On vient de conclure, que :

“Tout moteur fonctionnant entre les températures T_1 et T_2 , et recevant une quantité de chaleur Q_1 , fournit moins (ou autant) de travail qu'un moteur réversible.”

On peut également exprimer ça sous la forme :

“Le rendement d'un moteur est inférieur ou égal à celui d'un moteur réversible, fonctionnant aux mêmes températures”

D'autre part, si le moteur que l'on considère est lui-même un moteur réversible, on peut répéter l'argument dans l'autre sens. On utilise le moteur dont on cherche

ceci n'arrive pas dans la vie de tous les jours. Effectivement, le frottement induit de l'irréversibilité.

le rendement en mode frigo (notre moteur est réversible, donc on peut le faire tourner à l'envers), et on utilise notre moteur test en mode moteur. On trouve alors que $|W| < |W'|$, soit finalement, $W = W'$:

“Tous les moteurs réversibles ont le même rendement.”

V. Rendement du moteur réversible

Maintenant, on aimerait calculer ce rendement maximal. Ici, on va considérer un moteur réversible simple (cycle de Carnot, voir TD) et calculer son rendement. Comme tous les moteurs réversibles ont le même rendement, en 1 calcul on a un résultat très général. Lors de l'étude du cycle de Carnot, on trouve que² :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (\dagger)$$

On en déduit aisément :

$$\begin{aligned} \mathcal{R}(T_1, T_2) &= 1 - \frac{T_2}{T_1} \\ &= \frac{T_1 - T_2}{T_1} \end{aligned}$$

Remarquons que le rendement du moteur (réversible) ne dépend que des températures des sources chaudes et froides. Les détails de fonctionnement du moteur n'influent pas sur ce rendement. La conséquence de cette remarque est que si l'on considère un moteur réversible ne fonctionnant pas avec un gaz parfait, Le calcul du rendement est probablement plus difficile à mener, mais doit conduire au même rendement. Ceci implique en particulier que pour tout moteur réversible, $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

Considérons un moteur réversible qui fonctionne entre les températures de 300° K et 400° K. Son rendement est de $\frac{1}{4}$. On en conclut que, pour un moteur réel, sur l'énergie obtenue par combustion de l'essence, moins de $\frac{1}{4}$ est transformée en énergie mécanique. Le reste sert à chauffer l'atmosphère !

Remarquons qu'un moteur électrique n'est pas soumis au même problème. Il n'y a pas en effet de limite théorique sur le rendement d'un moteur électrique, qui peut en principe convertir l'ensemble de l'énergie électrique en énergie mécanique. Dans ce sens, on peut dire que l'énergie thermique est moins noble que l'énergie électrique (ou mécanique) puisqu'on ne peut pas convertir l'une en l'autre sans perte.

2. Nul n'est besoin de retenir cette équation par cœur. Au prochain chapitre, on verra comment la retrouver facilement.

VI. Le moteur réel

On a déduit de notre postulat que le rendement d'un moteur irréversible est inférieur à celui d'un moteur réversible. On peut déduire de cette remarque une relation intéressante :

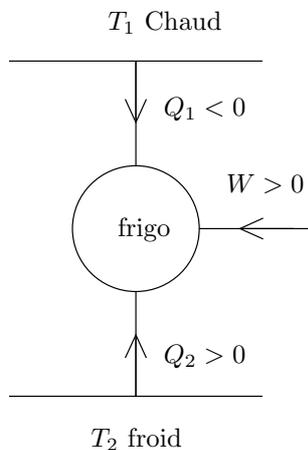
$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{\text{rev}} &\geq \mathcal{R}_{\text{irrev}} \\ 1 - \frac{T_2}{T_1} &\geq 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \\ \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} &\leq 0 \end{aligned}$$

Cette dernière relation est à mettre en parallèle avec la relation (†). La valeur de $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2}$ est une mesure de l'irréversibilité de notre machine. En effet, supposons que cette quantité soit strictement négative. la machine peut-elle être réversible ? Non ! car si elle était réversible, on pourrait la faire tourner à l'envers, et l'on obtiendrait alors $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} > 0$, ce qui est impossible. On en déduit que :

- $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$ pour machines réversibles.
- $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$ pour les machines irréversibles.

VII. Le réfrigérateur idéal

On a utilisé tout à l'heure le fait qu'un moteur fonctionnant à l'envers se comporte comme un frigo, puisqu'en fournissant du travail à la machine, on transfère de l'énergie sous forme de chaleur du point froid au point chaud. Pour le frigo, on dessine le schéma suivant :



Pour comparer l'efficacité de différents frigos, on définit un coefficient de performance :

$$\begin{aligned} \mathcal{P} &= \frac{Q_2}{W} \\ &= -\frac{Q_2}{Q_1 + Q_2} \\ &= -\frac{1}{1 + \frac{Q_1}{Q_2}} \end{aligned}$$

Nul n'est besoin de redérouler les démonstrations précédentes, puisqu'un frigo n'est jamais qu'un moteur inversé. On sait donc par avance que tous les frigos réversibles ont le même coefficient de performance, et que le coefficient de performance d'un frigo quelconque est plus faible que celui d'un frigo réversible. D'autre part, en utilisant la relation (†), on en déduit simplement que :

$$\mathcal{P} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

Si l'on considère un frigo standard, dont la température interne est de 273° K, alors que la cuisine est à 300° K, le coefficient de performance est de l'ordre de 10 pour un frigo réversible, c'est à dire que pour 1 Joule fourni sous forme de travail, 10 Joules sont extraits de la source froide.

Remarquez que plus la différence de température est faible, plus le coefficient de performance est grand. En particulier, lorsque vous mettez votre frigo en marche pour la première fois, $T_1 = T_2$ et $\mathcal{P} = \infty$. Bien sûr, votre frigo n'est pas réversible, de sorte que pour $T_1 = T_2$, \mathcal{P} reste fini.

VIII. La pompe à chaleur (pour Axel)

L'étude du frigo considéré plus haut nous donne un résultat assez surprenant. Dans l'application numérique réalisée au-dessus, on voit que, pour 1 J de travail fourni, 10 J sont extraits de la source froide. On en déduit que 9 J sont fournis à la source chaude, ce qui signifie qu'un frigo chauffe votre cuisine (ça peut être embêtant lorsqu'il fait déjà chaud chez vous...).

En revanche, on peut utiliser ce phénomène pour fabriquer des chauffages très efficaces. si vous prenez comme source chaude l'intérieur de votre appartement, et comme source froide l'extérieur (par exemple la terre, l'océan, une rivière...), en fournissant 1 J à votre frigo sous forme de travail, vous récupérez 9 J de chaleur, là où un bête chauffage électrique vous donne 1 J, soit 9 fois plus ! Lorsqu'un frigo est utilisé comme mode de chauffage, on l'appelle une pompe à chaleur. Ce mode de chauffage est peu coûteux d'utilisation et écologique.

Pour comparer différentes pompes à chaleur, on introduit un coefficient de performance, différent de celui du frigo :

$$\begin{aligned} \mathcal{P}' &= \frac{|Q_1|}{W} \\ &= -\frac{Q_1}{W} \\ &= \frac{Q_1}{Q_1 + Q_2} \end{aligned}$$

Pour une pompe à chaleur idéale (réversible)

$$\mathcal{P}' = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$$

toutes les pompes à chaleur ont un coefficient plus faible. En pratique, si l'on réalise une pompe à chaleur avec $\mathcal{P}' \sim 2$, on réalise déjà des économies d'énergie.

IX. Machines à n sources

Pour l'instant, on a considéré des machines monothermes (1 source à 1 température fixée), dithermes (2 températures). On peut imaginer plus compliqué.

Considérons une machine en contact avec des réservoirs aux températures T_1, T_2, \dots, T_n , et échangeant des quantités de chaleur $Q_1, Q_2 \dots Q_n$. Peut-on trouver une relation du style de (†) ?

Pour ce faire, on considère une autre source, à la température T_0 , et n moteurs réversibles dithermes. Le i^e moteur fonctionne entre les températures T_0 et T_i , reçoit une quantité de chaleur $-Q_i$ de la source à température T_i , et reçoit une quantité de chaleur Q'_i de la source à température T_0 . Globalement, il n'y a pas d'échange énergétique avec la source à température T_i . Par conséquent, la machine à n source plus les n moteurs dithermes fonctionne comme une machine monotherme (et notre postulat nous dit quelque chose sur ce type de machine).

Les moteurs dithermes que l'on a ajouté sont réversibles. On peut donc écrire les relations :

$$\begin{aligned} -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q'_1}{T_0} &= 0 \\ -\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q'_2}{T_0} &= 0 \\ &\dots \\ -\frac{Q_n}{T_n} + \frac{Q'_n}{T_0} &= 0 \end{aligned}$$

Faisons la somme de ces égalités. On trouve :

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = \frac{1}{T_0} \sum_{i=1}^n Q'_i \quad (\ddagger)$$

Rappelons que la machine à n source plus les n moteurs dithermes fonctionne comme une machine monotherme. Elle ne peut pas fournir de travail à l'environnement, de sorte que $\sum_{i=1}^n Q'_i \leq 0$. On en déduit que :

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (\S)$$

C'est l'équation de Clausius. Remarquons que l'égalité est obtenue lorsque la machine à n sources plus les n moteurs dithermes est une machine réversible, ce qui implique (comme les moteurs sont réversibles) que la machine à n sources soit elle-même réversible.

X. Quelques mots sur la notion de température

Historiquement, le concept de température a beaucoup évolué. Cette notion a d'abord été introduite phénoménologiquement, pour décrire l'équilibre entre 2 corps : si leur température est égale, les corps sont en équilibre thermique, si non, les caractéristiques de ces corps vont évoluer jusqu'à atteindre un état d'équilibre (si on leur en laisse le temps). Ceci nous permet de décider si un corps est plus froid ou plus chaud qu'un autre, mais ne nous permet pas de définir une échelle.

Pour fixer une échelle, on peut utiliser une conséquence physique d'un changement de température. Par exemple, on remarque que le mercure se dilate lorsqu'on le chauffe. On met donc du mercure dans un réservoir muni d'un tube. On fait une marque indiquant le volume du mercure à la solidification de l'eau et une autre marque à l'évaporation de l'eau. Ensuite, on divise cet intervalle en 100 degrés, et on construit ainsi une échelle de température. On obtient ainsi un thermomètre. Cette échelle de température est très pratique dans la vie de tous les jours (gamme de températures assez réduite, précision peu importante), mais lorsqu'on veut faire des mesures précises, on s'aperçoit que si l'on remplace le mercure par de l'alcool, on n'obtient pas exactement la même échelle de température (un degré sur un thermomètre à mercure n'est pas exactement égal à un degré du thermomètre à alcool. D'autre part, si l'on considère des températures très basses, le mercure et l'alcool se solidifient, et l'on ne peut plus utiliser notre thermomètre. Il faut alors reconstruire une échelle de température...)

Lorsqu'on a étudié les gaz parfaits, on s'est aperçu que, quelle que soit la composition de notre gaz, il suivait l'équation d'état : $PV = nRT$. Dans quelle échelle la température est-elle calculée ? échelle du thermomètre à mercure ? à alcool ? En fait, l'équation d'état est valable dans une échelle de température... où l'équation est valable. On peut voir l'équation d'état comme la définition d'une échelle de température (par exemple, à pression fixée, T est proportionnelle à V , et l'on peut donc construire un thermomètre), souvent appelée température thermodynamique, plus intrinsèque que celle qu'on obtient avec une température à alcool ou à mercure puisque c'est la même échelle pour tous les gaz parfaits³. Il se trouve que les différences entre cette échelle, et l'échelle du thermomètre à alcool sont toutes petites dans la gamme de température de la vie quotidienne et c'est pour ça que toute cette histoire ne nous embête pas trop.

On rencontre un dernier problème quand on mesure des très basses températures, où il n'existe plus de gaz. Dans ce cas on ne dispose plus de notre échelle de tem-

3. Notez que c'est aussi la température que l'on utilise dans l'approche statistique du gaz parfait, et en physique statistique plus généralement.

température privilégiée (température thermodynamique). Il faut alors réaliser que la température qui apparaît dans l'équation (§) est mesurée dans cette même échelle de température thermodynamique (remarquez que pour obtenir cette formule on a utilisé les résultats obtenus dans l'étude du cycle de Carnot pour un gaz parfait, pour lequel la température est mesurée dans l'échelle de température thermodynamique). L'équation (§) nous permet donc de définir l'échelle de température thermodynamique dans le domaine où il n'existe pas de gaz parfait. Ainsi, si l'on a une manip, avec une source à la température T_0 tellement froide qu'aucun corps n'est gazeux à cette température, on peut imaginer construire un moteur ditherme réversible fonctionnant entre la température T_0 et une température T_1 plus élevée, mesurer les échanges énergétiques Q_1 et W , remonter ainsi à Q_0 . La température T_0 peut alors être déterminée comme $T_0 = T_1 \frac{Q_0}{Q_1}$.

Chapitre 7

L'entropie

Dans le chapitre précédent, on a vu comment notre postulat, le second principe de la thermodynamique, nous permet de trouver des bornes sur le rendement de différentes machines dithermes. On a également vu que, pour une machine marchant de façon cyclique en contact avec des réservoirs à des températures différentes, il existe une relation entre la quantité de chaleur échangée avec ces sources (voir équation (§)). Cette relation est absolument fondamentale pour la suite des événements.

I. Cycles réversibles

Pour voir l'importance de cette relation, considérons une transformation réversible cyclique. Dans un diagramme (P, V) , cette transformation est représentée par une courbe fermée \mathcal{C} . Lors de cette transformation, le système (qui n'est pas forcément un gaz parfait!) a des valeurs bien déterminées de température, de pression, d'énergie, etc. Comme on l'a déjà discuté, pour effectuer en pratique une transformation réversible (ou au moins quelque chose qui s'en rapproche), on doit mettre en contact notre système avec un autre système dont les variables thermodynamiques sont très proches, attendre l'équilibre et renouveler l'expérience.

Ainsi, on va obtenir un changement de température en mettant notre système en contact avec une infinité de réservoirs à des températures très proches, chaque réservoir échangeant une quantité d'énergie infime avec notre système. On peut généraliser l'équation (§) à ce cas : en notant δQ la quantité de chaleur reçue d'une source à la température T , on obtient :

$$\int_{\mathcal{C}} \frac{\delta Q}{T} = 0$$

On a égalité car on considère une transformation réversible.

Cette dernière égalité est tout à fait importante. Elle nous permet de montrer le résultat suivant :

Soient A et B deux points dans le diagramme (P, V) :

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

ne dépend pas du chemin suivi pour aller de A à B



Démonstration : Pour montrer ce résultat, considérons deux chemins \mathcal{C}_1 et \mathcal{C}_2 allant de A à B . On va montrer que l'intégrale calculée sur ces deux chemins sont égales. Si l'on décrit le chemin \mathcal{C}_1 puis le chemin \mathcal{C}_2 à l'envers, on parcourt un chemin fermé : la transformation est cyclique. On en déduit que :

$$\begin{aligned} \int_{\mathcal{C}_1, -\mathcal{C}_2} \frac{\delta Q}{T} &= 0 \\ \int_{\mathcal{C}_1} \frac{\delta Q}{T} - \int_{\mathcal{C}_2} \frac{\delta Q}{T} &= 0 \\ \int_{\mathcal{C}_1} \frac{\delta Q}{T} &= \int_{\mathcal{C}_2} \frac{\delta Q}{T} \end{aligned}$$



II. Définition de l'entropie

On conclut que l'intégrale ne dépend que des points de départ et d'arrivée, pas du chemin suivi entre ces deux points. Par conséquent, on peut écrire que l'intégrale entre A et B est égale à "quelque chose en B moins quelque chose en A "

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} = S(B) - S(A) \quad (*)$$



L'équation précédente nous définit une fonction S (ou plus précisément la différence de cette fonction en deux points différents), qui s'appelle l'entropie. L'entropie s'exprime en J/K dans les unités du système international. Si l'on se donne un point de référence (par exemple en posant que l'entropie en O est nulle), on a maintenant une méthode pour calculer l'entropie en n'importe quel point¹ :

1. Cette discussion est très similaire à ce qu'on fait pour calculer

- On choisit un chemin reliant notre point de référence O et A (tous les chemins donnant le même résultat, on a intérêt à choisir le plus simple)
- on calcule l'intégrale $\int_O^A \frac{\delta Q}{T}$
- $S(A) = S(O) + \int_O^A \frac{\delta Q}{T} = \int_O^A \frac{\delta Q}{T}$

Remarquez que $S(A)$ ne dépend que de l'état du système en A . On a donc mis en évidence l'existence d'une nouvelle fonction d'état. Bien sûr, cette fonction n'est pas indépendante des autres (on sait expérimentalement que l'état d'un gaz à l'équilibre est décrit par deux variables uniquement), et il existe donc une fonction d'état, du type $S = S(P, V)$. Cette variable est-elle intensive ou extensive? Deux façons de répondre :

- Considérons un système 2 fois plus grand. On veut pour autant lui faire subir le même traitement (le porter à la même température...). On aura un transfert de chaleur δQ 2 fois plus grand. La variation d'entropie sera donc 2 fois plus grande
- Plus simple : $\frac{\delta Q}{T}$ est le rapport d'une variable extensive et d'une variable intensive. C'est donc une variable extensive. On en conclut que l'entropie est également extensive.

S étant extensive, on peut être amené à introduire une entropie par mole ou par unité de masse...

De l'équation (*), on peut tirer une forme différentielle pour l'entropie :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (\dagger)$$

On note la différentielle avec un d (pas un δ) car c'est une différentielle exacte (puisque l'intégrale entre 2 points de cette différentielle ne dépend pas du chemin suivi), (puisque l'on l'obtient à partir d'une fonction S).

Grâce à l'équation précédente, on peut réécrire la relation entre travail, chaleur et variation d'énergie sous la forme :

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W \\ dU &= TdS - PdV \end{aligned}$$

Dans le chapitre suivant, on utilisera cette relation en long, en large et en travers. On verra à cette occasion que, même si l'on ne sait rien sur la forme précise de S , on est capable de faire pas mal de prédictions non triviales.

III. Variation d'entropie de l'univers

Il faut réaliser que, lors de notre transformation réversible, l'entropie du système a changé, mais l'entropie des

l'énergie potentielle d'un système, qu'on obtient en intégrant $-\vec{F} \cdot d\vec{r}$ le long d'un chemin reliant un point de référence au point où l'on veut connaître la valeur de l'énergie potentielle.

réservoirs aussi. Il est facile de voir que, dans nos notations, le réservoir à la température T a reçu une quantité de chaleur $-\delta Q$, donc sa variation d'entropie est de $-\frac{\delta Q}{T}$. La variation d'entropie des réservoirs est :

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{res.}} &= - \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \\ &= -\Delta S_{\text{sys.}} \end{aligned}$$

de sorte que :

$$\Delta S_{\text{res.}} + \Delta S_{\text{sys.}} = 0$$

“Lors d'une transformation réversible, l'entropie de l'univers est constante”



Ici, on entend par univers le système que l'on étudie et les réservoirs avec lesquels il est mis en contact.

IV. Transformations irréversibles

Notre définition de l'entropie utilise une transformation réversible (quelconque) reliant notre origine de l'entropie O au point A où l'on cherche à calculer l'entropie. Une fois cette définition posée, on peut se demander comment varie l'entropie lors d'une transformation irréversible.

Dans ce cas, les choses sont plus complexes. En particulier, la température du système n'est plus égale à la température de la source, et pour cause puisque la température du système n'est en général pas bien déterminée (le système n'est pas à l'équilibre)! Il est donc hors de question d'écrire $\delta Q/T$ avec le δQ et le T correspondant à la transformation irréversible considérée. On peut toutefois dire des choses, même dans ce cas là. Tout d'abord, l'entropie est une variable d'état, donc la variation d'entropie ne dépend que des états initiaux et finaux (pas du chemin suivi). Par conséquent, si la transformation irréversible fait passer le système de l'état A à l'état B , la variation d'entropie est $\Delta S = S(B) - S(A)$ (si tout ça vous paraît évident, c'est bon signe!).

Supposons maintenant que, lors de cette transformation irréversible, le système reçoive une quantité de chaleur Q_1 d'une source à température T_1 , Q_2 d'une source à température T_2, \dots, Q_n d'une source à température T_n . Considérons maintenant un processus réversible amenant le système de l'état A à l'état B , représenté par un chemin \mathcal{C} . On peut alors étudier ce qui se passe lorsqu'on combine la transformation irréversible allant de A à B et la transformation réversible $-\mathcal{C}$ allant de B à A . Globalement, on est parti de A et on est arrivé en A .

Ce processus est donc cyclique. On peut par conséquent utiliser la formule de Clausius :

$$\frac{Q_1}{T_1} + \dots + \frac{Q_n}{T_n} + \int_{-c} \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Exprimons cette inégalité en terme de variations d'entropie. Les premiers termes sont égaux à (moins) les variations d'entropie de chacun des réservoirs, et le dernier terme est égal à (moins) la variation d'entropie du système.

$$\begin{aligned} -\Delta S_{\text{res.}} - \Delta S_{\text{sys.}} &\leq 0 \\ \Delta S_{\text{res.}} + \Delta S_{\text{sys.}} &\geq 0 \end{aligned} \quad (\ddagger)$$

On voit donc que :

“Lors d’une transformation irréversible, l’entropie de l’univers augmente” ♡

Le résultat précédent est particulièrement puissant lorsqu'on l'applique à des systèmes isolés thermiquement puisqu'alors, il n'existe pas de réservoir avec qui échanger de la chaleur ($\Delta S_{\text{res.}} = 0$). Dans ce cas, on en déduit que $\Delta S_{\text{sys.}} \geq 0$, l'égalité correspondant à une transformation réversible.

Petit exemple Considérons deux gros réservoirs aux températures T_1 et T_2 , avec $T_1 > T_2$, isolés du reste du monde et calculons l'augmentation de l'entropie de l'univers lorsqu'une quantité de chaleur Q passe du réservoir 1 vers le réservoir 2.

Variation d'entropie du réservoir 2 :

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2}$$

Variation d'entropie du réservoir 1 :

$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1}$$

Variation d'entropie de l'univers :

$$\Delta S = Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Comme $T_1 > T_2$, on a bien augmentation de l'entropie de l'univers.

On peut voir ce problème à l'envers. Supposons que l'on ne sache pas dans quel sens se déplace la chaleur (de 1 à 2 ou le contraire?). Notre calcul de variation d'entropie de l'univers est toujours valable. Comme on sait que toutes les transformations conduisent à une augmentation de l'entropie, on en déduit que Q doit être positif, donc que de l'énergie est transférée sous forme de chaleur de 1 vers 2.

V. Entropie d'un gaz parfait

1) Par les intégrales

Pour se faire la main, calculons l'entropie d'un gaz parfait dans l'état A caractérisé par P, V, T . Pour ce faire, on se fixe une origine des entropies en $O : S(O) = 0$. Pour construire l'entropie, on choisit un chemin reliant O à A . On fait d'abord une transformation à pression constante de (P_O, V_O) à l'état B caractérisé par (P_O, V) , puis une transformation à volume constant de (P_O, V) à (P, V) . Pour simplifier les calculs, on fera l'hypothèse que les capacités calorifiques sont indépendantes de la température.

La variation d'entropie entre O et B est :

$$\begin{aligned} S(B) - S(O) &= \int_{T_O}^{T_B} \frac{\delta Q}{T} \\ &= \int_{T_O}^{T_B} \frac{C_P}{T} dT \\ &= C_P \ln \left(\frac{T_B}{T_O} \right) \end{aligned}$$

La variation d'entropie entre B et A est :

$$\begin{aligned} S(A) - S(B) &= \int_{T_B}^{T_A} \frac{\delta Q}{T} \\ &= \int_{T_B}^{T_A} \frac{C_V}{T} dT \\ &= C_V \ln \left(\frac{T_A}{T_B} \right) \end{aligned}$$

Exprimons maintenant T_B en fonction des données de notre problème. Entre O et B , la transformation est effectuée à pression constante, de sorte que $T_B/T_O = V/V_O$. Entre B et A , le volume est constant de sorte que $T_A/T_B = P/P_O$. On peut donc réécrire l'équation sous la forme :

$$S(A) = C_P \ln \left(\frac{V}{V_O} \right) + C_V \ln \left(\frac{P}{P_O} \right)$$

Rappelons nous la définition du coefficient $\gamma = C_P/C_V$ introduite lors de la discussion des transformations adiabatiques quasi-statiques. On peut alors exprimer l'entropie du gaz parfait sous la forme :

$$S = C_V \ln \frac{PV^\gamma}{P_O V_O^\gamma}$$

Quelques remarques Les unités de l'entropie sont effectivement des J/K, comme C_V et nR .

La formule de l'entropie des gaz parfaits nous indique que lors d'une transformation adiabatique quasi-statique, l'entropie ne varie pas. Ça n'est pas très étonnant si l'on veut bien se souvenir que $dS = \delta Q/T$ (donc si $\delta Q = 0$, $dS = 0$).

2) Par les équations différentielles

Une manière plus élégante (mais équivalente) de mener les calculs part de la forme différentielle (§). Pour un gaz parfait, on se souvient que l'énergie interne ne dépend que de la température (voir chapitre sur les gaz parfaits), de sorte que $dU = C_v dT$. On en déduit :

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P dV}{T}$$

En utilisant l'équation d'état des gaz parfaits, on peut écrire :

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

Si l'on rapproche cette expression de la différentielle de l'entropie par rapport à T et V :

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV$$

on en déduit que :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V &= \frac{C_V}{T} \\ \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T &= \frac{nR}{V} \end{aligned}$$

De la première équation, on déduit que $S(T, V) = C_V \ln T + f$. Ici, f est une constante d'intégration. Constante, ça signifie constant par rapport à T , mais ça peut tout à fait dépendre du volume. Donc, en toute généralité, $f = f(V)$.

La deuxième équation devient alors :

$$\frac{\partial f(V)}{\partial V} = \frac{nR}{V}$$

d'où l'on tire : $f(V) = nR \ln(V) + \text{cte}$ Maintenant, cte est une constante qui ne dépend ni de V ni de T (c'est une vraie constante).

Les expressions qu'on a écrites plus haut ne sont pas tout à fait satisfaisantes car on prend le logarithme d'une température, d'un volume. On ne sait pas attribuer de dimension à cette quantité ($\ln(1\text{mètre})$ s'exprime en m, en $\text{m}^2 \dots$?). Pour régler ce problème, souvenons nous que l'on a besoin d'un point de référence pour définir l'entropie. Par exemple : $S(V_0, T_0) = 0$. Dans ces conditions, on voit que la constante est égale à $S(O) = -C_V \ln T_0 - nR \ln V_0$.

On trouve finalement, en mettant tous ces bouts ensemble :

$$S = nR \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) + C_V \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (§)$$

qui coïncide (après utilisation de l'équation d'état des gaz parfaits) avec le résultat précédent.

VI. Entropie et état d'équilibre

Pour illustrer l'intérêt de la notion d'entropie, on va étudier la situation suivante :

Considérons deux enceintes fermées, de même volume V , contenant une même quantité (n moles) de gaz (supposé parfait), initialement à des températures différentes T_1 et T_2 . On isole ces enceintes du reste du monde. On place ces enceintes en contact afin d'autoriser les échanges thermiques. Toutefois, on sépare les bouteilles assez rapidement, de sorte que l'équilibre n'a pas le temps de s'instaurer. Que peut-on dire sur l'état final de nos systèmes ? Pour répondre à cette question, nous allons calculer la variation d'entropie entre l'état initial (connu) et l'état final, dans lequel les températures sont T_3 et T_4 .

Mais tout d'abord, il faut réaliser que les températures T_3 et T_4 ne sont pas indépendantes. En effet, puisque les enceintes sont isolées du reste du monde, l'énergie est conservée. Par conséquent

$$C_v T_1 + C_v T_2 = C_v T_3 + C_v T_4$$

soit encore :

$$T_1 + T_2 = T_3 + T_4$$

À l'aide de l'équation (§), on peut maintenant calculer les variations d'entropie. Pour le premier réservoir, la variation d'entropie est de :

$$\Delta S_1 = C_V \ln \frac{T_3}{T_1}$$

Pour le second :

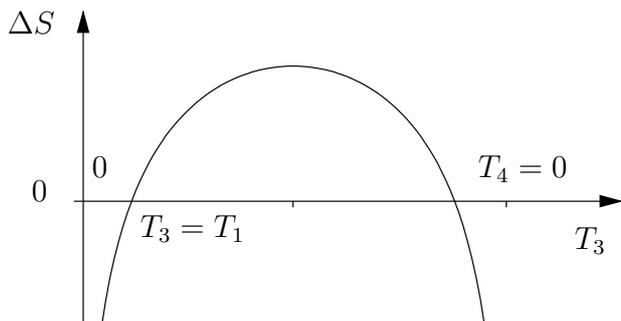
$$\begin{aligned} \Delta S_2 &= C_V \ln \frac{T_4}{T_2} \\ &= C_V \ln \frac{T_1 + T_2 - T_3}{T_2} \end{aligned}$$

de sorte que :

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_3(T_1 + T_2 - T_3)}{T_1 T_2}$$

Étudions la fonction précédente. On remarque que :

- La fonction est symétrique par rapport à $(T_1 + T_2)/2$
- La fonction tend vers moins l'infini quand $T_3 \rightarrow 0$ et quand $T_3 \rightarrow T_1 + T_2$, qui est équivalent à $T_4 \rightarrow 0$.
- Pour $T_3 = T_1$, la variation d'entropie est nulle (ça n'est pas très étonnant).



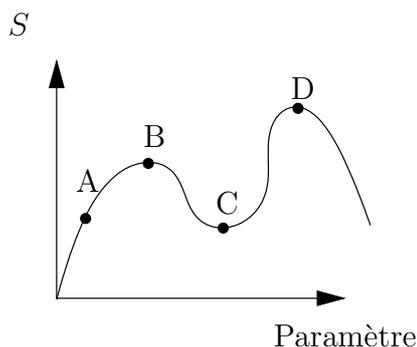
Les états accessibles par notre transformation irréversible sont ceux qui conduisent à une variation d'entropie positive. Ce sont donc ceux qui conduisent à une température $T_1 < T_3 < T_2$.

Une fois atteint le nouvel état d'équilibre, on pourrait répéter notre expérience (remettre en contact nos deux enceintes...). Toutefois, en observant la courbe précédente, on s'aperçoit qu'il existe un point particulier : le point $T_3 = (T_1 + T_2)/2$, qui correspond à un maximum de l'entropie. En effet, à ce point, en faisant varier la température T_3 , on ne peut pas augmenter l'entropie. Par conséquent, tout changement est interdit par le principe d'augmentation de l'entropie. On en déduit que

Le maximum de l'entropie correspond à l'état d'équilibre du système ♡

Cette discussion est bien sûr plus générale que ce que l'on vient de dire. Si l'on dispose d'un système isolé du rest du monde, soumis initialement à une contrainte, et qu'on libère cette contrainte (dans l'exemple précédent, la contrainte c'est l'impossibilité pour les systèmes d'échanger de la chaleur), le système tend à augmenter son entropie. L'état d'équilibre correspond à un maximum de l'entropie.

Considérons un système dont l'entropie est donnée par le diagramme suivant :



Sans aucun calcul, on peut dire que A est un état instable : si l'on libère la contrainte, le paramètre va augmenter. Les points B et D sont des maxima, et vont correspondre à des états d'équilibre. Toutefois, on remarque que l'entropie en D est plus grande que celle en B. Il est donc possible que le système passe de l'état B à l'état

D. L'état B s'appelle un état métastable, et on en rencontrera dans la suite, lors de l'étude des transitions de phase.

VII. Entropie et dégradation de l'énergie

On a déjà vu que l'on n'est pas capable de transformer entièrement de la chaleur en travail, ce qui nous a amené à faire une gradation dans les différentes formes d'énergie : L'énergie thermique est moins noble que l'énergie mécanique, puisque la première ne peut être convertie entièrement en la seconde, alors que l'on peut très simplement convertir l'énergie mécanique en énergie thermique.

On peut maintenant relier l'augmentation d'entropie lors d'une transformation irréversible, à la quantité d'énergie qui ne peut plus être convertie en travail, à cause de l'irréversibilité du processus. Prenons d'abord un exemple simple.

1) Exemple simple

Considérons deux réservoirs de températures T_1 et T_2 ($T_1 > T_2$), et un réservoir de température T_0 plus basse. On dispose d'un moteur ditherme réversible, fonctionnant entre les températures T_1 et T_0 , qui nous permet de transformer une quantité de chaleur Q en travail : $W = (1 - T_0/T_1)Q$.

Au lieu de tirer la quantité de chaleur Q depuis le réservoir, on peut commencer par faire passer cette quantité de chaleur du réservoir à la température T_1 à celui de température T_2 , puis de transformer cette quantité de chaleur en travail à l'aide de notre moteur réversible. On obtient alors une quantité de chaleur $W' = (1 - T_0/T_2)Q < W$.

Dans la deuxième formule, on a produit moins de travail, bien que l'on utilise un moteur réversible. Pour être précis, une quantité d'énergie $W' - W = (1/T_2 - 1/T_1)T_0Q$ n'a pu être transformée en travail. On interprète ce résultat de la façon suivante : le passage de la quantité de chaleur Q d'un réservoir à l'autre (de façon irréversible) a fait augmenter l'entropie de l'univers, et a dégradé de l'énergie. Pour être plus explicite, on remarque que $W' - W = T_0\Delta S$. On voit donc que plus la variation d'entropie est grande, plus grande est le manque à gagner en travail.

Nous allons maintenant voir que l'égalité précédente peut être généralisée à des situations plus compliquées.

2) Cas général

Considérons une machine, échangeant des quantités de chaleur $Q_0...Q_n$ avec n réservoirs aux températures $T_0...T_n$, et fournissant une quantité de travail W . Cette

machine fonctionne de manière irréversible, de sorte que l'entropie augmente de ΔS . On veut savoir combien d'énergie nous échappe du fait que la machine fonctionne de façon irréversible. Pour ce faire, on va considérer une machine réversible, qui échange les mêmes quantités de chaleur avec ces réservoirs. Une telle machine peut par exemple être constituée de machines dithermes réversibles fonctionnant entre chacun des réservoir, et un réservoir auxiliaire. On choisit pour la température de ce réservoir auxiliaire T_0 , la température du réservoir le plus froid.

Notre nouvelle machine réversible produit exactement les mêmes changements sur les réservoirs, de sorte que la variation d'entropie des réservoirs sont identiques. Toutefois, notre machine est maintenant réversible : la variation d'entropie doit être nulle. Un peu de réflexion nous conduit à la conclusion que la variation d'entropie du réservoir auxiliaire doit être égale et opposée à la variation d'entropie de la machine irréversible. Par conséquent, une quantité de chaleur $Q' = -\Delta ST_0$ doit sortir de ce réservoir auxiliaire. Comme les quantités de chaleurs échangées avec chacun des réservoirs sont fixées, le premier principe de la thermodynamique nous pousse à conclure que Q' doit sortir de la machine sous forme de travail.

On en conclut que la machine fonctionnant réversiblement fournit une quantité de travail ΔST_0 supplémentaire par rapport à la machine irréversible. Ceci nous donne une interprétation intéressante de la variation d'entropie. ΔST_0 est la quantité de travail qui nous échappe à cause de l'irréversibilité de la transformation.

VIII. Interprétation probabiliste de l'irréversibilité

Pour finir ce chapitre d'introduction à l'entropie, nous allons donner une interprétation de l'entropie en physique statistique. À nouveau, je ne parle de physique statistique que pour donner un autre éclairage sur ce sujet, mais ne vous demanderai pas, ni en TD ni en examen, d'utiliser ces concepts.

Considérons un gaz parfait, dont les atomes n'interagissent pas entre eux, que nous plaçons dans une enceinte composées de deux chambres de même volume reliées entre elles. Comme les molécules ne se parlent pas, chaque atome a une probabilité $\frac{1}{2}$ de se trouver dans la chambre de gauche, indépendamment de la position des autres atomes.

On veut maintenant calculer la probabilité $P(N, N_1)$ pour que, sur les N atomes présent dans l'enceinte, N_1 se trouvent dans la chambre de gauche. Prenons un exemple simple :

Si $N = 1$: L'atome se trouve soit à gauche (proba $1/2$)

soit à droite (proba $1/2$) donc $P(1, 0) = P(1, 1) = 1/2$

Si $N = 2$: Numérotons nos deux atomes. On a 4 états possibles, puisque chaque atome peut être dans une des deux chambres. Quelle est la proba pour n'avoir aucun atome dans la chambre de gauche? Pour réaliser cette situation, il faut que l'atome 1 se trouve dans la chambre de droite (proba $1/2$) et que l'atome 2 se trouve dans la chambre de droite (proba $1/2$). Ceci se produit avec une proba de $1/4$: $P(2, 0) = 1/4$. Le même raisonnement conduit à $P(2, 2) = 1/4$. Comme d'autre part, $P(2, 0) + P(2, 1) + P(2, 2) = 1$, on en déduit que $P(2, 1) = 1/2$. Pourquoi cette proba est-elle deux fois plus grande que les autres? Parce que si l'on a 1 atome dans la chambre de gauche, c'est soit l'atome 1 (l'atome 2 se trouvant alors dans la chambre de droite) soit l'atome 2.

pour N quelconque : Le même raisonnement que précédemment conduit au résultat

$$P(N, N_1) = \frac{C_N^{N_1}}{2^N}$$

où $C_N^{N_1}$ est le coefficient binomial, qui vaut :

$$C_N^{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$$

Étudions maintenant cette loi de probabilité pour N grand. Pour cela, on a besoin de la formule de Stirling, qui approxime le factoriel d'un grand nombre :

$$\ln(N!) \sim N \ln N - N$$

On en déduit une approximation pour $P(N, N_1)$:

$$P(N, N_1) = \exp \left(N \ln \left(\frac{N}{N - N_1} \right) + N_1 \ln \left(\frac{N - N_1}{N_1} \right) \right)$$

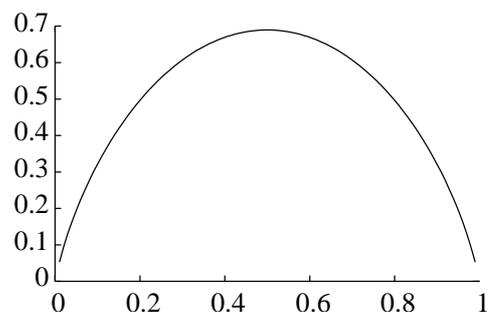
Si l'on introduit maintenant $\alpha = N_1/N$ qui indique la fraction d'atomes dans la chambre de gauche, on obtient :

$$\frac{\ln(P(N, \alpha))}{N} = f(\alpha) \quad (\heartsuit)$$

où

$$f(\alpha) = -(\alpha \ln(\alpha) + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha))$$

La fonction $f(\alpha)$ est représentée sur le graphe suivant :



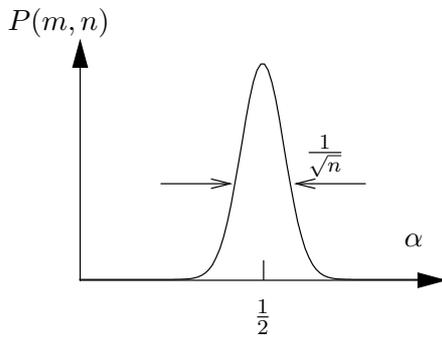
On observe que $f(\alpha)$ ressemble (au voisinage de $\alpha = 1/2$) à une parabole. On peut rendre cette remarque quantitative en faisant un développement limité (voir l'Annexe II.) au voisinage de $\alpha = 1/2$.

$$f(\alpha) \sim \ln(2) - 2 \left(\alpha - \frac{1}{2} \right)^2$$

On en déduit alors que, lorsque N est grand, la loi de probabilité est donnée par

$$P(N, N_1) \sim e^{-2N(\alpha - \frac{1}{2})^2}$$

On voit que la loi de probabilité tend vers une loi normale : $P(m, n)$ tend vers une Gaussienne. Il est très intéressant de noter que cette Gaussienne a une largeur de l'ordre de $1/\sqrt{N}$, de sorte que plus le nombre d'atomes est grand, plus la loi est piquée.



Ce comportement est très intéressant car, pour N grand, $P(N, N_1)$ est essentiellement nul lorsque $|\alpha - 1/2|$ est plus grand que quelques fois $1/\sqrt{N}$. Par conséquent, si l'on prend 10^{23} atomes, même si l'on ne fixe pas mécaniquement le nombre d'atomes dans chaque chambre (en mettant par exemple une paroi), le comportement statistique des atomes fait que α est fixé à $1/2$ avec une précision relative de 10^{-11} . Bien sûr, il est toujours possible que $\alpha = 1/4$ (1/4 des atomes se mettent dans la même enceinte), mais la probabilité de cet événement est tellement faible que l'on peut l'oublier. Pour avoir un ordre de grandeur, considérons une mole de gaz, et calculons le rapport

$$P(N, \frac{N}{2})/P(N, \frac{N}{4}) = \exp\left(-\frac{2 \times 6.10^{23}}{16}\right)$$

C'est un nombre très proche de zéro. Il faut écrire 10^{11} zéros après la virgule, avant d'avoir un chiffre non nul. On en conclut que, même si l'on observe notre gaz pendant des milliards d'années, il est extrêmement improbable qu'on observe à un moment cet état (pourtant autorisé) du système.

Considérons maintenant une situation légèrement différente. On dispose de deux enceintes de même volume, remplies de gaz parfait. Initialement, 1/4 des atomes se trouvent dans le réservoir de gauche, et 3/4 dans celui de

droite. On met en contact nos deux enceintes. Comment évolue l'équilibre ?

D'après notre discussion, on voit bien que, même si il est en principe possible que le nombre d'atomes dans la chambre de gauche diminue, ceci est très peu probable. En pratique, le nombre d'atomes dans la chambre de gauche augmente.

IX. L'entropie en physique statistique

Pour finir, on peut trouver une relation très troublante entre entropie d'un état et sa probabilité. Pour cela, calculons l'entropie de l'état où n_1 moles se trouvent dans la chambre de gauche, et $n_2 = n - n_1$ moles sont dans celle de droite, les deux chambres ayant le même volume V_0 . On va s'intéresser à la variation de l'entropie avec n_1 . On se place dans les conditions où la température ne varie pas lors de ces transformations, et vaut T_0 dans les deux chambres (on place nos deux enceintes dans un bain-marie, dont la température T_0 ne varie pas). Pour calculer la variation d'entropie lorsque dn_1 moles passent de la chambre de gauche à celle de droite. Pour cela, il faut trouver une transformation quasi-statique transformant l'état (n_1, n_2) en l'état $(n_1 + dn_1, n_2 - dn_1)$.

On va choisir le processus suivant, où toutes les transformations sont isothermes :

- On isole dn_1 moles dans l'enceinte de gauche (qui occupent un volume $V_0 dn_1/n_1$), et on l'extrait de la chambre.
- On dilate les $n_1 - dn_1$ moles de gaz du volume $V_0(1 - dn_1/n_1)$ au volume V_0 .
- On contracte les $n - n_1$ moles de gaz dans la chambre de droite du volume V_0 au volume $V_0(1 - dn_1/(n - n_1))$
- On dilate les dn_1 moles de gaz extraites de la chambre de gauche du volume $V_0 dn_1/n_1$ au volume $V_0 dn_1/(n - n_1)$
- On peut vérifier que la pression des dn_1 moles de gaz est égale à celle des $n - n_1$ moles, puisque le rapport des nombres de moles et des volumes occupés sont identiques² :

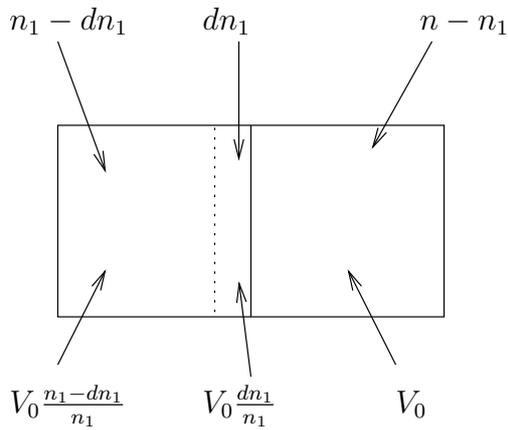
$$\frac{n - n_1}{V_0(1 - dn_1/(n - n_1))} = \frac{dn_1(n - n_1)}{V_0 dn_1}$$

- On peut donc ajouter les dn_1 moles de gaz dans la chambre de droite de façon réversible.

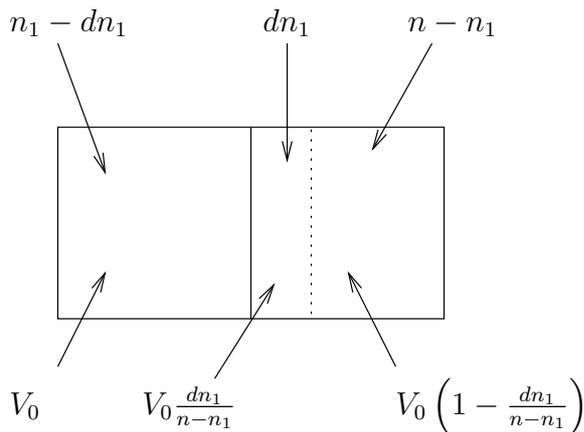
Les processus précédents sont résumés sur les diagrammes suivants :

État initial :

² Plus précisément, ces deux expressions diffèrent par des termes infiniment petits, qui disparaissent lorsque dn_1 tend vers zéro.



État final :



Calculons la variation d'entropie lors de ce processus. Pour cela, comme nos transformations sont isothermes, on utilise la formule (§)

- Pour les $n_1 - dn_1$ moles de gaz, la variation d'entropie est de :

$$\begin{aligned} dS_1 &= (n_1 - dn_1)R \ln \left(\frac{n_1}{n_1 - dn_1} \right) \\ &= -(n_1 - dn_1)R \ln \left(1 - \frac{dn_1}{n_1} \right) \\ &= Rdn_1 \end{aligned}$$

Dans la dernière ligne, on a utilisé le développement limité de la fonction \ln au voisinage de 1, et on n'a conservé que les termes dominants.

- Pour les dn_1 moles de gaz, la variation d'entropie est de :

$$dS_2 = dn_1 R \ln \left(\frac{n_1}{n - n_1} \right)$$

- Finalement, pour les n_2 moles de gaz, la variation d'entropie est de :

$$\begin{aligned} dS_3 &= (n - n_1)R \ln \left(1 - \frac{dn_1}{n - n_1} \right) \\ &= -Rdn_1 \end{aligned}$$

On en déduit la variation d'entropie totale du système :

$$S(n_1 - dn_1) - S(n_1) = dS = dn_1 R \ln \left(\frac{n_1}{n - n_1} \right)$$

Même si l'on ne sait pas intégrer cette équation différentielle, on peut simplement vérifier que sa solution est :

$$S(n_1) = -R(n_1 \ln n_1 + (n - n_1) \ln(n - n_1)) \quad (||)$$

que l'on peut réécrire en terme de $\alpha = n_1/n$:

$$S(n_1) = -Rn(\alpha \ln \alpha + (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha))$$

qui coïncide à une constante multiplicative près au \ln de la probabilité de l'état associé (voir équation (¶))

Ce résultat est très général, puisqu'en physique statistique, on définit (depuis Boltzmann) l'entropie comme :

$$S = k_B \ln \Omega$$

où Ω est le nombre d'états compatibles avec les contraintes macroscopiques de l'état considéré (dans notre cas $C_n^{m_1}$). Le facteur k_B nous permet de donner la bonne dimension à l'entropie (J/K), et est à l'origine du R qui apparaît dans l'équation (||) (pour comparer les deux résultats, il faut exprimer le nombre d'atomes au nombre de moles d'atomes, ce qui fait apparaître le nombre d'Avogadro). L'entropie mesure donc le nombre d'états accessibles au système : plus l'entropie d'un état macroscopique est grand, plus le nombre d'états microscopiques compatibles avec cet état est grand, donc plus la probabilité d'apparition de cet état est importante.

On peut finalement déduire de tout ça une interprétation éclairante du principe d'augmentation de l'entropie de l'univers. On a vu dans la section précédente que, lorsqu'on libère une contrainte, le système évolue vers les états dont la probabilité est la plus grande. Or plus la probabilité d'un état est grande, plus son entropie est grande. Donc, quand on lève une contrainte (comme dans une détente de Joule), un système évolue toujours de sorte que son entropie augmente.

Chapitre 8

Systemes purs

On peut résumer le cheminement du cours de la façon suivante : Dans un premier temps, on a introduit des variables d'état, des observables thermodynamiques (P , V , T , etc.), qui nous ont permis de décrire l'état d'un système. Dans un second temps, on a introduit des fonctions d'état (énergie interne, entropie), qui ne dépendent que de l'état du système (pas de son histoire, c'est à dire pas de la façon dont on a amené le système dans cet état). Ces fonctions d'état ont une grande importance théorique : l'énergie interne d'un système isolé est conservée, et son entropie ne peut pas diminuer. Il faut insister sur l'importance théorique de ces fonctions d'état. En effet, dans les approches de physique statistique, on se fixe en général comme but de calculer ces fonctions d'état car une fois ces fonctions connues on peut en déduire, comme nous le verrons dans la suite, toutes les propriétés observables expérimentalement.

Toutefois, il est très important de noter que l'on ne dispose pas de moyen expérimental pour mesurer l'énergie interne d'un système ou son entropie : contrairement à la température que l'on mesure avec un thermomètre, ou la pression qui se lit sur un baromètre, il n'existe pas de moyen expérimental permettant de dire "l'énergie interne de ce système est de 14 Joules, et son entropie de 27,4 Joule/Kelvin".

Ceci nous amène à la question : quelles sont les quantités que l'on peut mesurer expérimentalement ? En plus des variables d'état, il est possible de tester expérimentalement la réponse d'un système lorsqu'on le soumet à un changement. Par exemple, on peut apporter de la chaleur à notre système (on fait circuler du courant électrique dans une résistance) et l'on mesure la variation de température induite. Le rapport nous donne la *chaleur spécifique*. Il faut tout de même savoir dans quelles condition se déroule notre mesure : si l'on chauffe notre système à volume constant (en enfermant notre système dans une boîte dont les parois sont rigides, ce que l'on peut effectuer facilement pour un gaz) :

$$\delta Q = C_V dT$$

Si en revanche, on effectue cette transformation à pression constante (c'est typiquement le cas lorsqu'on fait une expérience à l'air libre, où la pression du système

s'équilibre avec la pression atmosphérique, constante) :

$$\delta Q = C_P dT$$

Si l'on se souvient que, lors d'une transformation réversible, $\delta Q = T dS$, on peut réécrire les relations précédentes sous la forme :

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

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

On peut tester la réponse du système à d'autres types d'action. Par exemple, on peut augmenter la pression de notre système (en appuyant dessus), et regarder comment varie son volume. Pour qu'il n'y ait pas d'ambiguïté, on impose par exemple que la température soit maintenue constante (en plongeant le système dans un bain-Marie), ou alors que le système est isolé thermiquement de l'extérieur ($\delta Q = 0$ soit encore $S = \text{cte}$). On définit ainsi la compressibilité du système (isotherme ou adiabatique selon les conditions expérimentales) :

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$$

On peut aussi tester comment varie le volume d'un système lorsque sa température augmente, et l'on introduit à cet effet le coefficient de dilatation (à pression constante) :

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

Avec un peu d'imagination, on peut imaginer plusieurs autres coefficients thermodynamiques, définis comme des dérivées partielles de fonctions d'état, et déterminer des processus expérimentaux permettant de mesurer ces quantités.

Ce qu'on va montrer dans la suite, c'est que tous ces coefficients thermodynamiques ne sont pas indépendants, et que l'on peut trouver des relations entre ces quantités. Dans ce but, nous allons dériver un certain nombre de relations mathématiques que nous utiliserons dans la suite.

I. Relations de Maxwell

Considérons une fonction de deux variables $f(x, y)$. On peut se convaincre que les *dérivées croisées* sont égales, c'est à dire que si l'on dérive f par rapport à x , puis par rapport à y , on obtient le même résultat que si l'on effectue les dérivées dans l'ordre inverse.

EXO : vérifiez que ça marche pour quelques fonctions simples, par exemple $f(x, y) = xy^2 \dots$

Maintenant, supposez que l'on connaisse une différentielle exacte :

$$dx = A dy + B dz$$

D'après la définition des dérivées partielles,

$$A = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z$$

$$B = \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y$$

On déduit très simplement de l'égalité des dérivées croisées que :

$$\left(\frac{\partial B}{\partial y} \right)_z = \left(\frac{\partial A}{\partial z} \right)_y$$

♥

Et maintenant, un petit exercice d'application : On connaît la différentielle exacte de l'énergie interne :

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W \\ &= TdS - PdV \end{aligned}$$

En utilisant la relation précédente, on en déduit simplement que :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

Considérons maintenant une autre fonction d'état : $U+PV$ La différentielle de cette fonction d'état est : $d(U - TS) = TdS - PdV - TdS - SdT = -PdV - SdT$ On en déduit donc l'égalité :

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

Si l'on se souvient du lien entre entropie et désordre (ou plus précisément nombre d'états microscopiques accessibles au système), on peut s'attendre à ce que, lorsqu'on augmente le volume d'un système, le nombre de configurations accessibles augmente, et que par conséquent l'entropie augmente. On en déduit que, généralement, la température augmente avec la pression dans les processus à volume constant ($V = cte$).

Toutefois, on peut trouver des contre-exemples. Ainsi, considérez un morceau de caoutchouc. À l'échelle microscopique, il est composé de chaînes imbriquées les unes dans les autres. Si on étend le morceau de caoutchouc,

les chaînes sont tendues, et ne peuvent pas être dans beaucoup de configurations (état plutôt ordonné). En revanche si l'on comprime le caoutchouc, les chaînes ne sont plus tendues : il existe plus de configurations (état plutôt désordonné). On en déduit que, en ce qui concerne le caoutchouc, l'entropie diminue lorsque le volume augmente. Par conséquent, $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ est négatif...

On peut construire quatre équations de Maxwell, en utilisant les fonctions d'état U , $U + PV$, $U - TS$, $U + PV - TS$. Je ne vous demande pas de connaître ces relations par cœur, par contre, il est important de savoir les retrouver...

II. Relations entre dérivées partielles

Supposons que l'on dispose d'un système que l'on décrit par trois variables d'état x , y et z qui ne sont pas indépendantes (par exemple la température, le volume et la pression). Cela signifie que l'on peut écrire $x(y, z)$. Si l'on écrit la différentielle de x , on obtient :

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

On peut tout aussi bien dire que y est une fonction de x et de z . La différentielle de y nous donne :

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

Si l'on reporte cette expression dans la précédente, on obtient :

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

Cette égalité doit être satisfaite pour toutes les valeurs de dx et de dy . La seule manière de satisfaire cette équation est que :

$$\begin{aligned} 1 &= \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \\ 0 &= \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \end{aligned}$$

que l'on peut réécrire (et retenir) sous la forme plus explicite :

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

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1 \quad (\dagger)$$

♥

III. Applications

Dans la suite, on va voir l'influence de ces relations sur les coefficients thermodynamiques. On va supposer que l'on connaît trois coefficients thermodynamiques : le coefficient de dilatation α , la compressibilité isotherme κ et la chaleur spécifique à volume constant C_V . Ici, connaître, c'est soit avoir trouvé une expression analytique (en utilisant la physique statistique, par exemple), ou alors avoir mesuré expérimentalement ces relations, et trouver une forme analytique approchée.

On va voir dans la suite que la connaissance de ces trois quantités nous permet de déterminer plein d'autres coefficients thermodynamiques. En fait, connaissant les trois coefficients précédents, on peut en déduire *toutes* les propriétés thermodynamiques du système. Pour ceux que ça intéresse, rendez-vous à l'annexe IV..

Mais avant de commencer, on veut savoir si les coefficients α et κ sont indépendants. Dit autrement, si je choisis au hasard des fonctions $\alpha(T, V)$ et $\kappa(T, V)$, est-ce que c'est cohérent ?

Dans ce but, écrivons la différentielle du volume par rapport à la température et à la pression :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$$

que l'on peut réécrire :

$$dV = \alpha V dT - \kappa V dP$$

On peut maintenant écrire une identité de Maxwell :

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

En effectuant les dérivées, on obtient :

$$\begin{aligned} \alpha \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + V \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)_T &= -\kappa \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - V \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_P \\ -\alpha \kappa V + V \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)_T &= -\kappa \alpha V - V \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_P \\ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P} \right)_T &= - \left(\frac{\partial \kappa}{\partial T} \right)_P \end{aligned}$$

Il y a donc un lien entre α et κ . On ne peut pas choisir ces quantités au hasard, tout en restant cohérent.

1) Variation de pression à volume constant

Considérons un système dont on fait varier la température à volume constant. Il va se produire une variation de pression, que l'on peut caractériser par le coefficient :

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Comment exprimer cette quantité en fonction de α , κ et C_V ? Rien de plus simple. En utilisant la relation (†), on trouve :

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ &= -\frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ &= -\frac{1}{P} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ &= -\frac{1}{P} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \\ &= \frac{\alpha}{\kappa P} \end{aligned}$$

On a réussi à exprimer le coefficient β en fonction de α et κ , que l'on a supposé connus par ailleurs. Dans tous les matériaux connus, κ est positif¹. D'autre part, α est en général positif, de sorte que β l'est également ; Il existe toutefois deux situations intéressantes où α et β sont négatifs. C'est le cas du caoutchouc, pour lequel on a déjà vu que β est négatif. L'autre cas intéressant est l'eau entre 0°C et 4°C.

2) Changement de pression réversible à température constante

On a envie de savoir quelle quantité de chaleur est échangée lorsqu'on change la pression d'un système à température constante.

Pour une transformation réversible, on peut écrire :

$$\delta Q = T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$$

Le premier terme est égal à $C_P dT$. On peut réécrire le second terme en utilisant la relation de Maxwell pour la fonction d'état $U + PV - TS$:

$$d(U + PV - TS) = V dP - S dT$$

d'où l'on déduit :

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

d'où :

$$T dS = C_P dT - TV \alpha dP \quad (\ddagger)$$

Si l'on considère une transformation à température constante :

$$\delta Q = -TV \alpha dP$$

Pour être plus explicite, considérons une mole de mercure à 0°C. On trouve expérimentalement que le volume et le coefficient α de dilatation varient de moins de 5% lorsque la pression varie de zéro à 1000 atm. On va considérer

1. On peut se convaincre que si la compressibilité d'un matériau est négative, alors ce matériau est très instable : toute variation de pression induit de très forts changements de volume.

ces quantités comme constantes : $V = 14,7\text{cm}^3$ et $\alpha = 180 \cdot 10^{-6}\text{deg}^{-1}$. Dans ces conditions,

$$\begin{aligned} Q &= - \int_{P_i}^{P_f} TV\alpha dP \\ &= -TV\alpha(P_f - P_i) \\ &= -72J \end{aligned}$$

Comme $Q < 0$, on en déduit que de l'énergie est sortie du système sous forme de chaleur. Si toutefois on considère un système dont le coefficient de dilataion est négatif, ce qui est le cas de l'eau entre 0°C et 4°C , de la chaleur rentre dans le système lors de la compression.

On peut également calculer le travail échangé lors de cette transformation. Dans ce but, écrivons :

$$\begin{aligned} \delta W &= -PdV \\ &= -P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \end{aligned}$$

à température constante,

$$\delta W = PV\kappa dP$$

On trouve expérimentalement que la compressibilité ne varie presque pas lorsque la pression augmente, et vaut approximativement $\kappa = 3,9 \cdot 10^{-11}\text{Pa}^{-1}$. On trouve donc :

$$\begin{aligned} W &= \kappa V \int_{P_i}^{P_f} PdP \\ &= \frac{\kappa V}{2} (P_f^2 - P_i^2) \\ &= 2,9J \end{aligned}$$

Comme $W > 0$, le système a reçu de l'énergie sous forme de travail.

On peut finalement calculer l'augmentation d'énergie interne lors de cette transformation :

$$\Delta U = W + Q = -69J$$

3) Variation adiabatique de la pression

Supposons maintenant que l'on augmente la pression adiabatiquement, c'est à dire sans échange de chaleur. Dans ce cas, on s'attend à ce que la température varie. Mais peut-on calculer cette variation de température ?

Si l'on réécrit l'équation (\ddagger) à entropie constante, on trouve :

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S dP = \frac{TV\alpha}{C_P} dP$$

soit encore :

$$\frac{dT}{T} = \frac{V\alpha}{C_P} dP$$

Par conséquent, on peut calculer la variation de température de notre mole de mercure :

$$\frac{T_f}{T_i} = \exp \left(\frac{V\alpha(P_f - P_i)}{C_P} \right)$$

La capacité calorifique d'une mole de mercure à 0°C est à peu près indépendante de la pression et vaut : $C_P = 28,6\text{J/deg}$. Comme l'argument de l'exponentielle est très petit, on peut faire un développement limité. On déduit que

$$\frac{T_f}{T_i} = \exp(9,2 \cdot 10^{-3}) = 1 + 9,2 \cdot 10^{-3}$$

soit $T_f - T_i = 2,5^\circ\text{C}$.

4) Relation entre les capacités calorifiques

Nous allons montrer ici une relation très importante entre les capacités calorifiques à volume et à pression constantes. Dans ce but, écrivons $\delta Q = TdS$ de deux façons différentes. Tout d'abord, on dispose de l'expression trouvée précédemment :

$$TdS = C_P dT - TV\alpha dP$$

On peut également écrire :

$$TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

En utilisant la relation de Maxwell déduite de $d(U - TS)$, on trouve :

$$\begin{aligned} TdS &= C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \\ &= C_V dT + T \frac{\alpha}{\kappa} dV \end{aligned} \quad (\S)$$

En regroupant les deux expressions précédentes sur TdS , on obtient :

$$C_P dT - TV\alpha dP = C_V dT + \frac{\alpha T}{\kappa} dV$$

soit encore :

$$dT = \frac{\alpha T}{(C_P - C_V)\kappa} dV + \frac{TV\alpha}{C_P - C_V} dP$$

On a donc obtenu une forme (compliquée) pour la différentielle totale de T en fonction de V et P . On peut en déduire que :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P &= \frac{\alpha T}{(C_P - C_V)\kappa} \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V &= \frac{\alpha VT}{C_P - C_V} \end{aligned}$$

d'où l'on déduit :

$$C_P - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\kappa}$$

La seconde équation ne donne pas de nouvelle information (vérifiez-le!).

Remarquons tout d'abord que pour tous les matériaux connus, la compressibilité isotherme est positive. D'autre part, $\alpha^2 VT$ est positif, par conséquent, la capacité calorifique à pression constante est toujours plus grande (ou égale) à la capacité calorifique à volume constant.

Toutefois, dans certaines situations très particulières, les deux capacités calorifiques peuvent être égales. Par exemple, lorsqu'on étudie la densité de l'eau à pression atmosphérique, on observe un maximum à $T = 4^\circ\text{C}$. Par conséquent $\alpha = 0$ à cette température. On en conclut que, à cette température, $C_P = C_V$.

On remarque également que, à basse température ($T \rightarrow 0$), $C_P \rightarrow C_V$. Comment interpréter ce résultat au vu de notre connaissance sur le gaz parfait, pour lequel $C_P - C_V = nR$ (relation de Mayer) ? Ceci n'est en fait pas un problème car, à basse température, un corps n'est *jamaïs* sous forme gazeuse, mais se condense pour être solide, ou liquide dans certains cas très particuliers. On reporte la discussion des transitions de phase à un chapitre suivant.

IV. Comment reconstruire l'énergie interne ?

On a insinué dans le cours de ce chapitre que, connaissant trois coefficients thermodynamiques (par exemple C_V , α et κ), on est capable de reconstruire toutes les quantités qui nous intéressent. Peut-on s'en convaincre ? Essayons dans un premier temps de reconstruire l'énergie interne à partir de ces trois quantités. Dans ce but, écrivons la différentielle de U :

$$dU = C_V dT + \lambda dV$$

Si l'on est capable d'exprimer λ en fonctions des trois coefficients sus-mentionnés, on pourra par simple intégration trouver la variation de U entre deux points quelconques. Comme par ailleurs l'énergie interne est définie à une constante additive près, on peut se fixer un point de référence (où l'énergie interne est par exemple nulle), intégrer entre le point de référence et n'importe quel point, et ainsi déterminer l'énergie interne.

Pour exprimer λ en fonction des autres paramètres, écrivons la différentielle de U par rapport à S et V :

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV \\ &= T \left(\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \right) - PdV \end{aligned}$$

En comparant avec l'équation précédente, on en déduit que :

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

En utilisant une identité de Maxwell, on peut réécrire ça

sous la forme :

$$\begin{aligned} \lambda &= -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ &= -P - T \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ &= -P + T \frac{\alpha}{\kappa} \end{aligned}$$

On sait maintenant exactement comment varie U avec T et V . On peut donc reconstruire U .

Peut-on également reconstruire l'entropie comme fonction de V et T ? La réponse est positive, et pour s'en convaincre, il suffit de considérer l'équation (§), qui, une fois intégrée entre un point origine et un point quelconque (à V et T donné) nous permet de déduire l'entropie comme fonction de V et T .

Chapitre 9

Les autres potentiels thermodynamiques

Lors des chapitres précédents, on a été amené à introduire l'énergie interne U ; cette quantité est très intéressante car c'est une quantité qui se conserve lorsque le système est isolé thermiquement ($Q = 0$) et que son volume reste inchangé (V constant, $W = 0$). Toutefois, en pratique, on se trouve plus souvent dans la situation où la pression est constante, et où le volume peut varier. C'est typiquement ce qui se passe lorsqu'on fait des expériences à l'air libre ; la pression est alors égale à la pression atmosphérique durant toute la durée de l'expérience. Dans ces situations, l'énergie interne perd de son intérêt. On va voir que dans cette situation (P constant), il est possible d'introduire une autre quantité qui joue le même rôle que l'énergie interne lorsque c'est le volume qui est constant.

Il s'avère que l'on a déjà rencontré la combinaison $U + PV$ dans le chapitre précédent, lorsqu'on a présenté les identités de Maxwell. Cette quantité porte un nom : l'enthalpie (notée H) :

$$H = U + PV$$

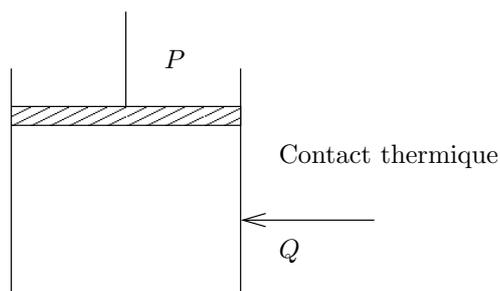


Considérons tout de suite une application pour mettre en œuvre ce concept d'enthalpie. Considérons deux systèmes Σ_1 et Σ_2 dont les pressions sont maintenues constantes (mais pas forcément aux mêmes valeurs), que l'on met en contact thermique.

I. L'enthalpie

1) Définition

Considérons un système qui échange une quantité de chaleur Q avec un autre système, mais dont la pression reste constante.

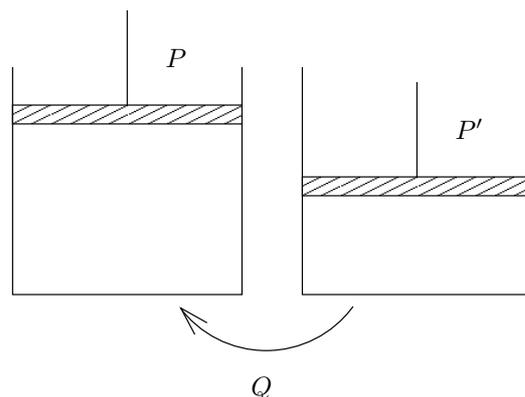


Lors de cet échange, on s'attend à ce que la température et le volume du système change. Par conséquent, la variation d'énergie interne de ce système est :

$$\Delta U = Q - P\Delta V$$

que l'on peut réécrire sous la forme :

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



Écrivons maintenant la variation d'enthalpie de chacun de ces deux systèmes lors de l'échange de chaleur Q :

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= Q \\ \Delta H_2 &= -Q\end{aligned}$$

Autrement dit, $\Delta(H_1 + H_2) = 0$: l'enthalpie du système constitué de Σ_1 et de Σ_2 est constante lors du processus où la pression reste constante. Il faut mettre en parallèle cette propriété avec la conservation de l'énergie interne lorsqu'on considère des processus où le volume est constant. On comprend maintenant que, suivant les conditions expérimentales que l'on considère (pression ou volume constant ?) on souhaitera utiliser U ou H .

2) La différentielle

Comme on l'a déjà vu au chapitre précédent, la différentielle de l'enthalpie s'écrit :

$$dH = VdP + TdS$$

De là, on déduit que :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$$

On peut aussi écrire la différentielle sous la forme :

$$dH = \delta Q + VdP$$

qui nous montre que lors d'un processus isobare, la variation d'enthalpie est égale à la quantité de chaleur échangée avec l'extérieur. Autrement dit, si $dP = 0$,

$$dH = \delta Q = C_P dT$$

on en déduit que :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$$

3) Pour le gaz parfait

Rappelons que l'on a trouvé au chapitre sur les gaz parfaits que $U = C_V T$. On en déduit que l'enthalpie vaut :

$$H = U + PV$$

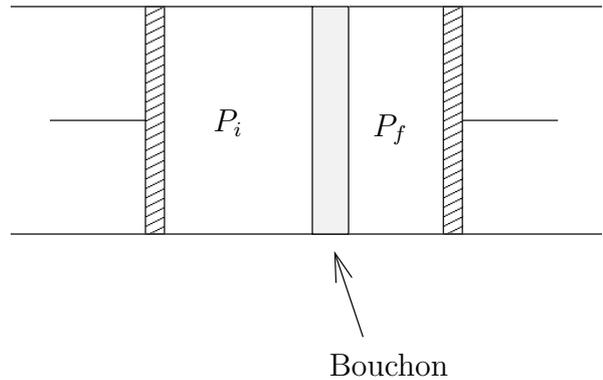
$$= (C_V + nR)T$$

$$= C_P T$$

où l'on a utilisé dans la seconde ligne l'équation d'état des gaz parfaits, et dans la dernière la relation de Mayer.

4) Application aux processus de réfrigération

On va discuter ici l'effet Joule-Thomson, qui est (a été?) utilisé en pratique pour construire des cryostats (machines qui permettent de refroidir les échantillons dans les manip de physique). Considérons un tube dont les parois sont adiabatiques ($Q = 0$), obstrué par un bouchon laissant passer le gaz, mais avec difficulté. Ce bouchon va nous permettre d'obtenir une pression différente à gauche et à droite du tube. Plus précisément, on va appuyer sur le piston de gauche pour maintenir la pression à gauche à P_i , et on va déplacer le piston de droite afin de maintenir la pression à gauche à P_f . On va ainsi faire passer le gaz de la gauche du tube à la droite du tube à travers le bouchon. Lors de ce processus, le volume du système passe de V_i à V_f .



Insistons sur le fait que, si l'état initial et l'état final (tout le gaz d'un côté du bouchon) sont bien des états d'équilibre, il n'en est pas de même des états intermédiaires, avec tous les problèmes que cela implique.



Lors du processus, "l'extérieur" exerce un travail sur le système, de sorte que l'énergie interne U n'est pas constante. Il existe toutefois une quantité conservée lors de ce processus. C'est ... l'enthalpie! Prouvons-le.

Quel est le travail reçu par le système par le piston de gauche? Lors du processus, le volume passe, dans l'enceinte de gauche de V_i à 0. La pression est constamment bien définie et vaut P_i . Par conséquent $W_i = -P_i(0 - V_i) = P_i V_i$. Similairement, on trouve le travail reçu par le piston de droite est $W_f = -P_f V_f$. On en conclut que :

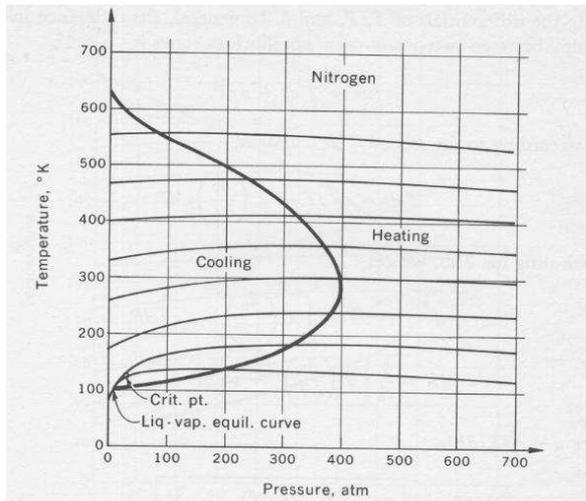
$$\Delta U = U_f - U_i$$

$$= P_i V_i - P_f V_f$$

$$U_i + P_i V_i = U_f + P_f V_f$$

d'où l'on déduit le fait que $H_f = H_i$! L'enthalpie est conservée lors du processus! On comprend dès lors qu'il est plus intéressant de travailler avec l'enthalpie qu'avec l'énergie interne dans ce cas.

Comment utiliser cette remarque en pratique? Pour cela, consultons les courbes isenthalpiques (ou isenthalpes) dans le plan (P, T) que l'on trouve dans nombreux ouvrages, et dont je vous donne un exemple plus bas pour l'azote, qui constitue la plus grosse partie de notre atmosphère.



-2 Isenthalps and inversion curve for nitrogen. (From TS diagram trebava.)

Les lignes (à peu près horizontales) correspondent au lieu des points où l'enthalpie est la même. Notez que pour un gaz parfait, on a dit plus haut que l'enthalpie ne dépend que de la température (pas de la pression), donc pour le gaz parfait, les lignes isenthalpiques sont strictement horizontales; toute déviation de cette orientation horizontale nous indique que l'azote n'est **pas** un gaz parfait! Si l'on considère maintenant une détente de Joule-Thomson fonctionnant entre deux pressions différentes, on voit sur le diagramme que l'on va en général avoir une variation de température lors de la détente¹.

La ligne épaisse s'appelle la ligne d'inversion, et correspond au lieu des points où les isenthalpes sont horizontales. On comprend alors que si l'on choisit des pressions de fonctionnement à gauche de cette ligne d'inversion, la température baissera lors du processus. Il faut toutefois noter que l'on ne peut utiliser ce processus pour refroidir un système qu'entre deux températures extrêmes, correspondant aux points où la courbe d'inversion intersecte l'axe de la température (pour l'azote, la température doit être comprise entre 100° et 620° K). Cette gamme de température varie d'un gaz à un autre. Par exemple pour l'hélium, système physique particulièrement intéressant, on peut refroidir le gaz pour des température plus faibles que 40° K. En revanche, on peut utiliser ce processus pour refroidir du dioxyde de carbone jusqu'à 1500° K!

Pour caractériser l'importance de la diminution de température dans une détente de Joule-Thomson, on introduit le coefficient de Joule-Thomson :

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

qui nous donne la pente des isenthalpes dans le plan (T, P) . On a envie de réexprimer ce coefficient en fonction de paramètres dont on a une plus grande intuition. Il faut donc trouver une relation entre dH , dT et dP , faisant intervenir des coefficients simples.

1. Remarquez que pour un gaz parfait, on trouve exactement la même température avant et après la détente.

Pour cela, écrivons la différentielle de l'enthalpie :

$$dH = VdP + TdS$$

D'autre part, on peut écrire une différentielle de l'entropie par rapport à T et P :

$$TdS = C_P dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$$

En utilisant une égalité de Maxwell, on peut réécrire l'équation précédente sous la forme :

$$TdS = C_P dT - \alpha VT dP$$

En reportant ce résultat dans la différentielle de l'enthalpie, on trouve :

$$dH = C_P dT + V(1 - \alpha T) dP$$

soit encore (en isolant dT)

$$dT = \frac{dH}{C_P} + \frac{V(\alpha T - 1)}{C_P} dP$$

Dès lors, il est facile d'établir que :

$$\mu = \frac{V}{C_P} (\alpha T - 1)$$

On note que la courbe d'inversion ($\mu = 0$) correspond aux points où $\alpha = 1/T$, qui correspond à sa valeur pour un gaz parfait.

5) Application à la thermochimie

L'enthalpie est également très utilisée en chimie. Mon objectif ici est de commencer à faire un lien entre la thermodynamique et ce que vous avez déjà vu/utilisé en chimie.

Considérons une réaction chimique que l'on fait dans une éprouvette. Dans les conditions expérimentales habituelles, la pression dans l'éprouvette est la même avant et après la réaction. Dans ces conditions, il est particulièrement intéressant de travailler avec l'enthalpie. En effet, les discussions précédentes nous montrent que dans ces conditions, la variation d'enthalpie est égale aux échanges énergétiques sous forme de chaleur (appelés chaleur de réaction) :

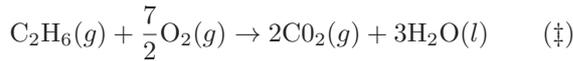
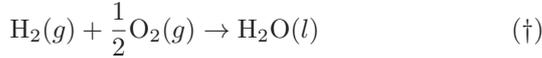
$$Q_P = \Delta H$$

Ainsi, si l'enthalpie des produits est supérieure à l'enthalpie des réactants; ΔH est positif, donc de l'énergie doit entrer sous forme de chaleur dans le système : la réaction est endothermique. Inversement, si ΔH est négatif, la réaction est exothermique.

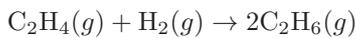
Il est particulièrement intéressant de voir que le membre de droite fait intervenir des fonctions d'état, qui ne dépendent que de l'état du système avant et après la réaction. Cette équation nous permet de faire plusieurs

prédictions. Ainsi, si une réaction a lieu dans un sens, et qu'elle induit un échange d'énergie sous forme de chaleur de Q , on sait alors que la réaction inverse induira une chaleur de réaction de $-Q$ (loi de Lavoisier-Laplace).

On peut également déduire que la chaleur de réaction ne dépend que des états initiaux et finaux de la transformation, pas des états intermédiaires (loi de Hess). Ainsi, si l'on connaît les chaleurs réaction des réactions suivantes :



qui valent respectivement -337,3, -68,3 et -372,8 kcal, on peut en déduire la chaleur de réaction de la réaction :



En combinant les transformations chimiques et les chaleurs de réaction, on trouve la chaleur de réaction de cette dernière transformation : $\Delta H = -32,8$ kcal.

II. L'énergie libre

1) Définition

On a vu dans le paragraphe précédent que lorsqu'un processus se déroule à pression constante (plutôt qu'à volume constant), il est plus intéressant de considérer l'enthalpie que l'énergie interne. Si l'on s'intéresse à un processus à température constante, il est pour la même raison intéressant de considérer un autre potentiel thermodynamique : l'énergie libre F :

$$F = U - TS$$

Pour comprendre l'intérêt de cette quantité, considérons un système en contact thermique avec un réservoir dont la température reste constante tout au long de l'expérience, et subissant une transformation infinitésimale. Ce système reçoit le travail δW de l'extérieur. On s'attend par ailleurs à ce que le système échange la quantité de chaleur $\delta Q = T dS$ avec le thermostat. Par conséquent, la variation d'énergie interne s'écrit :

$$\begin{aligned} dU &= \delta W + \delta Q \\ &= \delta W + T dS \end{aligned}$$

soit :

$$\delta W = dF$$

La situation devient plus complexe si l'on considère une transformation irréversible. Dans cette situation, la variation d'énergie interne du système peut s'écrire

$$\Delta U = W + Q$$

Le réservoir reçoit une quantité de chaleur $-Q$ et voit donc son entropie varier de $\Delta S_{\text{res}} = -Q/T$.

En utilisant le second principe de la thermodynamique pour le système et le réservoir, on trouve que $\Delta S_{\text{res}} + \Delta S_{\text{syst}} \geq 0$, ce qui conduit, après quelques manipulations à :

$$W \geq \Delta F$$

La variation d'énergie correspond à une borne inférieure pour le travail reçu par le système (donc à une borne supérieure pour le travail fourni par le système) lors d'une transformation à température constante.

Considérons maintenant deux systèmes, chacun relié à un thermostat (dont les températures n'évoluent pas lors de l'expérience), qui échangent entre eux du travail. On peut alors se convaincre que l'énergie libre de l'ensemble des deux systèmes ne varie pas lors de ce processus.

Ce potentiel thermodynamique est particulièrement intéressant en pratique car c'est lui qu'on calcule en général par la physique statistique.

2) Différentielle

Comme on l'a déjà vu au chapitre précédent, la différentielle de l'énergie libre s'écrit :

$$dF = -PdV - SdT$$

On en déduit que :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_S &= -P \\ \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V &= -S \end{aligned}$$

III. Potentiel de Gibbs

1) Introduction

Finalement, introduisons un dernier potentiel thermodynamique, qui a une grande importance physique. Il s'agit du potentiel de Gibbs :

$$G = U + PV - TS$$

Écrivons la différentielle de G :

$$dG = VdP - SdT$$

On comprend dès lors que dans les processus infinitésimal où la pression et la température restent inchangées, ce potentiel thermodynamique est particulièrement intéressant puisqu'il reste invariant. Cette situation est assez commune en pratique, en particulier, lorsqu'on étudie des transitions de phase, qui se produisent à pression et température constante. On utilisera finalement ce potentiel thermodynamique pour discuter les réactions chimiques.

Connaissant la forme de la différentielle de G , on en déduit aisément la valeur des dérivées partielles :

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

Chapitre 10

Transitions de phase

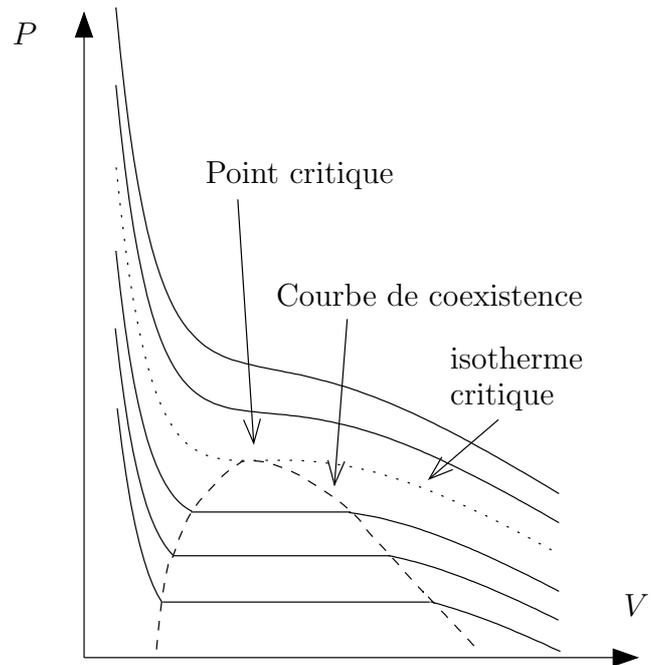
I. Introduction

Le phénomène de transition de phase est très commun en physique. Une transition correspond à un changement brutal, discontinu des caractéristiques thermodynamiques d'un système. Les transitions les plus communes sont les transitions de solidification (pour faire des glaçons) et de vaporisation (lorsqu'on laisse une casserole sur le feu). Il existe en fait une énorme variété de transitions de phases. Sachez qu'aujourd'hui encore, l'étude des transitions de phases représente un sujet de recherche qui intéresse nombre de physiciens (dont votre serviteur). La raison principale de cet intérêt est l'ubiquité des transitions de phase, que l'on retrouve dans l'étude des supraconducteurs, de l'hélium superfluide, en magnétisme, en physique des particules (plasma quark-gluon), en cosmologie (brisure de symétrie des théories de grande unification)... Le but de ce chapitre n'est pas de vous amener jusqu'aux développements les plus récents, mais de vous donner un aperçu de ce phénomène. Pour cela commençons par décrire le système le plus important sur terre : l'eau.

II. Transition de vaporisation

1) Dans le plan (PV)

Considérons une enceinte dans laquelle on fait le vide. On place dans cette enceinte une petite quantité d'eau. Que va-t'il se passer ? Tout d'abord, remarquons que l'on n'a pas a priori équilibre mécanique entre le vide (pression nulle) et l'eau (pression finie). Le système va donc s'adapter, évoluer, jusqu'à arriver à un état d'équilibre. Lors de cette transformation, une fraction du liquide va se vaporiser, ce qui va faire augmenter la pression entourant la goutte d'eau. Si l'on met peu d'eau dans l'enceinte, tout le liquide s'évapore. L'état d'équilibre est constitué d'une seule phase gazeuse.



Maintenant, nous allons compresser le vapeur d'eau, en diminuant le volume du système. On décide de mener cette expérience à température constante (on plonge notre système dans un bain-marie). Lorsqu'on comprime le système, sa pression augmente, jusqu'à atteindre une valeur critique, appelée pression de vapeur saturante. À partir de là, la vapeur commence à se condenser, et il se forme de l'eau liquide. On observe alors deux phases : une phase liquide (qui tombe en bas de l'enceinte à cause de l'attraction gravitationnelle), et une phase gazeuse. Il faut noter que lorsqu'on comprime notre système, *la pression reste inchangée*. Le processus de liquéfaction de la vapeur à température constante se déroule à pression constante. On comprend dès lors pourquoi le potentiel de Gibbs est particulièrement adapté à l'étude des transitions de phase (on reviendra là dessus dans la suite). Plus on comprime le système, plus la phase liquide devient importante. Finalement, l'ensemble de l'eau se trouve sous forme liquide. À partir de là, la diminution de volume s'accompagne d'un brusque changement de pression.

Il est intéressant de noter que lors de la transition de

phase, on a coexistence entre 2 phases. On ne se trouve plus dans le cas d'un système pur, homogène, tel qu'on l'a décrit dans le chapitre précédent. En pratique, pour décrire l'état du système, il faut préciser la fraction de molécule se trouvant dans chaque phase.

Remarquons que lorsqu'on se trouve dans la région de coexistence de phase, une petite variation de volume à température fixe n'entraîne aucun changement de pression. Autrement dit :

$$\kappa = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right) = \infty$$

Si vous mesurez pour un composé une compressibilité infinie (ce qui est au premier abord assez angoissant), vous avez probablement affaire à une transition de phase... Gardons en mémoire qu'une transition de phase s'accompagne d'une singularité dans certains coefficients thermodynamiques. C'est même la manière de définir une transition de phase : une singularité des observables thermodynamiques est associée à une transition de phase. On peut remarquer que d'autres quantités divergent à la transition. en effet, lorsque la pression est constante, la température ne varie pas, et réciproquement. Par conséquent :

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \infty$$

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

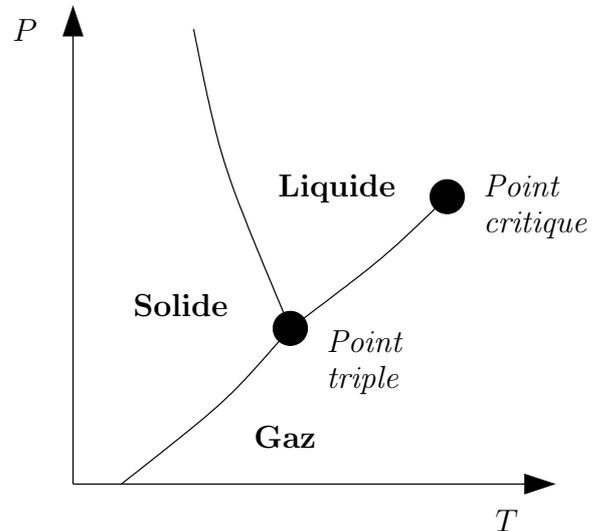
On peut maintenant réaliser cette même expérience à une température plus haute. Les mêmes caractéristiques apparaissent. Toutefois, maintenant, la zone de coexistence de phase est plus étroite. Lorsqu'on fait varier la température, les deux points délimitant la zone de coexistence de phase se déplacent dans le plan (PV) , et génèrent une courbe, appelée courbe de coexistence (voir figure).

Il existe finalement une température critique où l'extension de la zone de coexistence disparaît. L'isotherme correspondant à cette température critique coupe la courbe de coexistence en un point unique, au sommet de cette courbe, point appelé le point critique. L'isotherme correspondant à cette température s'appelle l'isotherme critique. Que se passe-t'il au-dessus de cette température critique? On obtient un fluide qui change continûment de comportement : il ressemble à un gaz à basse pression, et à un liquide à haute pression. On n'observe aucune singularité lors de cette transformation, qui se produit donc sans transition de phase.

Remarquons en passant que l'on peut transformer un liquide en gaz sans transition de phase. Il suffit de comprimer notre liquide à une pression supérieure à la pression du point critique, de chauffer jusqu'à obtenir la température voulue, et de décompresser notre fluide. On a ainsi évité la ligne de transition en passant au dessus du point critique...

2) Dans le plan (PT)

Il est difficile de bien visualiser toutes les propriétés d'un corps dans le plan (PV) . Notamment, la phase liquide est écrasée sur l'axe de la pression. Il est donc intéressant de prendre un autre angle de vue. On va représenter le diagramme de phase dans le plan (PT) .



Les isothermes sont maintenant des lignes verticales. Si l'on fait varier la pression à une température supérieure à la température critique (température du point critique), on ne rencontre aucune ligne de transition de phase. Si l'on diminue la température, on coupe une ligne de transition de phase (transition de vaporisation). Les coordonnées du point que l'on coupe correspondent, dans le plan (PV) , à la pression et à la température à laquelle apparaît le plateau. Il faut bien garder en tête qu'à cette température et à cette pression, le volume du système peut prendre différentes valeurs. Par conséquent, dans le plan (PT) , un point sur la ligne de transition correspond non pas à un état du système, mais à une infinité d'états.

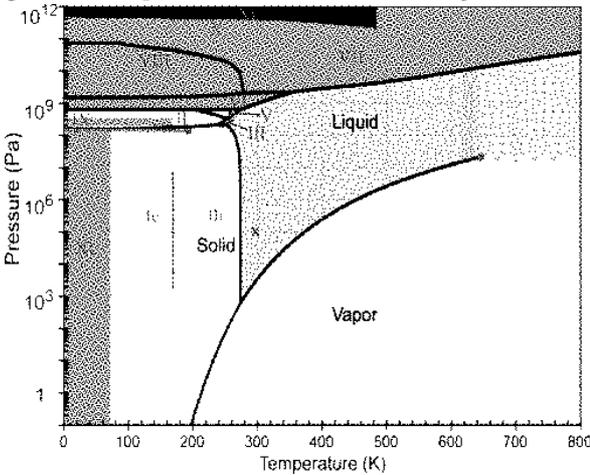
À plus basse température, on observe une transition liquide-solide (transition de solidification) assez standard. On observe également une transition entre solide et gaz (sublimation) qui se déroule à basse pression. Il existe finalement un point où les trois lignes de transition de phase se recoupent : c'est le point triple. À ce point, on a coexistence des phases liquide, solide et gazeuse. À titre indicatif, on donne dans le tableau suivant les coordonnées du point triple et du point critiques pour différents matériaux :

| composé | T_t (°C) | P_t (kPa) | T_c (°C) | P_c (kPa) |
|---------|------------|-------------|------------|-------------|
| Azote | -210 | 12.5 | -146.9 | 3399 |
| Oxygène | -218.8 | 0.148 | -188.57 | 5043 |
| Eau | 0.01 | 0.61 | 373.99 | 22064 |

Notons pour finir ce paragraphe que le diagramme de phase dessiné précédemment se réfère à un fluide générique, tel que l'azote. L'eau présente un diagramme de

phase différent dans la mesure où la ligne de fusion présente une pente (très légèrement) négative. On reviendra sur ce point dans la suite.

Pour conclure ce chapitre, signalons que la situation est en général bien plus riche/compliquée. Ainsi, le diagramme de phase de l'eau ressemble à ça :



3) Chaleur latente

Une des caractéristiques importantes des transitions de phase est l'existence d'une chaleur latente. Cette chaleur latente correspond à l'énergie qu'il faut apporter au système pour le faire passer d'une phase à l'autre, lorsqu'on fait la transformation à pression et température constante. On peut relier la chaleur latente à une variation d'entropie. En effet, lors de notre transformation, et comme la température reste constante, l'échange d'énergie sous forme de chaleur est égal à la variation d'entropie divisée par la température :

$$L = T\Delta S$$

4) Variation de volume

Une transition de phase s'accompagne généralement d'une variation brutale de volume. Ceci peut avoir plusieurs conséquences technologiques. En particulier, la variation de volume est utilisée dans les moteurs à vapeur.

III. Le potentiel de Gibbs

1) Critère de transition de phase

Après cette introduction descriptive, on va essayer d'être plus quantitatifs. Pour cela, on veut décrire notre système à l'aide d'un potentiel thermodynamique. Mais le quel choisir ? Assurément, le potentiel de Gibbs est intéressant puisque nos transitions de phases se produisent à pression et température constante. Par conséquent, $dG = 0$ lors de la transition. Imaginons que notre système soit constitué de n moles, qu'une fraction x du

corps soit dans la phase I , et que les $(1-x)n$ autres moles soient dans la phase II . Le potentiel de Gibbs pour l'ensemble des deux phases s'écrit alors :

$$G(x) = xG_I + (1-x)G_{II}$$

où G_I (respectivement G_{II}) correspond au potentiel de Gibbs du système dans la phase I (respectivement II). Lors de la transition de phase, x varie entre 0 et 1, mais le potentiel de Gibbs reste constant. La seule manière de satisfaire ceci est que :

$$G_I = G_{II}$$

ce qui nous donne un critère théorique pour déterminer où se produit une transition de phase. Imaginons ainsi que l'on rencontre une situation où plusieurs états de la matière semblent acceptables (voir la discussion sur l'équation de Van der Waals faite en TD). La transition de phase entre ces deux états se produit au moment où les potentiels de Gibbs des deux phases sont égaux. On verra les conséquences de cette remarque dans la suite.

Mais avant, on peut généraliser la discussion précédente. Si l'on note V_I et V_{II} les volumes du système dans les phases I et II , lorsqu'une fraction x de matière se trouve dans la phase I , le volume du système est donné par :

$$V = xV_I + (1-x)V_{II}$$

Par conséquent, sur le diagramme (PV), lorsqu'on se trouve dans la zone de coexistence de phase, on peut directement lire la fraction d'atome dans chacune des phases. Similairement, si l'on s'intéresse à une quantité extensive X , (entropie, énergie interne, énergie libre, etc), on peut écrire :

$$X = xX_I + (1-x)X_{II}$$

avec les mêmes notations que précédemment. Comme x varie linéairement avec V , on en déduit que X varie linéairement avec le volume lorsqu'on se déplace sur le plateau de transition de phase des isothermes.

2) Équation de Clapeyron

On peut immédiatement tirer une information très intéressante de cette remarque. Si l'on se place sur le palier de coexistence de phase, on peut écrire les deux équations suivantes :

$$S = xS_I + (1-x)S_{II}$$

$$V = xV_I + (1-x)V_{II}$$

que l'on peut combiner pour éliminer x :

$$S = (V - V_I) \left(\frac{S_{II} - S_I}{V_{II} - V_I} \right) + S_I$$

où implicitement on suppose que la pression et la température sont fixées à leur valeur à la transition. De l'équation précédente, on en déduit que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{S_{II} - S_I}{V_{II} - V_I}$$

Remarquez que cette dérivée partielle a la même valeur sur tout le plateau (quel que soit le volume). Maintenant, en utilisant les relations de Maxwell, on en déduit :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{S_{II} - S_I}{V_{II} - V_I}$$

Cette dernière équation (l'équation de Clapeyron) a une signification plus claire dans le plan (PT) . En effet, la dérivée partielle à volume constant correspond à la dérivée de la ligne de transition de phase. D'autre part, si la transition de phase se fait de façon réversible, la quantité de chaleur reçue par le système pour passer de la phase I à la phase II est $T(S_{II} - S_I)$ (puisque la transformation se fait à température constante). Cette quantité de chaleur s'appelle la chaleur latente $L_{I \rightarrow II}$. Par conséquent :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L_{I \rightarrow II}}{T(V_{II} - V_I)}$$

♡

On peut dériver cette équation d'une façon différente. On a vu plus haut que, à la transition de phase, le potentiel de Gibbs est le même pour la phase I et pour la phase II : $G_I(T, P) = G_{II}(T, P)$. Si l'on considère maintenant la transition qui se produit à $T + dT$ et $P + dP$, les potentiels de Gibbs des deux phases on changés, mais restent pour autant égaux :

$$G_I + dG_I = G_{II} + dG_{II}$$

En soustrayant :

$$dG_I = dG_{II}$$

soit encore :

$$-S_I dT + V_I dP = -S_{II} dT + V_{II} dP$$

qui nous redonne la même équation que précédemment.

Pour rendre les choses plus claires, faisons une application. On connaît la température d'ébullition de l'eau à pression atmosphérique. On connaît par ailleurs la chaleur latente de vaporisation de l'eau : $L = 2260$ kJ/kg. Afin d'appliquer l'équation de Clapeyron, il nous reste à déterminer la variation de volume lors de notre transformation. Ça n'est pas trop difficile. En effet, sous forme liquide, l'eau occupe 1 litre = 10^{-3} m³. Sous forme gazeuse, et en faisant l'approximation que la vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait, on trouve un volume de 1,7 m³. Par conséquent, le volume du liquide est négligeable par rapport à celui de la vapeur, et l'équation de Clapeyron nous indique que : $\frac{dP}{dT} = 3,610^3$ K/Pa. Ceci nous permet d'estimer la température d'ébullition à 2 pression atmosphériques : la température d'ébullition s'élève de 27 degrés (en fait seulement de 20 degrés...)

3) Condition de stabilité d'une phase

Dans le chapitre précédent, on a trouvé la condition à laquelle on a coexistence (et donc transition) entre deux

phases. Ceci se produit lorsque leurs potentiels de Gibbs sont égaux. Mais si ça n'est pas le cas (si l'un des potentiels est plus grand que l'autre) quelle phase choisit le système ? On va montrer que la phase stable correspond à celle de plus bas potentiel de Gibbs. Pour faire cette démonstration, on va considérer une transformation entre un état initial et un état final qui ont la même température et la même pression. On n'impose pas que cette transformation soit quasi-statique, de sorte que dans les états intermédiaires (qui ne sont pas forcément des états d'équilibre), on ne s'intéresse pas à la pression et à la température.

Pour que la température et la pression reviennent à leur valeur initiale après la transformation, on place le système dans un bain-marie, et dans un piston avec une masse dessus. Lors de la transformation, le système reçoit une quantité de chaleur Q du réservoir, dont la variation d'entropie est donc $\Delta S_0 = -Q/T$. D'autre part, lors de cette transformation, l'entropie du système varie de ΔS . Le second principe de la thermodynamique nous assure que lors de cette transformation, l'entropie de l'univers ne peut qu'augmenter, c'est à dire que :

$$\Delta S + \Delta S_0 \geq 0$$

soit encore :

$$T\Delta S - Q \geq 0$$

Par ailleurs, lors de cette transformation, on a un échange de travail $W = -P\Delta V$, et une variation d'énergie interne $\Delta U = W + Q$. Par conséquent :

$$\Delta U - W - T\Delta S \leq 0$$

Comme T et P sont identiques avant et après la transition de phase, on en déduit que :

$$\Delta(U + PV - TS) \leq 0$$

Par conséquent :

Lors d'une transformation où pression et température sont égales avant et après la transformation, le potentiel de Gibbs ne peut que diminuer.

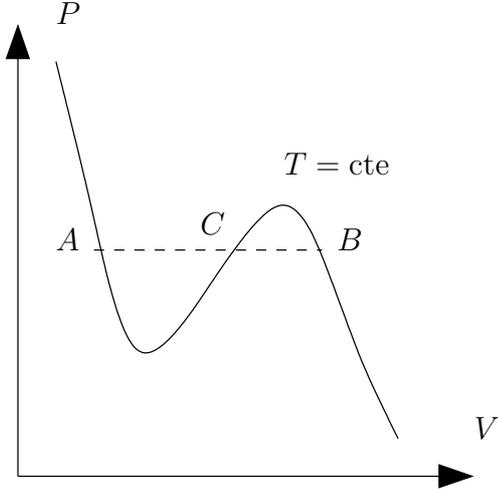
♡

Ce résultat, qui est équivalent au second principe de la thermodynamique dans sa formulation "l'entropie de l'univers ne peut qu'augmenter", est beaucoup plus utile en pratique. On l'invoquera à de nombreuses reprises dans la suite du cours.

Imaginons maintenant que deux phases soient *a priori* acceptables. La phase stable correspond à celle qui a le potentiel de Gibbs le plus faible ; lorsque deux états on le même potentiel de Gibbs, on peut avoir coexistence entre les deux phases.

4) Construction de Maxwell

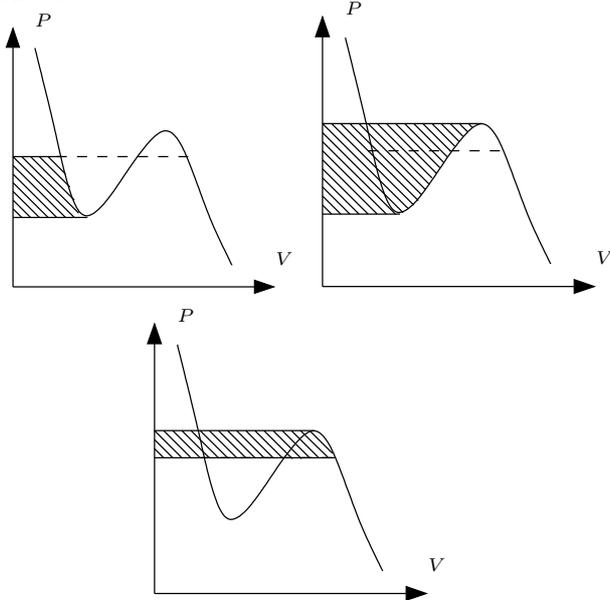
On va mettre en application notre résultat précédent. Imaginons qu'à une pression et une température donnée, on ait deux états acceptables (c'est ce qu'on avait observé dans l'étude du gaz de Van der Waals). Dans le plan (PV), on se trouve probablement dans la situation suivante :



L'état C est instable (compressibilité négative), par conséquent le système se trouve soit dans l'état A soit dans l'état B . Pour savoir lequel est stable, calculons $\Delta G = G(B) - G(A)$. Pour cela, on écrit :

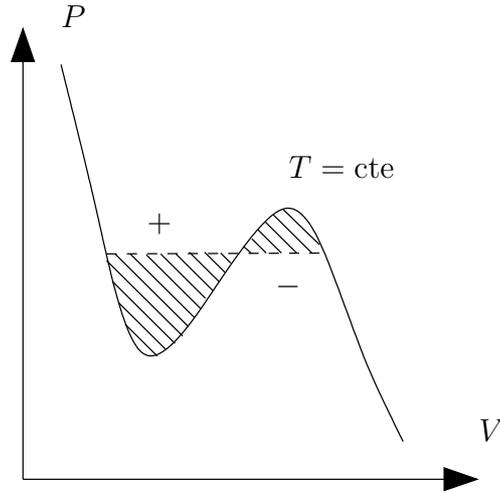
$$dG = -SdT + VdP$$

et on cherche à intégrer ceci sur un chemin reliant A et B . Tous les chemins sont équivalents, mais on choisit ici le chemin $T = cte$ qui a l'avantage de simplifier la discussion. En effet, la forme différentielle prend alors la forme plus simple : $dG = VdP$. Quelle est la signification graphique de cette intégrale? On peut la découper en trois bouts.



Le premier et le dernier sont négatifs, puisqu'ils correspondent à des dP négatifs (et V est positif), le deuxième

est positif. On remarque qu'une partie de ces intégrales se compensent, de sorte que l'on peut la représenter sous la forme :

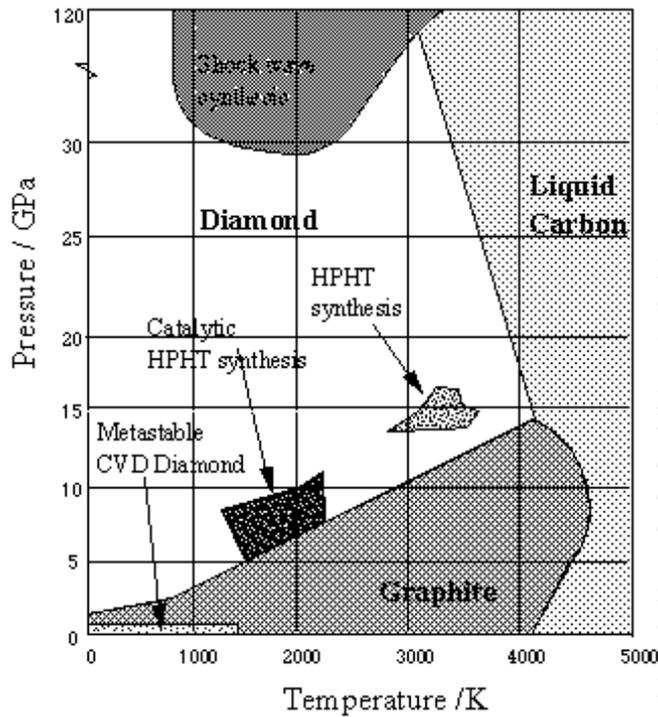


Dans le cas considéré, l'aire entre A et C est plus grande que celle entre C et B , par conséquent, $G(B) - G(A)$ est positif : le système ne peut pas passer spontanément de A à B . En revanche, il est tout à fait possible qu'il passe spontanément de B à A . L'état d'équilibre du système correspond donc à l'état A . Que se passe-t'il si l'on diminue la pression? L'aire entre A et C diminue, alors que celle entre C et B augmente. À une certaine pression, les deux aires sont égales : on a égalité des deux potentiels de Gibbs, et donc la coexistence des deux phases est possible. Si l'on diminue encore la pression, le potentiel de Gibbs en B devient plus petit que celui en A : il est alors possible de passer spontanément de A à B , ce dernier devenant la phase stable.

On comprend donc à quelle condition le système se trouve dans une phase ou dans l'autre, et pour quelle pression se produit la transition de phase.

5) États métastables

Ce que nous dit pas l'étude précédente, c'est combien de temps est nécessaire pour que le système passe de l'état A à l'état B (en supposant que $G(B) < G(A)$, ni comment cette transformation se déroule... En fait, il peut arriver que le système reste dans l'état A pendant un temps long, suffisamment long pour que l'on puisse l'observer expérimentalement. On qualifie un tel état de métastable. L'exemple le plus troublant est probablement celui du diamant ("diamonds are forever"). Le diagramme de phase du carbone est le suivant :



À température et pression ambiante, on voit que la phase stable est la phase graphite (mine de crayon). La transition vers la phase diamant se déroule pour une pression de l'ordre de 1000 atmosphères. Cela signifie que, à température et pression ambiante, le potentiel de Gibbs est plus bas pour la phase graphite que pour la phase diamant. La phase diamant est donc métastable. Pour autant, les diamants ont une grande durée de vie. Ils ne se transforment pas en graphite sur les échelles de temps accessibles à l'expérience.

En ce qui concerne le changement de phase proprement dit, il ne se passe pas d'un seul coup dans tout l'échantillon. La transition se produit en un point (centre de nucléation), et le changement de phase se propage à partir de là. Le centre de nucléation peut être une impureté (poussière), ou un point où se déroule une petite fluctuation (dû par exemple à un choc) qui fait varier localement la pression. On comprend alors que pour garder un système dans un état métastable, on choisit un système le plus pur possible, et qu'on évite tous les chocs ou variations locales de température.

IV. Humidité de l'air

Avec nos connaissances sur les transitions de phase et l'équilibre entre différentes phases, on peut se poser la question suivante : on sait tous que l'air de notre atmosphère contient de l'eau sous forme de vapeur. D'où vient cette vapeur ? Vient-elle uniquement de l'eau que l'on fait bouillir (par exemple) dans nos cuisines ? La réponse est évidemment non ! On sait tous en effet que lorsqu'on fait sécher du linge, l'eau s'échappe du tissu sans pour autant que l'on ait à apporter notre linge à

100° C. Dans ce chapitre, on va étudier comment se déroule ce processus. J'espère que l'on pourra aussi parler de la formation des nuages (si je comprends comment ça marche !).

1) Description phénoménologique

Reprenons l'exemple du linge qui sèche. Lorsque le linge sèche, l'eau ne bout pas, elle s'évapore ; elle passe de la phase liquide à la phase gazeuse sans qu'on l'amène à 100 degrés. Décrivons qualitativement ce qui se passe.

Dans quelles conditions le séchage est-il optimal ? Lorsque la température est élevée, qu'il y a du vent, plutôt à l'extérieur que dans une petite pièce fermée. On essaye également d'avoir une surface maximale de linge en contact avec l'air (on ne fait pas sécher nos affaires en boules, mais on l'"étend").

D'autre part, on sait que lorsque l'eau s'évapore, ça fait baisser la température de l'eau. Notre corps utilise ce phénomène pour réguler sa température : lorsqu'il fait chaud, on sue, et l'évaporation de notre sueur fait baisser la température de notre corps. C'est le même phénomène qui est mis en jeu quand on souffle sur notre soupe pour la refroidir.

Comment expliquer ces différentes observations de la vie de tous les jours ?

2) Interprétation microscopique

Considérons une bouteille renfermant initialement de l'eau et de l'air sec (sans vapeur d'eau). Les molécules d'eau se déplacent avec une vitesse qui varie dans le temps, et qui n'est pas la même pour toutes les molécules. Comme on l'a dit à plusieurs reprises, il existe une force attractive entre molécules, ce qui confine les molécules dans un volume plus ou moins bien délimité. Regardons les molécules d'eau les plus véloces. Certaines d'entre elles vont avoir assez d'énergie cinétique pour s'échapper de l'attraction du reste des molécules. Celles-là vont se "vaporiser". Elles vont rejoindre la partie de l'eau qui apparaît sous phase gazeuse. L'air devient humide.

Les molécules satellisées restent-elles *ad vitam eternam* dans la phase gazeuse ? Non, car certaines d'entre elles, dans leur périple vont percuter la surface du liquide, et grossir le rang des molécules dans la phase liquide. Peut-on atteindre un équilibre ? Oui, car si l'on regarde ce qui se passe en une seconde, la quantité de vapeur qui devient liquide est proportionnel au nombre de moles de molécule en phase gazeuse, alors que la quantité de liquide qui se vaporise est grosso modo constante. Par conséquent, si il y a peu de vapeur, il y aura plus d'évaporation que de liquéfaction et globalement, la quantité de vapeur augmente. Inversement, si l'on a beaucoup de vapeur, on aura plus de liquéfaction que de vaporisation, et globalement la quantité de vapeur diminue.

Expliquons maintenant la baisse de température

qu'entraîne l'évaporation. Comme on l'a dit précédemment, ce sont les molécules les plus énergétiques qui quittent la phase liquide. Or la température est proportionnelle à l'énergie moyenne des molécules : si les molécules les plus énergétiques quittent la phase liquide, la température doit diminuer. D'autre part, si l'on augmente la température, on augmente l'énergie moyenne des molécules. Le nombre de molécules s'échappant de la phase liquide par seconde augmente. Ceci augmente le nombre de molécules dans la phase gazeuse à l'équilibre. Notre description microscopique nous permet de rendre compte des caractéristiques du séchage que l'on a décrit précédemment.

Pour mesurer l'humidité de l'air, on introduit la notion de pression partielle de la vapeur d'eau (notée e), qui correspond à la pression associée aux seules molécules d'eau, c'est-à-dire à la pression qu'aurait la vapeur d'eau si elle occupait seule le volume mis à sa disposition. Ainsi, la pression totale est égale à la pression partielle de la vapeur d'eau plus la pression partielle de l'air. Connaissant la pression partielle de l'eau, on peut remonter à la densité de la vapeur :

$$\frac{n}{V} = \frac{e}{RT}$$

Dans le cas où la vapeur est en équilibre avec le liquide (quand l'évaporation est juste compensée par l'évaporation), la pression partielle s'appelle la pression de vapeur saturante, et est notée e_S .

Si la pression partielle de vapeur est supérieure à e_S , la condensation est plus importante que l'évaporation, et la pression partielle a tendance à diminuer. Inversement, si $e < e_S$, la quantité de vapeur a tendance à augmenter. Pour mesurer l'humidité de l'air, on introduit l'humidité relative r , définie par :

$$r = \frac{e}{e_S}$$

Nous allons maintenant étudier comment varie e_S avec la température. Pour cela, on va dans un premier temps supposer que l'air ne joue pas de rôle (c'est dur à croire, mais c'est pourtant la vérité). On discutera après l'influence de l'air sur cette relation.

3) Équation de Clapeyron

Pour avancer dans notre discussion, on a besoin d'informations plus quantitatives sur le comportement de la pression de vapeur saturante lorsqu'on change la température. Pour cela, on va utiliser un résultat qui est a priori loin d'être intuitif : à une température donnée, la pression de vapeur saturante est en première approximation égale à la pression de la phase gazeuse en équilibre avec la phase liquide *en l'absence d'air*. On justifiera cette propriété dans le chapitre suivant. Tout se passe comme si l'air ne changeait rien aux propriétés de l'eau. En utilisant cette propriété, on va être capable d'étudier

comment varie la pression de vapeur saturante avec la température en utilisant l'équation de Clapeyron.

On peut écrire, pour n moles d'eau :

$$\frac{de_S}{dT} = \frac{nl}{T(V_g - V_l)}$$

où l est la chaleur latente par mole, les autres notations doivent être transparentes...

Pour tirer des informations de cette relation, on va faire un certain nombre d'hypothèses :

- La chaleur latente est constante. C'est une bonne approximation si on regarde un petit intervalle de température
 - le volume du liquide est beaucoup plus petit que celui du gaz. On peut donc négliger le premier devant le second.
 - La vapeur d'eau se comporte comme un gaz parfait.
- Sous ces hypothèses, on peut réécrire notre équation de Clapeyron sous la forme :

$$\begin{aligned} \frac{de_S}{dT} &= \frac{nl}{TV_g} \\ &= \frac{le_S}{RT^2} \end{aligned}$$

Cette équation différentielle s'intègre facilement, et donne :

$$e_S(T) = C \exp\left(-\frac{l}{RT}\right) \quad (*)$$

Quelle est la signification de cette équation ? Dans l'exponentielle, on a un rapport de deux énergies : l correspond à l'énergie mise en jeu lors de l'évaporation d'une mole de liquide et le dénominateur correspond à l'énergie thermique de cette mole d'eau. Si l'énergie thermique est plus petite que l'énergie nécessaire pour vaporiser l'eau, on comprend facilement que la pression de vapeur saturante sera faible.

Remarquez qu'on a déjà rencontré ce type de relation. Lorsqu'on a discuté la variation de pression dans l'atmosphère isotherme, on avait trouvé :

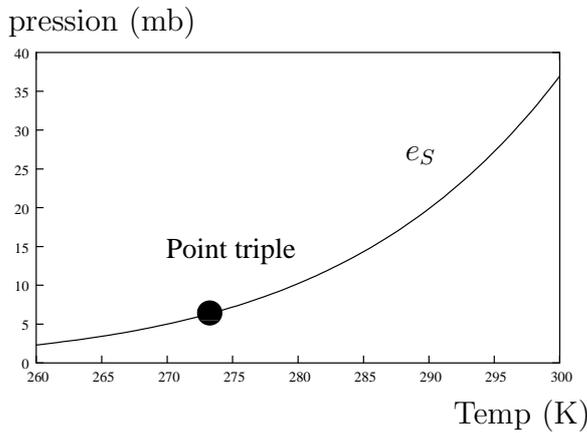
$$P(z) = C \exp\left(-\frac{Mgh}{RT}\right)$$

Cette fois, on compare l'énergie potentielle à l'agitation thermique.

Revenons à l'équation (*). La constante est fixée en donnant la valeur de la pression de vapeur saturante à une température (par exemple $e_S = 6,11$ mb à $T = 0^\circ \text{C}$). Connaissant la chaleur latente à 0°C pour un gramme : $l = 2500$ J et la masse molaire de l'eau : $m = 18$ g/mole, on en déduit :

$$e_S = 6,11 \exp\left(19,8 - \frac{5400}{T}\right)$$

où la pression de vapeur saturante est exprimée en millibars, et la température en Kelvin.



○

Sur la courbe précédente, il ne faut pas prendre au sérieux la partie correspondant à des températures plus faibles que la température du point triple $T_t = 0.01^\circ\text{C}$, puisque pour des températures plus faibles, la vapeur d'eau se transforme directement en glace (sublimation).

V. Formation des nuages

Nous sommes maintenant en position de comprendre comment se forment les nuages. Bien sûr, je ne veux/peux pas entrer dans les détails, que je connais de toute façon mal... Mon but est de vous donner un aperçu de la physique mise en jeu dans ce phénomène quotidien. J'en profiterai également pour parler des états métastables.

1) Courants ascendants

Tout commence par l'étude de la stabilité de l'atmosphère. Ce qu'on veut montrer, c'est que sous certaines conditions sur le gradient de température, il peut exister des courants ascendants. On va rester très qualitatifs, donc on va se permettre de faire des approximations très simplistes. En particulier, on va considérer que l'air est sec (pas de vapeur d'eau), ce qui est évidemment peu réaliste. Imaginons que l'atmosphère est en équilibre mécanique, mais que la température ne soit pas uniforme avec l'altitude¹. Toute personne ayant déjà fait de la randonnée, du ski ou pris l'avion ne devrait pas être étonné que la température varie avec l'altitude! Le profil de température est donné par la fonction $T(z)$. Il est assez facile

1. A priori, cette situation est étrange puisqu'une différence de température entraîne un échange de chaleur. Toutefois, l'équilibre mécanique se met en place beaucoup plus vite que l'équilibre thermique, ce qui explique qu'on peut avoir des températures différentes à différentes altitudes.

de trouver le profil en pression associé, en demandant que la somme des forces s'exerçant sur une couche d'air (poids+pression des couches au dessus et en dessous) soit nulle. On obtient ainsi une atmosphère en équilibre (qui n'évolue pas dans le temps). On peut maintenant se demander si cet équilibre est stable ou non. Pour cela, considérons une parcelle d'air, initialement à l'altitude z , et déplaçons-la légèrement vers le haut, d'une quantité dz . Après ce déplacement, la parcelle d'air se trouve dans un environnement différent : pression et température à l'intérieur et à l'extérieur sont différentes. L'équilibre mécanique se met en place très vite, par contre l'équilibre thermique prend plus de temps. Si ce déplacement de la parcelle d'air est réalisé suffisamment vite, on peut supposer que la transformation est adiabatique (pas d'échange de chaleur), mais que la pression à l'intérieur et à l'extérieur sont identiques.

Étudions maintenant comment varient les densités de la parcelle d'air et de son entourage lorsqu'on la déplace vers le haut. Tout d'abord, la pression commune à la parcelle et à son entourage diminue. En ce qui concerne la parcelle, la transformation est adiabatique, par conséquent, $PV^\gamma = \text{cste}$, que l'on peut réécrire comme $P/\rho^\gamma = \text{cste}$, par conséquent la densité de la parcelle diminue de $d\rho_p$. En ce qui concerne l'environnement de la parcelle, la température et la pression varient, ce qui induit une variation (en général une baisse) de la densité de l'air $d\rho_e$.

Calculons finalement la force s'exerçant sur notre parcelle. Ce qui nous intéresse c'est surtout de savoir si cette force est vers le haut ou vers le bas. Dans le second cas, on comprend que notre atmosphère est stable : un petit déplacement induit une force dans le sens opposé (force de rappel) qui tend à le ramener vers sa position d'équilibre. Dans l'autre cas, un petit déplacement est accentué par une force éloignant la parcelle de sa position d'équilibre : on est dans la situation du crayon en équilibre sur sa mine, que toute perturbation déstabilise. Il y a deux forces agissant sur notre parcelle : le poids et la poussée d'Archimède. La première est dirigée vers le bas et sa norme est proportionnelle à $\rho_p + d\rho_p$, la seconde est dirigée vers le bas et sa norme est proportionnelle à $\rho_e + d\rho_e$. Lorsque $dz = 0$, la parcelle d'air est en équilibre avec son environnement, donc ce qui nous intéresse, c'est le signe de $d\rho_e - d\rho_p$. Si cette quantité est positive, on est dans la situation du bouchon de liège sous l'eau qui a tendance à monter. Si cette quantité est négative, on se trouve dans la situation de la pierre sous l'eau, qui a tendance à couler.

Dans nos conditions, on peut exprimer cette condition sous la forme suivante : si la température varie trop rapidement, c'est à dire si

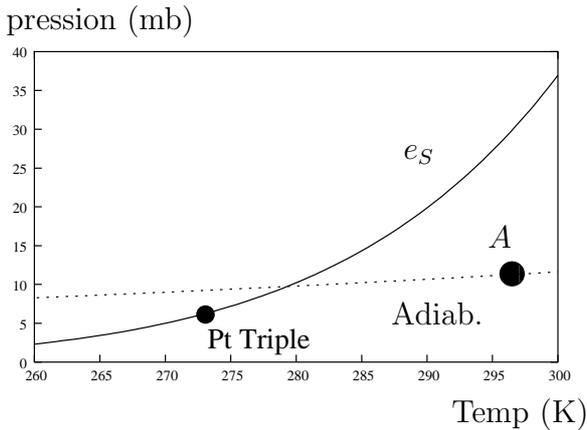
$$\frac{dT}{dz} < -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{Mg}{R}$$

l'atmosphère est stable. L'atmosphère est instable dans l'autre situation. Dans cette dernière situation, une par-

celle d'air peut monter de plusieurs kilomètres. Nous étudions au chapitre suivant ce qui se passe dans une telle parcelle.

2) Sursaturation en vapeur

Considérons donc une parcelle d'air en ascension. On suppose que cette ascension est suffisamment rapide pour que les échanges thermiques soient faibles : on peut considérer que le processus est adiabatique. Par conséquent il existe une relation entre pression partielle de vapeur et température : $e^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T = \text{cste}$. On peut représenter cette courbe dans le plan température-pression partielle de vapeur d'eau, avec la courbe de pression de vapeur saturante que l'on a tracée précédemment :



Imaginons qu'à basse altitude, l'état de notre parcelle soit décrit par le point A. L'air est humide, mais l'air n'est pas saturé en vapeur : si on mettait notre parcelle en contact avec de l'eau liquide à la même température, l'évaporation serait plus importante que la condensation. Notre parcelle d'air ne serait pas en équilibre avec la phase liquide. Lorsque la parcelle d'air monte, la pression et la température diminuent. Toutefois, la pression de vapeur saturante diminue plus rapidement, de sorte qu'à une certaine altitude (une certaine température) la pression partielle de vapeur d'eau devient égale à la pression de vapeur d'eau. Au-delà de ce point, l'air est sursaturé en vapeur. Par conséquent si l'on met en contact notre parcelle avec de l'eau liquide à la même température, la vapeur d'eau se condenserait sur la phase liquide, qui augmenterait de volume. On a envie de dire que le point où la pression partielle est égale à la pression de vapeur saturante correspond au moment où le nuage commence à se former. C'est en fait un peu plus subtil que ça...

3) Métastabilité de l'air sursaturé

La subtilité réside dans le fait que la pression de vapeur saturant correspond à la pression partielle de vapeur en équilibre avec de l'eau liquide **dont la surface est plate**. Or, dans notre processus de formation de nuage, on imagine un processus de croissance de la taille de la goutte. Au départ de ce processus, la surface de la goutte est loin

d'être plate, et il faut tenir compte de cet effet. Dans quel sens joue t'il ?

Pour répondre à cette question, considérons les molécules d'eau qui se trouvent à la surface de la goutte d'eau. Comme la surface est courbe, le nombre de molécules d'eau voisines est plus faible. Par conséquent la force d'attraction vers la phase liquide est plus faible. Il est donc plus facile pour les molécules d'eau de s'échapper de sorte que l'évaporation est plus importante au dessus d'une goutte qu'au dessus d'une surface plane. La pression de vapeur saturante pour une goutte d'eau de rayon fini est plus élevée que celle au dessus d'une surface plane. Plus précisément, on peut montrer que la pression de vapeur saturante varie avec le rayon de la goutte d'eau comme :

$$e_s(r) \propto \exp\left(\frac{2\sigma v}{rRT}\right)$$

où v est le volume d'une mole d'eau, et σ s'appelle l'énergie de surface. On reconnaît la forme en $\exp(E/RT)$ que l'on a déjà rencontré plus haut. Cette fois-ci, l'énergie correspond à l'énergie nécessaire pour créer une interface entre la phase liquide et la phase gazeuse.

Nos remarques précédentes sont catastrophiques pour notre scénario de croissance de gouttelette, puisque lorsque sur le diagramme de phase précédent l'air devient sursaturé au dessus d'une surface plane, il n'est absolument pas sursaturé au dessus d'une toute petite gouttelette ; au contraire il est sous-saturé. Dans ces conditions la gouttelette s'évapore, et l'on ne forme pas de nuage... Il semble y avoir un accord pour que des gouttelettes se forment spontanément, et grandissent si l'humidité relative est de l'ordre de 400%. Cette limite est beaucoup plus grande que l'humidité à laquelle se forment les nuages. Il nous manque donc un ingrédient physique.

Remarquez que, lorsque l'air est sursaturé en vapeur, le système n'est pas dans l'état le plus stable. L'état stable correspond en fait à une situation où une partie de l'eau est sous forme liquide, en équilibre avec de la vapeur d'eau à la pression de vapeur saturante. Lorsque l'air est sursaturé, on est donc dans un état métastable, dont la durée de vie peut être très long.

4) Centres de nucléation

Comment se forment alors les nuages ? En fait il faut tenir compte du fait que l'air n'est pas entièrement pur, et qu'il contient des corps en suspension, de toute petite extension spatiale (de l'ordre du micron). La vapeur d'eau peut se condenser sur ces impuretés, ce qui assure la stabilité de notre embryon de gouttelette. Ces petites impuretés sont donc fondamentales pour la formation des nuages ! Plus l'air est pur, plus l'état métastable est stable. On appelle ces impuretés des centres de nucléation.

Dans la nature, Les centres de nucléation les plus efficaces sont de petits cristaux de sel. Lorsque la vapeur se

condense sur le sel, le sel se dissout, et la goutte d'eau est en fait une solution saturée en sel. Il se trouve que lorsqu'on dissout quelque chose dans l'eau, la pression de vapeur saturante chute (voir chapitre suivant), ce qui favorise encore la formation de la gouttelette.

Mais d'où viennent ces cristaux de sel? De la mer. Lorsqu'une vague se casse sur la plage, on peut observer des embruns, qui sont de petites gouttes d'eau. Ces gouttes s'évaporent très vite, et ne reste alors que de tout petits cristaux de sel, qui peuvent voyager dans l'atmosphère très facilement, et ensemençer les nuages.

Chapitre 11

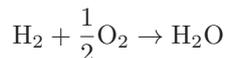
Réactions chimiques

Pour conclure ce cours, j'aimerais vous parler de l'application de la thermodynamique à la chimie, que vous êtes plus susceptibles d'utiliser dans le futur. J'espère aussi que ça vous permettra de faire le lien avec ce que vous connaissez (peut-être) déjà.

I. Description du système physique

1) Équilibre chimique

Considérons mélange d'oxygène et d'hydrogène. Si l'on observe un tel système dans les conditions de température et de pression ambiante pendant une longue durée, on n'observe aucun changement : pression et température restent inchangées. On pourrait en conclure que notre système est à l'équilibre. Toutefois si l'on provoque un étincelle dans l'enceinte, une explosion se produit : l'étincelle déclenche la réaction chimique :



La quantité d'eau augmente fortement, et l'on se retrouve dans une situation où soit l'hydrogène, soit l'oxygène ne sont plus présent dans notre enceinte.

On en conclut que notre état initial n'était pas un état d'équilibre. Pour autant, la température et la pression étaient bien définies dans cet état hors d'équilibre... On dit que dans l'état initial, les équilibres mécanique et thermique sont réalisés, mais il n'y a pas équilibre chimique.

Nous allons nous intéresser à des processus à pression et température constantes durant lesquels la quantité de matière de chaque espèce chimique varie, de sorte que le potentiel thermodynamique à utiliser est le potentiel de Gibbs, pour les mêmes raisons que celles invoquées lors de l'étude des transitions de phase.

2) Système homogène

Considérons un système composé d'une phase unique pour l'instant, de sorte que ses caractéristiques sont iden-

tiques en chaque point de notre système. Si ce système est composé de plusieurs espèces chimiques, qui sont susceptibles de réagir (leur quantité est susceptible de varier), pour décrire l'état du système il faut qu'on donne, en plus de la température et de la pression, le nombre de mole de chacune des espèces chimiques. Ainsi le potentiel de Gibbs s'écrit :

$$G(T, P, n_1, \dots, n_c)$$

Par exemple, considérons un mélange de di-oxygène et de di-hydrogène, qui peuvent se combiner pour donner de l'eau. Pour décrire l'état du système, on doit spécifier en plus de la température et de la pression le nombre de mole de chaque espèce physique $n_{\text{O}_2}, n_{\text{H}_2}$ et $n_{\text{H}_2\text{O}}$

3) Système inhomogène

On rencontre également des systèmes inhomogènes : c'est typiquement le cas lorsqu'on a coexistence entre plusieurs phases. C'est également le cas lorsqu'on considère de l'eau liquide en contact avec de l'air. On a deux phases différentes.

On rencontre également cette situation lorsqu'on considère une membrane perméable à certaines espèces chimiques (une telle membrane est dite semi-perméable). Ainsi, si l'on dispose d'une boîte séparée en deux compartiments, dont celui de gauche contient de l'hélium et celui de droite de l'argon, et si la paroi séparant les deux compartiments bloque l'argon mais laisse passer l'hélium, alors notre système n'est pas homogène. Une réalisation expérimentale fameuse de membrane semi-perméable est le palladium qui, lorsqu'il est chauffé, laisse passer l'hydrogène, et l'hydrogène uniquement.

Pour décrire ce système, il est nécessaire de spécifier le nombre de mole de chaque espèce chimique dans chacune des phases. Le potentiel de Gibbs du système total est égal à la somme des potentiels de Gibbs pour chacune des p phases :

$$G = G^{(1)}(P, T, n_1^{(1)}, \dots, n_c^{(1)}) + \dots + G^{(p)}(P, T, n_1^{(p)}, \dots, n_c^{(p)})$$

II. Condition d'équilibre dans une phase

Lorsqu'on dispose d'un mélange de plusieurs composés réactifs, une question licite est de savoir si ce mélange est stable (chimiquement) et si non, dans quel sens se déplace l'équilibre. C'est à cette question que l'on va essayer de répondre dans la suite.

1) Le potentiel chimique

Considérons une transformation infinitésimale, durant laquelle les variables thermodynamiques varient :

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP + \frac{\partial G}{\partial n_1} dn_1 + \dots + \frac{\partial G}{\partial n_c} dn_c$$

Je ne marque pas les quantités qui sont constantes dans les dérivées partielles pour alléger les notations. Dans le cas où le nombre de mole de chaque espèce chimique reste inchangé, seuls les deux premiers termes survivent, et l'on retrouve notre forme traditionnelle pour la différentielle de G . On peut donc identifier :

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial T} &= -S \\ \frac{\partial G}{\partial P} &= V \end{aligned}$$

Les autres termes sont nouveaux. On introduit une nouvelle notation : le potentiel chimique pour l'espèce k :

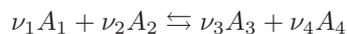
$$\mu_k = \frac{\partial G}{\partial n_k} \quad (*) \quad \heartsuit$$

de sorte que la différentielle de G se réécrit :

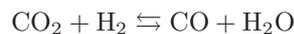
$$dG = -SdT + VdP + \sum_k \mu_k dn_k \quad (\dagger)$$

Le potentiel chimique nous donne la variation du potentiel de Gibbs associé à l'augmentation du nombre de moles d'une espèce chimique. On peut remarquer en passant que le potentiel de Gibbs est intensif (rapport de deux quantités extensives).

Considérons maintenant un mélange de quatre réactifs, susceptibles de réagir suivant la réaction :



Par exemple :



Lors de cette réaction, le nombre de moles de chaque espèce chimique ne varie pas indépendamment. On peut écrire :

$$\begin{aligned} dn_1 &= \nu_1 d\epsilon \\ dn_2 &= \nu_2 d\epsilon \\ dn_3 &= -\nu_3 d\epsilon \\ dn_4 &= -\nu_4 d\epsilon \end{aligned}$$

Lorsque $d\epsilon$ est positif, la réaction se produit de droite à gauche (on produit A_1 et A_2). Si la réaction se produit à température et pression constante, la variation de potentiel de Gibbs est :

$$dG = (\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 - \nu_3 \mu_3 - \nu_4 \mu_4) d\epsilon$$

Or on a montré dans le chapitre précédent que dans une transformation spontanée (réalisable physiquement) à pression et température constants, le potentiel de Gibbs ne peut que diminuer. Par conséquent, suivant le signe de $\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 - \nu_3 \mu_3 - \nu_4 \mu_4$, la réaction se produit dans un sens ou dans l'autre.

- Si $\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 > \nu_3 \mu_3 + \nu_4 \mu_4$, $d\epsilon$ doit être négatif dans une transformation spontanée, donc la réaction se fait de gauche à droite
- Si $\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 < \nu_3 \mu_3 + \nu_4 \mu_4$, $d\epsilon$ doit être positif dans une transformation spontanée, donc la réaction se fait de droite à gauche.
- Si $\nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2 = \nu_3 \mu_3 + \nu_4 \mu_4$, G ne varie pas : on se trouve dans un état d'équilibre

On comprend dès lors l'importance de connaître le potentiel chimique !

2) Quelques propriétés du potentiel chimique

À partir de la différentielle de G faisant intervenir les potentiels chimiques (\dagger), il est aisé de trouver une expression pour G faisant intervenir les potentiels chimiques. Pour cela, considérons la transformation qui augmente le nombre de moles de la k^{e} espèce chimique de $n_k d\lambda$, tout en gardant température et pression constante. Comme le potentiel de Gibbs est extensif, $dG = Gd\lambda$. Par conséquent :

$$Gd\lambda = \sum \mu_k n_k d\lambda$$

que l'on peut réécrire, en simplifiant par $d\lambda$ comme :

$$G = \sum \mu_k n_k \quad (\ddagger)$$

Le potentiel de Gibbs est simplement égal à la somme des potentiels chimiques multipliés par le nombre de mole de chaque espèce chimique.

Faisons également une remarque importante pour la suite : l'équation (*) nous indique que le potentiel chimique dépend de la température, de la pression et du nombre de moles de chaque espèce chimique. Toutefois, comme le potentiel chimique est intensif, il ne peut pas dépendre n'importe comment des n_k . Pour des raisons similaires à ce qu'on avait vu dans le premier TD, le potentiel chimique dépend en fait que des

$$x_k = \frac{n_k}{\sum n_i}$$

qui satisfont à la contrainte $\sum x_k = 1$.

III. Mélange de gaz parfaits inertes

En général, il est difficile de déterminer une expression analytique pour le potentiel chimique. Il existe toutefois un certain nombre de cas simples dans lesquels on peut déterminer ces quantités.

Considérons des gaz parfaits dans des enceintes indépendantes aux mêmes pressions et températures. La première enceinte contient n_1 moles de gaz A_1 , la seconde n_2 moles de gaz A_2 , etc. Quelle est la variation de potentiel de Gibbs lorsqu'on fait communiquer les enceintes et que les gaz se mélangent ? Quel est le potentiel chimique de chaque gaz ?

1) L'entropie

Nous allons d'abord calculer l'entropie associée à un mélange de gaz parfaits. Pour cela nous utilisons le théorème de Gibbs, qui nous dit que :

L'entropie d'un mélange de gaz parfaits est la somme des entropies partielles.

L'entropie partielle correspond à l'entropie qu'aurait le gaz si il était seul dans l'enceinte (cette définition est très similaire à celle de la pression partielle). Tout se passe comme si chaque gaz n'interagissait pas avec les autres. Nous ferons une preuve de ce théorème en TD.

Rappelons d'abord la formule de l'entropie d'une mole de gaz parfait (de l'espèce k) dont on suppose que la chaleur spécifique est indépendante de la température (pour simplifier) :

$$s_k = c_{Pk} \ln \frac{T}{T_0} + s_{0k} - R \ln \frac{P}{P_0}$$

où s_{0k} est l'entropie du point de référence (à la température T_0 et pression P_0). L'entropie du système est donc :

$$S_i = \sum_k n_k \left(c_{Pk} \ln \frac{T}{T_0} + s_{0k} - R \ln \frac{P}{P_0} \right)$$

Lorsqu'on fait communiquer les réservoirs, les gaz se mélangent, et dans l'état d'équilibre, le système devient homogène. Quelle est alors l'entropie du système ? Le théorème de Gibbs nous dit qu'il faut calculer la somme des entropies partielles. Or si un gaz occupe seul le volume du système, sa pression est (par définition) égal à sa pression partielle $p_k = x_k P$. Il est donc très simple de trouver la variation d'entropie lors du mélange des gaz : il suffit de remplacer dans l'expression précédente la pression par la pression partielle. Donc :

$$S_f = \sum_k n_k \left(c_{Pk} \ln \frac{T}{T_0} + s_{0k} - R \ln \frac{p_k}{P_0} \right)$$

La variation d'entropie s'écrit donc :

$$S_f - S_i = -R \sum_k n_k \ln x_k$$

Par exemple, lorsqu'on mélange une mole d'hélium à une mole d'argon de mêmes pression et température, les fractions molaires sont de $\frac{1}{2}$, et la variation d'entropie est de $2R \ln 2$. Cette variation est positive, comme il se doit.

2) Le potentiel de Gibbs

Considérons d'abord une enceinte contenant un seul gaz parfait. On rappelle que le potentiel de Gibbs est défini comme :

$$G = U + PV - TS$$

Pour un gaz parfait, $U = nc_V T + nu_0$, $PV = nRT$, et l'on vient de rappeler la forme de l'entropie pour un gaz parfait. Par conséquent :

$$G = nc_V T + nRT - nRT \left(\frac{c_P}{R} \ln \frac{T}{T_0} + \frac{s_0}{R} - \ln \frac{P}{P_0} \right) + nu_0$$

que l'on peut réécrire sous la forme :

$$G = nRT \left(\phi + \ln \frac{P}{P_0} \right)$$

où $\phi = \frac{c_P}{R} (1 - \ln \frac{T}{T_0}) - \frac{s_0}{R} + \frac{u_0}{RT}$ est une expression compliquée, qui ne dépend de la température. En fait, si l'on lève la contrainte que c_V est indépendant de la température, on trouve une expression pour ϕ plus compliquée, mais qui ne dépend que de la température.

Le potentiel de Gibbs d'un système composé de différentes enceintes (non connectées) contenant chacune une seule espèce de gaz à la pression P et à la température T s'écrit maintenant comme la somme des potentiels de Gibbs de chaque gaz :

$$G_i = \sum_k n_k RT \left(\phi_k + \ln \frac{P}{P_0} \right)$$

Que se passe-t'il maintenant si l'on ouvre les robinets reliant les enceintes ? La seule chose qui change dans le calcul précédent, c'est que la pression P doit être remplacée par la pression partielle :

$$\begin{aligned} G_i &= \sum_k n_k RT \left(\phi_k + \ln \frac{p_k}{P_0} \right) \\ &= \sum_k n_k RT \left(\phi_k + \ln \frac{P}{P_0} + \ln x_k \right) \end{aligned}$$

La variation du potentiel de Gibbs lors du mélange est donc :

$$G_f - G_i = \sum_k n_k RT \ln x_k$$

qui est négative comme il se doit.

3) Le potentiel chimique

Par comparaison de l'expression précédente et de l'équation (§), on en déduit le potentiel chimique pour l'espèce k :

$$\mu_k = RT(\phi_k + \ln \frac{P}{P_0} + \ln x_k)$$

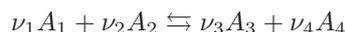
que l'on peut réécrire comme :

$$\mu_k = g_k + RT \ln x_k \quad (\S)$$

où g_k est le potentiel de Gibbs par mole du gaz lorsqu'il occupe seul (sans aucun autre gaz) le volume mis à sa disposition. On voit que l'effet de la dilution est d'ajouter un terme (dit terme de mélange) $RT \ln x_k$.

IV. Réaction entre gaz parfaits

Armés de notre formule pour le potentiel chimique d'un gaz parfait, nous sommes maintenant en mesure de faire des prédictions sur le comportement de systèmes chimiquement actifs. Revenons à la réaction chimique :



On a vu que l'équilibre s'instaure lorsque $\mu_1 \nu_1 + \mu_2 \nu_2 = \mu_3 \nu_3 + \mu_4 \nu_4$. En utilisant notre formule pour le potentiel chimique, on trouve :

$$\ln \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}} P^{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2} = \nu_1 \phi_1 + \nu_2 \phi_2 - \nu_3 \phi_3 - \nu_4 \phi_4$$

Le membre de droite ne dépend que de la température, et on l'exprime en général en fonction de la constante d'équilibre K :

$$\ln K = \nu_1 \phi_1 + \nu_2 \phi_2 - \nu_3 \phi_3 - \nu_4 \phi_4$$

de sorte que l'on obtient :

$$\frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}} P^{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2} = K$$

Cette relation s'appelle la loi de l'action de masse. Il y a énormément d'applications de cette relation. À titre d'exemple, considérons la réaction :



Dans ce cas, la loi d'action de masse donne :

$$P \frac{x_{\text{PCl}_3} x_{\text{Cl}_2}}{x_{\text{PCl}_5}} = K$$

On pourrait faire plein de choses à ce niveau là, comme par exemple discuter la chaleur de réaction, voir le lien de celle-ci avec la constante d'équilibre, etc. Ça me paraît plus intéressant de vous laisser découvrir ces sujets en TD.

V. Condition d'équilibre entre phases

La question de l'équilibre entre plusieurs phases est plus simple à traiter. D'ailleurs, on a déjà abordé ce problème lors de notre étude des transitions de phases. On va discuter de ce problème à l'aide de notre formalisme du potentiel chimique. Mon but est surtout de traiter des problèmes concrets, notamment la remarque de Fadoi sur l'influence du sel dans la température d'ébullition de l'eau. Mais commençons par une discussion théorique.

1) Condition d'équilibre

Imaginons un système composé de deux phases. Un composé chimique peut passer de l'une à l'autre. Si $\mu^{(1)}$ et $\mu^{(2)}$ sont les potentiels chimiques de cette espèce chimique dans chacune des phases, et si une quantité de matière dn passe de la phase 2 à la phase 1, la variation de potentiel de Gibbs lors de cette transformation (que l'on fait à pression et température constantes) est de $dG = dn(\mu^{(2)} - \mu^{(1)})$.

Nous savons par ailleurs que, lors d'une transformation spontanée à pression et température constantes, le potentiel de Gibbs ne peut que diminuer. On est donc capable de déterminer dans quelle direction se produit la transition.

- Si $\mu^{(2)} > \mu^{(1)}$, le système réduit son potentiel de Gibbs en faisant passer de la matière de la phase 2 vers la phase 1 ;
- si $\mu^{(1)} > \mu^{(2)}$, de la matière passe spontanément de la phase 1 vers la phase 2
- Si $\mu^{(1)} = \mu^{(2)}$ toute transformation est vaine puisqu'elle n'entraîne pas de diminution du potentiel de Gibbs : on est à l'équilibre.

2) Exemples (très) simples

Considérons une boîte coupée en deux parties égales par une membrane laissant passer les atomes d'hélium. De ce fait, on va avoir équilibre thermique (les atomes passant d'une enceinte à l'autre servant de vecteur pour la chaleur). On place une mole d'hélium dans l'enceinte de gauche. On s'attend à ce que l'hélium diffuse dans l'enceinte de droite. Lorsque l'équilibre est atteint, on a égalité des potentiels chimiques : $\mu^{(D)} = \mu^{(G)}$. Comme les températures sont les mêmes dans les deux enceintes et comme la fraction molaire de l'hélium vaut 1 dans chaque phase, on en déduit qu'à l'équilibre, la pression dans les enceintes de droite et de gauche sont égales... Tout ça pour ça ?

Ajoutons maintenant, dans l'enceinte de gauche une mole d'argon, gaz rare qui est plus gros, et qui ne passe pas à travers la membrane. À l'équilibre, on a égalité des potentiels chimiques dans les deux enceintes, ce qui se traduit par le fait que la **pression partielle** d'hélium

doit être la même dans les deux enceintes. Or, dans l'enceinte de gauche, la pression totale est égale à la somme des pressions partielles de l'hélium et de l'argon, qui est par conséquent plus grande que dans l'enceinte de droite. Cette différence de pression due à une différence de concentration chimique de part et d'autre d'une paroi semi-perméable est appelée la pression osmotique, que l'on discutera dans quelques pages.

3) Liquide en présence d'un gaz

Lors de notre discussion sur la formation des nuages, on a utilisé un résultat, pas très intuitif, sur la pression de vapeur saturante de vapeur au-dessus d'un liquide. On a dit que cette pression de vapeur saturante est égale (en première approximation) à la pression du gaz obtenue lorsqu'on a coexistence entre la phase liquide et la phase gazeuse de la transition de vaporisation. On va voir maintenant d'où vient ce résultat.

Pour cela, considérons une enceinte contenant un liquide et un gaz qui se ne dilue pas (ou peu) dans le liquide. Pour éclaircir notre discussion, on prendra l'air comme gaz et l'eau pour liquide. À l'équilibre, on a dans la phase gazeuse de la vapeur d'eau (de pression partielle p), et de l'air, de sorte que la pression totale est P . La phase liquide n'est constituée que d'eau.

À l'équilibre, on a égalité des potentiels chimiques pour l'eau dans les deux phases. Dans la phase liquide, le potentiel chimique est égal au potentiel de Gibbs par mole $g^{(l)}$. Dans la phase gazeuse, le potentiel chimique vaut (si l'on fait l'approximation du gaz parfait pour tous les gaz) : $\mu^{(g)} = RT(\phi + \ln \frac{p}{P_0})$, et l'égalité des potentiels chimiques donne :

$$g^{(l)} = RT(\phi + \ln \frac{p}{P_0})$$

Que se passe-t-il si l'on augmente la quantité d'air dans le système, à température constante ? La pression totale du système ainsi que la pression partielle de vapeur changent. Toutefois, ces changements ne peuvent pas être arbitraires puisque l'égalité entre potentiels chimiques doit à nouveau exister. Quelle est la relation entre ces variations de pression ? Pour le savoir, différencions l'égalité précédente :

$$v^{(l)} dP = RT \frac{dp}{p}$$

où $v^{(l)}$ correspond au volume d'une mole d'eau en phase liquide. On obtient ainsi une équation différentielle reliant la variation de pression partielle à la variation de pression totale. Il nous faut maintenant intégrer cette équation différentielle. Pour cela, considérons un état initial où l'on n'a pas d'air dans notre système : la pression partielle de vapeur est égale à la pression totale P_0 , qui correspond dans ce cas à la pression de vapeur saturante (puisque l'on a un système pur). L'intégration de

notre équation donne :

$$\ln \frac{p}{P_0} = \frac{v^{(l)}(P - P_0)}{RT}$$

On remarque que lorsque la pression totale augmente, la pression de vapeur saturante augmente. Pour l'eau à 0° C, $v^{(l)} = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$, $P_0 = 611 \text{ Pa}$. On peut dès lors calculer la pression de vapeur saturante lorsque la pression totale est d'une atmosphère. On trouve une augmentation de 0,07%. Si l'on monte à dix atmosphères, la pression de vapeur saturante varie de moins de un pour cent. On peut très souvent négliger cet effet.

VI. Solution idéale

1) Introduction

Si l'on se limite à des gaz inertes, l'équilibre entre différentes phases n'est pas très intéressant. On voudrait considérer des systèmes plus riches (notamment des solutions) mais qui sont plus complexes à traiter par le calcul (même si les idées sous-jacentes sont les mêmes). Pour rester dans le cadre de calculs simples, on va faire une approximation de *solution idéale*

À la vue de ce nom, vous devez tiquer : l'*idéal* n'existe pas dans ce monde. Une solution idéale n'existe pas (au même titre que le gaz *parfait*). C'est une idéalisation, une approximation d'une situation plus complexe, qui nous permet de faire des calculs concrets, et de nous forger une intuition. Si nécessaire, on pourra raffiner notre modèle pour décrire d'autres effets (comme lorsqu'on est passé du gaz parfait au gaz de van Der Waals).

Revenons un peu sur l'équation (§), valable pour un gaz parfait. Le potentiel chimique s'écrit comme la somme du potentiel de Gibbs pour une mole, plus un terme de mélange, qui tient compte de la dilution de différentes espèces chimiques. Bien sûr ce résultat ne peut être utilisé pour un gaz réel uniquement dans la mesure où ce gaz est très dilué, ce qui nous assure que les atomes de gaz interagissent très peu, condition nécessaire pour que l'approximation du gaz parfait soit licite. Considérons maintenant une solution où le soluté est très peu dense, et où les molécules de soluté interagissent peu. Dans ces conditions, le potentiel chimique du soluté prend la même forme que pour un gaz parfait :

$$\mu_k = g_k + RT \ln x_k$$

La différence avec le cas d'un mélange de gaz parfaits vient du potentiel de Gibbs par mole g_k , qui n'a pas la même forme que pour un gaz parfait. Il est en général très dur de déterminer analytiquement g_k , mais on va voir dans la suite que la forme précédente nous permet déjà de mettre en évidence de nombreuses propriétés des solutions, même si l'on ne connaît pas g_k .

Et pour le solvant ? En fait, la loi précédente est également valable pour le solvant, à condition de mettre pour



x la fraction molaire du solvant (qui doit être très proche de 1).

2) Loi de Raoult

Considérons une enceinte contenant un liquide (de l'eau pour fixer les idées) dans lequel on a dissous un soluté (du sucre), en équilibre avec la phase gazeuse. D'après ce que l'on a vu précédemment, cette situation permet également de décrire le cas de l'eau sucrée en contact avec l'air, puisque l'air induit de très faibles variations de la pression de vapeur saturante.

À l'équilibre, on doit avoir égalité des potentiels chimiques de l'eau dans la phase liquide et la phase gazeuse. Si l'on appelle x la fraction molaire de sucre, on obtient :

$$g^{(v)} = g^{(l)} + RT \ln(1 - x) \quad (\heartsuit)$$

Ajoutons maintenant du sucre à température constante. Ceci va s'accompagner d'une variation de pression. En calculant la différentielle de l'équation précédente, on trouve :

$$(v^{(v)} - v^{(l)})dP = RT d(\ln(1 - x))$$

En supposant que la vapeur d'eau est un gaz parfait, et que le volume de l'eau liquide varie peu avec la pression, on peut intégrer l'équation précédente entre l'état où il n'y a pas de sucre ($x = 0$), auquel cas la pression de vapeur saturante vaut P_0 , et la situation physique qui nous intéresse. On trouve :

$$\ln \frac{P_x}{P_0} = \ln(1 - x) + \frac{v^{(l)}}{RT}(P_x - P_0)$$

Le dernier terme donne une toute petite contribution¹. Dans cette situation, on peut simplifier la loi précédente :

$$P_x = P_0(1 - x)$$

Cette relation s'appelle la loi de Raoult. Elle n'est valable que pour les solutions idéales. Elle est en général bien vérifiée pour les solutions à faible concentration de soluté.

Comment peut-on comprendre qualitativement ce comportement ? Lorsqu'on dissout du sucre dans de l'eau, on diminue le nombre de molécules d'eau à la surface du liquide qui sont susceptibles de se libérer de l'attraction de leurs congénères. Par conséquent, l'équilibre se déplace vers une situation où la pression partielle est plus faible.

3) Température d'ébullition

En regardant un diagramme de phase, on comprend aisément qu'une baisse de la pression partielle induit

une hausse de la température d'ébullition. On va essayer d'être plus quantitatifs. Pour cela, à partir d'une solution d'équilibre, on ajoute un peu de sucre à pression constante. Les potentiels chimiques des deux phases doivent rester égaux. On en déduit, en différenciant la relation (\heartsuit) :

$$(s^{(l)} - s^{(v)})dT = R \ln(1 - x)dT + RT d \ln(1 - x)$$

En utilisant l'équation (\heartsuit) pour remplacer $\ln(1 - x)$, on trouve :

$$\frac{dT}{T}(h^{(v)} - h^{(l)}) + RT d \ln(1 - x) = 0$$

la différence d'enthalpie correspond à la chaleur latente de vaporisation l_v , de sorte que l'on peut réécrire, dans la limite où x est petit :

$$\Delta T = \frac{RT^2}{l_v} x$$

Pour l'eau, $l_v = 41$ kJ/mole. Le coefficient devant x vaut donc, à 100° C, 28° C. Ainsi, lorsqu'on dilue du sucre jusqu'à obtenir $x = 0.1$, la température d'ébullition vaut 103° C.

Remarquez que l'expression précédente ne dépend absolument pas de ce que l'on dilue dans l'eau (sucre, sel, etc). En fait, lorsque la concentration en soluté devient importante (l'approximation de la solution idéale n'est probablement pas justifiée), on commence à avoir des différences de comportement suivant ce que l'on dilue. En particulier on sait qu'on peut dissoudre autant de sucre que l'on veut dans l'eau, alors qu'il en est autrement pour le sel. On voit donc que la fraction molaire de sel ne peut pas être aussi grande que celle du sucre.



1. C'est un peu compliqué à montrer, mais vous pouvez le faire pour vous. Réécrivez l'équation précédente en fonction de $(P_x - P_0)/P_0$, et faites un développement limité lorsque cette quantité est petite. Vous trouverez que cette quantité est proportionnelle à x , et que la correction due au dernier terme est toute petite, typiquement de l'ordre de 1 pour mille.

Chapitre 12

Electrolyse

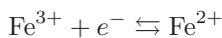
Le but de ce chapitre est d'étudier un phénomène très important historiquement en physique, et qu'on utilise beaucoup en chimie. On se propose ici d'étudier comment des réactions chimiques peuvent induire une différence de potentiel électrique. Ceci permet en particulier de construire des piles, mais d'un point de vue plus théorique, l'électrolyse permet de déterminer de façon quantitative certaines propriétés de réactions chimiques.

I. Introduction

Partons de la situation simple suivante. On verse dans de l'eau des sels (par exemple $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), qui se dissocient pour donner des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} (cations), ainsi que des ions chargés négativement (anions). Les sels que nous avons ajoutés sont neutres électriquement donc on a initialement une solution neutre électriquement, ce qui signifie que



On place maintenant un barreau métallique dans notre solution. Dans notre barreau, il existe des électrons se déplaçant librement (électrons de conduction), responsables de la conduction électrique. Ce qui nous intéresse ici, c'est la possibilité de combiner un de ces électrons avec un des cations de la solution :



la réaction de gauche à droite s'appelle la réduction, et dans l'autre sens l'oxydation.

Quand on place le barreau en contact avec la solution, la réaction chimique précédente peut se mettre en place, et en général on ne se trouve pas à l'équilibre chimique. Pour retrouver l'équilibre, la réaction précédente va avoir lieu dans un sens ou dans l'autre. Ceci implique que des électrons vont être apportés ou soustraits au barreau, qui ne sera par conséquent plus électriquement neutre. Il en va évidemment de même de la solution, dont la charge électrique sera de même norme mais de signe opposé de celle du barreau.

Une conséquence directe de cette différence de charge est l'apparition d'une différence de potentiel entre la so-

lution et le barreau. Ce qui va nous intéresser dans un premier temps, c'est de déterminer cette différence de potentiel. Pour cela, on va faire appel à nos connaissances sur les potentiels chimiques. Mais avant, petit rappel sur la notion de potentiel.

II. Rappel d'électricité

Vous vous souvenez probablement de la loi d'Ohm :

$$U = RI$$

mais vous souvenez-vous de la signification des différentes quantités intervenant dans cette équation ?

L'intensité représente un flux de charges électriques (quantité de charges électriques traversant une surface par seconde). Ça ressemble au débit de la Seine, sauf qu'on compte la charge électrique, non pas la masse (ou le volume) d'eau.

U représente la différence de potentiel. Mais qu'est le potentiel ? En fait, le potentiel (que je noterai ϕ , prononcez "phi") est relié à l'énergie électrique : considérons un objet de charge q dans un milieu de potentiel ϕ alors cet objet a une énergie $E_{\text{el}} = q\phi$. la différence de potentiel entre deux points A et B correspond à $U = \phi_B - \phi_A$, ce qui nous permet de calculer l'énergie nécessaire pour amener un objet du point A au point B : $\Delta E_{\text{el}} = qU$ ¹.

Maintenant la résistance R mesure la facilité de déplacer des charges dans un système : à U fixé, si la résistance est grande, il y a un faible débit de charges. Inversement, si R est faible, les charges se déplacent aisément.

III. Différence de potentiel

Dans ce chapitre, on veut déterminer la différence de potentiel entre l'électrode et l'électrolyse.

1. La formule précédente nous permet de calculer la puissance d'un système (énergie par seconde) : $\mathcal{P} = UI = RI^2$

1) premier exemple

Considérons le système décrit dans l'introduction. L'électrolyte contient des ions Fe^{3+} susceptibles d'être réduits en Fe^{2+} . Le système se trouve à l'équilibre chimique lorsque le potentiel de Gibbs du système ne varie pas lorsqu'une faible quantité de Fe^{3+} est réduite (l'argument est un peu rapide, mais on l'a déjà fait plusieurs fois...). Ceci nous donne la condition d'équilibre chimique :

$$\mu_{\text{Fe}^{3+}} + \mu_{e^-} = \mu_{\text{Fe}^{2+}}$$

Il nous reste maintenant à déterminer les potentiels chimiques. Pour faire simple, on va faire l'approximation de solution idéale pour nos cations, qui sont très dilués. Dans cette approximation, le potentiel chimique est constitué d'un terme de mélange ($RT \log x$) et d'un terme que l'on écrit comme un potentiel de Gibbs pour une mole. La subtilité supplémentaire ici vient du fait qu'on a un potentiel électrique dont on veut tenir compte. Le potentiel chimique pour Fe^{2+} s'écrit alors :

$$\mu_{\text{Fe}^{2+}} = g_{\text{Fe}^{2+}} + 2F\phi_S + RT \log x_{\text{Fe}^{2+}}$$

Ici F est la charge de une mole de proton (par conséquent, la charge de une mole de Fe^{2+} est de $2F$). En multipliant cette charge par le potentiel électrique de la solution ϕ_S on obtient l'énergie électrique. Similairement, on obtient :

$$\mu_{\text{Fe}^{3+}} = g_{\text{Fe}^{3+}} + 3F\phi_S + RT \log x_{\text{Fe}^{3+}}$$

Finalement, pour le potentiel chimique de l'électron :

$$\mu_{e^-} = g_{e^-} - F\phi_M$$

Notez que dans cette expression apparaît le potentiel ϕ_M du métal. En combinant ces résultats, on obtient :

$$\phi_M - \phi_S = \Delta\phi_0 - \frac{RT}{F} \log \frac{x_{\text{Fe}^{2+}}}{x_{\text{Fe}^{3+}}}$$

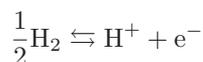
où $\Delta\phi_0 = \frac{1}{F}(g_{\text{Fe}^{3+}} + g_{e^-} - g_{\text{Fe}^{2+}})$ correspond à la différence de potentiel quand on a la même fraction molaire pour les deux espèces de cation.

On peut réécrire l'expression précédente en fonction de la concentration $[X] = n_X/V$:

$$\phi_M - \phi_S = \Delta\phi_0 - \frac{RT}{F} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

2) la pile à hydrogène

On considère maintenant une électrolyte contenant des protons ($[\text{H}^+]$ élevé) que l'on a obtenu en mettant par exemple du HCl dans de l'eau. On amène en contact avec une électrode de l'hydrogène gazeux. On veut ici s'intéresser à la réaction chimique



Un calcul similaire au précédent nous permet de déterminer la différence de potentiel :

$$\phi_M - \phi_S = \Delta\phi_0 + \frac{RT}{F} \log \frac{[\text{H}^+]}{P_{\text{H}_2}^{1/2}}$$

3) Un dernier exemple

On s'intéresse à la réaction



On peut à nouveau calculer la différence de potentiel :

$$\phi_M - \phi_S = \Delta\phi_0 - \frac{RT}{F} \log[\text{Cl}^-]$$

IV. Observation de cette différence de potentiel ?

Le problème fondamental dans tout ce que je viens de raconter, c'est que l'on ne peut pas observer cette différence de potentiel. Pour s'en sortir, il faut plonger une autre électrode, et observer une différence de potentiel entre les deux électrodes. Toutefois, les calculs précédents sont alors utiles. En effet, on peut écrire $\phi_{M2} - \phi_{M1} = (\phi_{M2} - \phi_S) + (\phi_S - \phi_{M1})$ et on a calculé chaque bout.

1) Un exemple simple

Déterminer la différence de potentiel entre une électrode à hydrogène qui marche sous 1 atmosphère et une autre à base de 0.1 atmosphère.

2) potentiel standard d'électrode

On peut tabuler les différences

V. Applications

On plonge un objet métallique dans un bain de chlorure d'argent, que l'on place au pôle - d'une batterie.

Chapitre 13

Effets de surface

I. Introduction

Dans toutes les applications qu'on a considérées jusqu'à présent, on a supposé que l'état du système étudié peut être décrit par la pression, le volume, la température, le potentiel chimique, etc. En revanche on a toujours supposé que la forme géométrique du corps était sans intérêt. Cette hypothèse est valable pour les corps de grande taille, mais s'avère fautive pour les systèmes de petite taille (mais petit par rapport à quoi?). On va décrire l'effet de la géométrie par un terme d'énergie proportionnel à la surface. Plus précisément, on va considérer que le travail nécessaire pour changer la surface d'un objet s'écrit :

$$\delta W = \gamma dA$$

Le coefficient γ s'appelle la tension de surface, et a pour dimension [Energie/Surface]. La tension de surface vaut typiquement une dizaine de milliNewton par mètre (pour l'eau, $\gamma = 72 \text{ mN/m}$). La tension de surface dépend de la température mais est souvent indépendant des autres paramètres. On peut donc en général intégrer sur la surface, ce qui nous donne :

$$U = U_V + \gamma A$$

où U_V représente l'énergie associée au volume.

L'origine de cette énergie supplémentaire vient du fait que les molécules interagissent souvent de façon attractive (ce qui tend à former des corps denses). Une molécule à l'interface subit l'attraction de ses congénères d'un seul côté, et subit donc globalement une force. En revanche, dans le corps du matériau, une molécule subit des interactions dans toutes les directions, et n'est donc soumise à aucune force globale.

On peut mettre en évidence la tension de surface en étudiant la force nécessaire pour maintenir une interface à une certaine surface, ou en étudiant l'épaisseur d'une flaque d'eau. (Il apparaît alors une taille caractéristique dépendant de la masse volumique et de l'accélération gravitationnelle). La tension de surface est également utilisée par certains insectes pour marcher à la surface de l'eau.



C'est aussi l'effet dominant pour former les ménisques au contact entre un verre d'eau et la surface de votre boisson. C'est finalement ce qui explique que l'eau a tendance à former des gouttes.

II. Surpression

On va s'intéresser à la pression à l'intérieur d'une goutte d'eau. On peut comprendre intuitivement que la pression à l'intérieur va être plus grande car la surpression peut être compensée par la tension de surface. Pour être plus précis, considérons une goutte sphérique de taille R . On va négliger la gravitation (goutte en apesanteur). Pour trouver la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur, calculons la variation d'énergie lorsqu'on augmente le rayon de la goutte de dR (adiabatiquement). Le volume de la goutte varie alors de $4\pi R^2 dR$ et la surface de $8\pi R dR$. Si l'on appelle P_I et P_E les pressions à l'intérieur et à l'extérieur, on trouve une variation d'énergie de :

$$dU = (P_E - P_I)4\pi R^2 dR + \gamma 8\pi R dR$$

La dérivée de U par rapport à R s'identifie à une "force" agissant sur le rayon R . La goutte est donc à l'équilibre si la dérivée est nulle, autrement dit si :

$$P_I - P_E = 2\gamma/R$$

Cette relation s'appelle la loi de Laplace. Remarquez que même si la pression extérieure est nulle, la pression intérieure peut être non nulle. Toutefois, dans ce cas, la goutte va s'évaporer. Remarquez également que plus la goutte est petite, plus la surpression est élevée.

III. La pression de vapeur saturante

On souhaite maintenant déterminer comment la tension superficielle influence l'équilibre entre un liquide et sa vapeur. Pour cela, nous allons considérer que la phase liquide apparaît sous formes de gouttelettes de rayon r . Le potentiel de Gibbs contient maintenant un terme proportionnel à la surface.

Commençons par calculer la variation du potentiel de Gibbs lorsque, partant de vapeur d'eau à la pression P , on liquéfie n moles. Le potentiel de Gibbs initial vaut $n_t \mu_g$ où n_t est le nombre de moles de vapeur d'eau. Après la liquéfaction, le potentiel de Gibbs est $(n_t - n) \mu_g + n \mu_l + 4\gamma \pi r^2$. Ici, n et r sont reliés par le volume molaire du liquide : $4\pi r^3/3 = n v_l$. La variation du potentiel de Gibbs est donc :

$$\Delta G = \frac{4}{3v_l} \pi r^3 (\mu_l - \mu_g) + \gamma \pi r^2$$

On remarque donc que

- si $\mu_l > \mu_g$, la phase gazeuse est toujours stable, ce qui n'est pas très étonnant.
- $\mu_l = \mu_g$ il est impossible de créer une goutte, donc on n'a pas coexistence de phase, ce qui est très étonnant ;
- $\mu_l < \mu_g$ on peut créer des gouttes par des rayons plus grands que

$$r_c = \frac{3\gamma v_l}{\mu_g - \mu_l}$$

Remarquez que plus les potentiels chimiques sont proches, plus la taille des gouttes est grande, et moins c'est probable qu'on arrive à les créer.

Ceci nous permet de comprendre pourquoi il y a un retard à la liquéfaction lorsqu'on a de l'air sursaturé en vapeur d'eau. Si maintenant il existe des impuretés de taille r , il devient assez facile de créer des gouttes de cette taille. on peut maintenant se demander comment est caractérisé l'équilibre entre une phase gazeuse et une phase liquide composée de gouttes de taille r . A l'équilibre, on a

$$\mu_l - \mu_g = \frac{3\gamma v_l}{r}$$

Comment varie la pression d'équilibre (à température constante) lorsqu'on varie r de dr ? Différentions la relation précédente :

$$v_l dP_l - v_g dP_g = -\frac{3\gamma v_l}{r^2} dr$$

Attention, la pression à l'intérieur de la goutte diffère de la pression à l'extérieur! $dP_l = dP_g - \frac{2\gamma}{r} dr$ Par conséquent, et si l'on néglige le volume molaire du liquide par rapport à celui du gaz, on obtient

$$-v_g dP_g = -\frac{\gamma v_l}{r^2} dr$$

Annexe A

I. Énergie : les unités, les ordres de grandeur

L'énergie est mesurée dans une grande diversité d'unités, et suivant votre domaine d'intérêt, vous aurez une unité différente ("Dis-moi ton unité préférée d'énergie, je te dirai qui tu es"). Ici, on fait un tour des unités utilisées.

1) le Joule (J)

Unité du système international. C'est le travail d'une force de 1 Newton s'exerçant sur 1 mètre. Par conséquent, c'est l'unité qu'on utilise le plus en mécanique et en thermodynamique.

Typiquement, 1 Joule représente l'énergie nécessaire pour lever une brique de lait (1kg) sur 10 centimètres.

2) La calorie (cal)

Unité introduite par les physiciens au début de la calorimétrie, avant la découverte de l'équivalence entre chaleur et énergie (avant le premier principe). 1 cal est l'énergie nécessaire pour chauffer 1 gramme d'eau de 14,5 et 15,5 degrés Celsius.

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$$

Cette unité est encore beaucoup utilisée, notamment par les diététiciens (voir vos emballages de yaourt). Pour compliquer les choses, les médecins utilisent une autre unité : la grande calorie Cal, qui vaut 1000 petites calories

$$1 \text{ Cal} = 1000 \text{ cal}$$

Pour information, un yaourt nature a une valeur nutritive de 100 kcal = 100 Cal. Essayez d'imaginer tout ce que vous pourriez faire avec cette énergie...

3) Le kilowatt-heure (kWh)

C'est l'unité utilisée par votre électricien préféré, pour une raison toute bête : quand vous éclairez votre chambre avec une ampoule de 75 W pendant une heure, vous consommez... 75 Wh. C'est donc plus facile d'apprécier sa consommation électrique en kWh que en Joules.

$$1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

consommation moyenne d'électricité en un an d'un foyer : 3500kWh

prix du kWh facturé par EDF : 0,13 €

4) l'électron-volt (eV)

C'est l'unité préférée des physiciens des particules. Par définition, 1 eV est l'énergie nécessaire pour bouger un électron dans un champ électrique, entre deux points dont le potentiel diffère de 1 Volt.

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Grâce à la fameuse formule de Einstein $E = mc^2$, on peut exprimer une masse dans les unités d'une énergie (et réciproquement). De sorte que la masse des particules élémentaires est exprimée en eV. Ainsi la masse de l'électron est de 0,5 MeV.

5) la tonne équivalent pétrole (TEP)

Utilisée par les énergéticiens. Les consommations énergétiques à l'échelle nationale est donnée dans cette unité.

$$1 \text{ TEP} = 11,6 \text{ MWh}$$

Pour information, la consommation par habitant en France pour 2001 est de 4,3 TEP,¹ soit une puissance moyenne de 5,7 kW (de l'ordre de 70 ampoules allumées en continu!)

II. Développements limités

1) Introduction

Dans cette annexe, nous allons introduire un outil très utile (et très utilisé) en physique. L'idée consiste à approximer un fonction plus ou moins complexe par une fonction plus facile à manipuler. Ce type d'approximation est souvent le seul moyen de faire des calculs analytiques, et permet d'obtenir des comportements qualitatifs assez simplement.

Pour comprendre l'idée de cette technique d'approximation, on va utiliser notre image graphique de la dérivée. On a déjà vu à plusieurs reprises que la dérivée

1. Elle est de 8,1 TEP aux États Unis

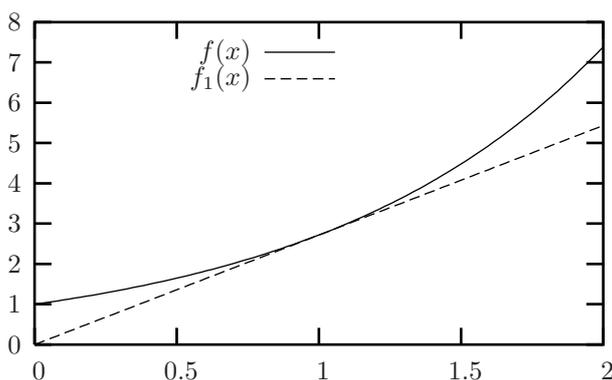
au point x_0 est le coefficient directeur de la tangente à la courbe au point x_0 . On en déduit très facilement que l'équation de la tangente peut s'écrire sous la forme $y = f_1(x)$, où² :

$$f_1(x) = f(x_0) + (x - x_0)f'(x_0)$$

Si l'on trace les fonctions $f(x)$ et $f_1(x)$ sur le même graphe, on s'aperçoit que les deux courbes sont très proches. Prenons un exemple concret. Considérons la fonction $f(x) = \exp(x)$ et sa tangente $f_1(x)$ au point $x_0 = 1$. D'après la formule précédente :

$$f_1(x) = e + e(x - 1)$$

Sur le diagramme suivant, j'ai tracé ces deux fonctions.



On voit que pour $x = 1 \pm 0, 2$, on a un très bon accord entre la fonction f et sa tangente. On peut donc dire que lorsqu'on est proche de 1, la droite tangente est une bonne approximation de la fonction. Mais peut-on faire mieux ?

2) Généralisation

Remarquons d'abord que la fonction f_1 est un polynôme du premier ordre (d'où l'indice 1 de la fonction f_1 au-dessus...). Pour améliorer notre fonction approximante, on va considérer des polynômes de degrés plus élevés :

$$f_n(x) = a_0 + a_1(x - x_0) + a_2(x - x_0)^2 + \dots + a_n(x - x_0)^n$$

Comment doit-on fixer les constantes a_0, \dots, a_n pour que la fonction f_n soit une bonne approximation de la fonction f ? Par analogie avec ce que l'on fait pour trouver l'équation de la tangente, on va poser les $n + 1$ conditions suivantes :

$$f(x_0) = f_n(x_0)$$

$$f'(x_0) = f'_n(x_0)$$

$$f''(x_0) = f''_n(x_0)$$

...

$$f^{(n)}(x_0) = f_n^{(n)}(x_0)$$

2. On expliquera dans quelques lignes pourquoi on met un indice 1 à la fonction approximante. Patience !

Ces relations nous assurent que la fonction f et son approximation f_n ont, en x_0 la même valeur, la même dérivée, la même dérivée seconde, ..., la même dérivée n^e . On déduit très simplement la valeur des conditions que $a_i = f^{(i)}(x_0)/i!$, ce qui nous donne :

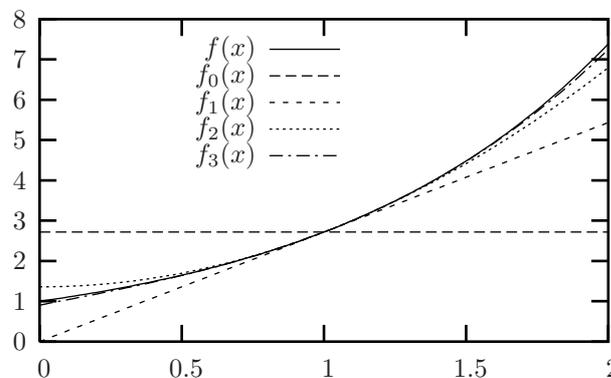
$$f_n(x) = \sum_{i=0}^n \frac{f^{(i)}(x_0)}{i!} (x - x_0)^i$$

à condition de définir $0! = 1$.

Testons maintenant la validité de notre approximation sur l'exemple précédent de la fonction exponentielle autour de $x_0 = 1$. Pour cette fonction, c'est très facile de calculer le polynôme approximant de degré n puisque $\exp^{(n)}(x_0) = \exp(x_0)$, de sorte que

$$f_n(x) = e \sum_{i=0}^n \frac{(x - 1)^i}{i!}$$

Sur le graphe suivant, j'ai tracé la fonction exponentielle avec les premiers polynômes (de degrés le plus bas) approximants :



On voit que très rapidement, notre fonction approximante reproduit la fonction exponentielle sur tout l'intervalle $[0, 1]$.

3) Un peu de vocabulaire

f_n s'appelle le développement limité de la fonction f au voisinage de $x = x_0$. Très souvent, on écrit :

$$f(x) = f(x_0) + f'(x_0)(x - x_0) + \dots + \frac{f^{(n)}(x_0)}{n!} (x - x_0)^n + o((x - x_0)^{n+1})$$

$o((x - x_0)^{n+1})$ s'appelle le reste qui est par définition égal à $f(x) - f_n(x)$. Par cette notation, on rappelle que la différence entre la fonction et son approximation se comporte au voisinage de x_0 comme $(x - x_0)^{n+1}$.

Lorsqu'on considère l'ensemble des termes (sans s'arrêter à un ordre donné), f_∞ s'appelle la série entière de f .

4) Quelques exercices d'application

Vous pouvez calculer la série entière des fonctions sin et cos au voisinage de $x = 0$ très facilement. C'est aussi

intéressant de faire le boulot pour $1/(1-x)$ au voisinage de $x = 0$.

Vous pouvez ensuite utiliser ces expressions pour montrer que les limites suivantes (qui sont indéterminées puisqu'elles donnent naïvement $0/0$) :

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{\sin x}{x} = 1$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{1 - \cos x}{x^2} = \frac{1}{2}$$

En considérant le développement limité de $\exp(x)$ au voisinage de $x_0 = 0$ (qui diffère un peu de celui qu'on a considéré au-dessus), on peut trouver une très bonne approximation du nombre e . En effet, si vous évaluez le développement limité pour $x = 1$, vous allez trouver une approximation de $\exp(1) = e$. Combien de termes faut-il sommer pour obtenir la troisième décimale de e ?

En ce qui concerne les applications plus physiques, vous pouvez étudier le mouvement d'un pendule pour les petites oscillations. Pour cela, considérez une masse m attachée à une corde de longueur l . Paramétrez votre problème en fonction de l'angle $\theta(t)$ que fait la corde avec la verticale ($\theta = 0$ quand le pendule est dans son état d'équilibre).

1. Exprimez l'énergie cinétique en fonction de $\theta'(t)^2$ et des données du problème.
2. Calculez ensuite l'énergie potentielle en fonction de $\theta(t)$ (je vous conseille de choisir l'origine de l'énergie potentielle de telle sorte qu'elle soit nulle dans l'état d'équilibre), et faites un développement limité au second ordre (qui est le premier ordre non-trivial) de l'énergie potentielle au voisinage de la position d'équilibre.
3. Vérifiez que vos expressions ont bien les dimensions d'une énergie (si non, trouvez votre erreur).
4. Exprimez la conservation de l'énergie mécanique, et déduisez-en une relation de la forme :

$$\theta'(t)^2 + \omega^2 \theta(t)^2 = \theta_0^2 \omega^2$$

5. Vérifiez que les solutions de cette équation différentielle sont de la forme :

$$\theta(t) = \theta_0 \cos(\omega t + \phi)$$

où ϕ est une constante d'intégration.

6. Déterminez la période T d'oscillation du pendule.
7. Construisez-vous un pendule, et calculez sa période d'oscillation. comparez avec ce que vous avez trouvé théoriquement.

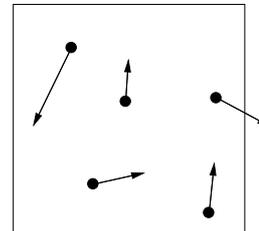
III. Traitement statistique du gaz parfait

On va faire une petite excursion dans le monde de la physique statistique. Mon but n'est pas de vous faire un cours complet là dessus. Mais ça ferait défaut à la culture générale des futurs ingénieurs que vous êtes de n'avoir jamais entendu parler de physique statistique.

1) Description microscopique

Vous savez tous que la matière est constituée d'atomes et de molécules. Dans une vision classique, qui est — presque — suffisante pour ce qu'on veut étudier, on peut modéliser ces objets par des boules de billard, plus ou moins sphériques, dont la taille caractéristique est l'angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Une description plus précise de la structure atomique nécessite d'introduire le formalisme de la mécanique quantique, ce qu'on ne fera pas ici (sauf si vous insistez).

Le gaz est un état très dilué de la matière. Dans les conditions normales (pression atmosphérique et température $T = 0^\circ \text{ C}$), une mole de gaz occupe 22,4 litres. La distance typique entre deux atomes/molécules est donc de l'ordre de 30 Å, soit de l'ordre de 30 fois la taille d'un atome/molécule. Dans ces conditions, les atomes/molécules n'interagissent pas beaucoup entre eux. Pour décrire cet état dilué, on va utiliser l'approximation du gaz parfait, dans lequel on considère que les atomes³ n'interagissent pas du tout⁴.



Ce modèle ne nous donne pas seulement une image simple d'un gaz, mais nous permet aussi de faire des prédictions assez satisfaisantes !

Pour l'instant, supposons que tous les atomes ont la même vitesse le long de l'axe des z en valeur absolue (ce qui n'est pas du tout réaliste...). Considérons ce qui se passe lorsqu'un atome frappe une paroi qui se trouve dans le plan (xy) . Avant le choc, l'atome a une vitesse (v_x, v_y, v_z) . Après le choc, sa vitesse devient $(v_x, v_y, -v_z)$ (imaginez une boule de billard qui tape sur le bord d'une table, sans dissiper d'énergie). La paroi a dû exercer une force sur l'atome pour lui changer sa vitesse. Réciproquement, l'atome a exercé une force sur la paroi. La pression

3. À partir de là, je ne vais parler que de gaz monoatomiques, pour alléger la discussion.

4. C'est un modèle. Dans les gaz réels, les atomes interagissent, voir plus loin.

exercée par le gaz sur la paroi résulte du choc des atomes sur la paroi.

Pendant un temps t , combien a-t-on de tels chocs? Posons la question autrement : où se trouvent les atomes qui vont taper sur la paroi? Ils se trouvent dans le cylindre de surface S et d'épaisseur $v_z t$. Combien y a-t-il de particules dans ce cylindre? il suffit de multiplier ce volume par la densité de particules N/V (N est le nombre de particules, pas le nombre de moles), ce qui nous donne : $Sv_z t N/V$. Attention, la moitié des atomes dans ce cylindre ont leur vitesse dans le mauvais sens, de sorte que le nombre de chocs pendant le temps t est :

$$\frac{Sv_z t N}{2V}$$

On voit que pendant le temps t , la paroi exerce une force constante, qui permet de faire passer la vitesse d'une masse $\frac{1}{2V}Sv_z t Nm$ de fluide de v_z à $-v_z$, où m est la masse d'un atome. Pourquoi la force est-elle constante, alors que les chocs arrivent aléatoirement (si on écoute la pluie, on entend des impulsions, correspondant à chaque goutte tombant sur le toit)? Parce qu'il y a tellement de chocs sur la paroi pendant le temps t , qu'on ne distingue que la valeur moyenne de la force dans le temps (quand il pleut très fort, on entend un grondement continu, mais on n'entend pas chaque goutte individuellement).

Quelle est la force uniforme qui permet de produire cet effet?

$$F = \frac{Sv_z^2 Nm}{V}$$

Remarquons que, si la paroi exerce une force sur le fluide, alors, le fluide exerce sur la paroi une force de même norme, mais dans le sens opposé (troisième loi de Newton). On obtient donc la relation (on chauffe!) :

$$PV = Nm v_z^2 \quad (*)$$

Aparté

Le calcul de la force est plus simple/convaincant si l'on utilise la notion de quantité de mouvement $\vec{p} = m\vec{v}$. Ré-exprimée en fonction de la quantité de mouvement, la relation fondamentale de la dynamique s'écrit : $\frac{dp}{dt} = F$. Pour ceux qui connaissent :

À chaque choc, la paroi fournit une quantité de mouvement $\delta p = 2mv_z$. Pendant le temps t , la paroi a fourni une quantité de mouvement $\Delta P = \frac{Sv_z^2 Nm t}{V}$, et la force exercée sur la paroi est juste $F = \frac{\Delta P}{t}$.

Fin de l'aparté

Maintenant, souvenez-vous que l'on a fait l'approximation que tous les atomes ont la même vitesse le long de l'axe des z , ce qui est très faux. Comme on l'avait dit au premier cours, on est incapable de calculer la trajectoire d'un atome, et de prédire avec quelle vitesse il va taper la paroi. Le mieux qu'on puisse faire (et c'est là que la statistique arrive), c'est de dire :

“Si on prend un atome au hasard, il a une probabilité $\mathcal{P}(v)dv$ d'avoir une vitesse le long de l'axe des z comprise entre v et $v + dv$ ”

Pour tenir compte de cet effet probabiliste, il suffit de prendre la valeur moyenne de v_z^2 dans l'équation (*) :

$$PV = Nm \langle v_z^2 \rangle \quad (\dagger)$$

où $\langle v_z^2 \rangle$ signifie la valeur moyenne obtenue en utilisant la loi de probabilité \mathcal{P} .

2) La physique statistique en une colonne

Le rôle de la physique statistique est de nous donner la loi de probabilité $\mathcal{P}(\vec{v})$. La loi de probabilité est très simple :

La probabilité pour que la vitesse d'un atome soit comprise dans une petite boîte dont un sommet est en \vec{v} et l'autre est en $\vec{v} + d\vec{v}$ est :

$$\mathcal{P}(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z$$

où

$$\mathcal{P}(\vec{v}) \propto \exp\left(-\frac{m\vec{v}^2}{2k_B T}\right)$$

Le signe proportionnel signifie qu'on doit multiplier l'exponentielle par une constante de telle sorte que la loi de probabilité satisfasse à la contrainte $\int \mathcal{P}(\vec{v}) dv_x dv_y dv_z = 1$. La constante k_B s'appelle la constante de Boltzmann, et vaut : $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$.

Les relations précédentes ne sont valables que pour des systèmes sans interaction (pas d'énergie potentielle). La physique statistique est beaucoup plus générale que ça, et permet d'étudier une grande diversité de systèmes. Dans tous les cas, la densité de probabilité s'écrit $\mathcal{P} \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right)$ où E est l'énergie du système (énergie cinétique + énergie potentielle + ...).

Remarquez que l'état le plus probable est l'état d'énergie la plus basse, et que plus la température est grande, plus la probabilité des états de grande énergie devient importante.

L'équation d'état

On montrera en TD que la physique statistique nous donne :

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_z^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

Pour du di-azote, $m = 4,6 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$, de sorte que $\sqrt{\langle v_z^2 \rangle} = 320 \text{ m/s}$

Si l'on plonge le résultat précédent dans notre équation (\dagger), on obtient :

$$PV = N k_B T \\ = n \mathcal{N}_a k_B T$$

Q qui coïncide avec notre équation d'état préférée à condition que $k_B N_a = R$. Or on trouve que $k_B N_a = 8,31 J/K!!!$

Soyons critiques

On a fait plein d'hypothèses pour arriver à l'équation du gaz parfait.

Tout d'abord, les parois d'une boîte ne sont pas planes. Donc notre atome rebondit sur un paysage qui ressemble plus aux Alpes qu'à la Belgique. Notre hypothèse de dire que la vitesse finale diffère de la vitesse initiale par le signe de la composante z est fautive. En plus le rebond de l'atome sur la particule est plus compliqué que ce que l'on a dit. En général, l'atome est adsorbé sur la surface, et est réémis après un certain temps. Pendant ce temps, l'atome perd la mémoire de la vitesse avec laquelle il est arrivé sur la surface. À nouveau notre hypothèse de rebond type boule de billard est mise à mal. Mais alors, pourquoi trouve-t-on l'équation d'état du gaz parfait? C'est parce que la paroi éjecte les atomes isotropiquement, sans privilégier une direction particulière. Donc, statistiquement, pour 1 atome qui tape sur la paroi avec une vitesse (v_x, v_y, v_z) , il y en a 1 qui ressort avec la vitesse $(v_x, v_y, -v_z)$.



L'énergie interne

Passons maintenant à l'énergie interne d'un gaz monoatomique. Celle-ci est due au fait que chaque atome a une vitesse non-nulle, et donc une énergie cinétique. L'énergie interne du gaz parfait, c'est la somme des énergies cinétiques de chaque atome. Comme tout à l'heure, on ne connaît pas l'énergie de chaque atome, par contre, on connaît la loi de probabilité pour cette quantité (voir plus haut). On est donc capable de calculer la valeur moyenne de l'énergie. On trouve (voir TD) :

$$\langle \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

On en déduit l'énergie interne du gaz parfait :

$$U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

On retrouve le résultat précédent!!!

Comment comprendre qu'on a un comportement différent pour les gaz parfaits di-atomiques? Dans ce cas, l'énergie de chaque molécule ne se limite pas à l'énergie cinétique $\frac{1}{2} m \bar{v}^2$. La molécule tourne sur elle-même dans deux directions. Un calcul simple⁵ nous montre



5. Il suffit de connaître la formule donnant l'énergie associée à la rotation d'un solide

que ces deux degrés de liberté ajoutent chacun à l'énergie interne $\frac{1}{2} N k_B T$. On retrouve que pour un gaz diatomique (N_2, O_2 , donc l'air à une bonne approximation), $C_v = \frac{5}{2} n R T$.

Et pour les gaz formés de plus de 2 atomes? La molécule peut maintenant tourner le long de 3 axes. L'énergie interne se comporte comme $U = 3 n R T$.

Soyons critiques II

Nos calculs sont basés sur l'hypothèse que les atomes n'interagissent pas entre eux. Ceci est justifié par le fait que le gaz est un état très dilué de la matière, de sorte que les atomes sont en général loin les uns des autres. On comprend en particulier que plus le gaz est dilué, plus notre approximation est bonne. Toutefois, on peut s'attendre à ce que, dans un gaz réel (qui n'est pas un gaz parfait), les atomes interagissent de temps en temps. Pour avoir une idée du temps typique séparant 2 chocs, Considérons que tous les atomes sont immobiles, sauf un. En un temps t , il parcourt une distance $v_m t$, où v_m est la vitesse moyenne d'un atome (qui dépend de la température). Comme les atomes ont une taille finie, l'atome mobile va entrer en collision avec tous les atomes dont le centre se situe dans un cylindre de hauteur vt et de surface πd^2 (d est le diamètre de l'atome). Pour trouver le nombre de chocs pendant le temps t , il suffit de multiplier le volume par la densité d'atomes.

$$N_{\text{chocs}} = v_m t \pi d^2 \frac{N}{V}$$

On en déduit le temps typique entre 2 chocs, qui est tel que $N_{\text{chocs}} = 1$

$$t_m = \frac{V}{N v_m \pi d^2}$$

On peut finalement déduire le libre parcours moyen, défini comme étant la distance typique parcourue entre 2 chocs :

$$d_m = \frac{V}{N \pi d^2}$$

Si l'on considère de l'azote $m_{N_2} = 28$ g/mol dans les conditions normales, $t_m = 10^{-9}$ s et $d_m = 3 \cdot 10^{-7}$ m soit environ 1000 fois la taille de la molécule. Or l'interaction entre les molécules a une portée de quelques fois la taille de la molécule. On en déduit que un atome peut être considéré comme libre (soumis à aucune interaction) pendant 99,9% du temps.

Les interactions entre atomes ont un double statut dans un gaz réel. En effet, si les interactions sont faibles, notre approximation du gaz parfait est justifiée. D'un autre côté, pour que les principes de la physique statistique soient valables, il faut que les atomes soient soumis à des interactions. Une façon simple de comprendre ce dernier point est la suivante.

Considérons 2 enceintes contenant la même quantité de gaz, à des températures T et T' différentes. Si l'on met en contact les deux quantités de gaz, et si les molé-



cules n'interagissent pas du tout, la loi de probabilité de la vitesse d'une particule sera la somme des lois de probabilité que l'on avait dans chacune des enceintes. Cette loi de probabilité ne peut pas être écrite sous la forme $\mathcal{P} = \exp(-mv^2/k_B T'')$. On ne peut donc pas déterminer une température pour notre système. Dans ce cas, on dit qu'il n'y a pas thermalisation. Dans un gaz réel, les atomes interagissent. Lors des interactions, la loi de probabilité va se transformer, jusqu'à atteindre une forme d'équilibre $\mathcal{P} = \exp(-mv^2/k_B T'')$.

IV. Coefficients thermodynamiques et énergie interne

Dans cette annexe, on veut montrer comment la connaissance des trois coefficients thermodynamiques α , κ et C_V nous permet de reconstruire l'équation d'état, puis l'énergie interne $U(S, V)$.

1) Équation d'état

Écrivons la différentielle du volume par rapport à la température et à la pression :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$$

que l'on peut réécrire :

$$dV = \alpha V dT - \kappa V dP$$

Puisque l'on connaît α et κ , on est capable, par intégration, de reconstruire l'équation d'état $V(P, T)$. Remarquez que lorsque vous connaissez l'équation d'état sous cette forme, vous pouvez tout aussi bien trouver la fonction $P(V, T)$.

2) Entropie

La forme différentielle de l'entropie donne :

$$TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

En utilisant l'identité de Maxwell, on trouve :

$$TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

On peut calculer le coefficient de dV puisqu'on connaît l'équation d'état du système⁶, et le coefficient de dT ($C_V T$) est également connu. Par intégration, on peut en déduire la fonction entropie $S(V, T)$. Comme tout à l'heure, on peut inverser cette relation pour déterminer plutôt $T(V, S)$.

6. Comme on l'a vu dans le cours, $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{\alpha}{\kappa}$. Remarquez que la forme différentielle sur dS nous impose une relation entre

3) Énergie interne

Dans les chapitres précédents, on a montré comment déterminer les fonctions $P(V, T)$ et $T(V, S)$, d'où l'on peut déduire $P(V, S)$

Maintenant, rappelons nous de la forme différentielle de l'énergie interne :

$$\begin{aligned} dU &= \delta W + \delta Q \\ &= TdS - PdV \end{aligned}$$

Or, on connaît maintenant les fonctions $P(V, T)$ et $T(V, S)$, et l'on est donc capable, par intégration, de reconstruire la fonction $U(S, V)$. Avant de discuter (mais je ne sais pas encore le faire...) et pour être plus concret, prenons un exemple simple.

4) Exemple

On a mesuré les coefficients α , κ et C_V pour un système constitué de n moles, et on a trouvé qu'une bonne approximation est :

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{T} \\ \kappa &= \frac{1}{P} \\ C_V &= \frac{3}{2}nR \end{aligned}$$

La forme différentielle pour le volume est donc :

$$dV = V \frac{dT}{T} - V \frac{dP}{P}$$

que l'on peut également écrire sous la forme :

$$d \ln V = d(\ln T - \ln P)$$

L'intégration donne :

$$V = \text{cte} \frac{T}{P}$$

On sait que cette constante doit être proportionnelle au nombre de moles de gaz puisque V est extensif. On va donc écrire que cette constante vaut nR . Il nous faudra mesurer le volume du système pour une température et une pression de référence. On retrouve donc l'équation d'état du gaz parfait :

$$PV = nRT$$

C_V et α/κ . Vous pouvez vérifier que cette relation est :

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial \alpha/\kappa}{\partial T}\right)_V$$

Dans le cas du gaz parfait,

$$\left(\frac{\partial \alpha/\kappa}{\partial T}\right)_V = 0$$

, ce qui nous indique que C_V ne peut pas dépendre du volume, et dépend donc uniquement de la température.

La différentielle de l'entropie donne :

$$TdS = \frac{3}{2}nRdT + nRT\frac{dV}{V}$$

qui se réécrit sous la forme :

$$dS = nR\left(\frac{3}{2}\frac{dT}{T} + \frac{dV}{V}\right)$$

L'intégration de cette équation donne :

$$S = S_0 + nR \ln(VT^{3/2})$$

qui nous permet d'écrire la température en fonction de l'entropie :

$$T = \frac{\exp\left(\frac{2(S-S_0)}{3nR}\right)}{V^{2/3}}$$

On peut également exprimer la pression en fonction du volume et de l'entropie :

$$P = \frac{nR \exp\left(\frac{2(S-S_0)}{3nR}\right)}{V^{5/3}}$$

On est maintenant en position d'intégrer la différentielle de dU par rapport à l'entropie et au volume, et l'on obtient :

$$U(S, V) = \frac{3nR}{2V^{2/3} \exp\left(\frac{2(S-S_0)}{3nR}\right)}$$

Bibliographie

- [1] R. P. Feynman. Le cours de physique de Feynman.
InterEditions, 1972.