

Rappels de thermodynamique

1 Aspect microscopique et macroscopique d'un système

La thermodynamique étudie des systèmes constitués d'un grand nombre de particules. Elle s'intéresse à des propriétés d'ensemble et non au comportement individuel de chaque entité. Il s'agit d'une approche phénoménologique dans la mesure où elle établit des relations entre ces propriétés macroscopiques sans faire intervenir les mécanismes microscopiques sous-jacents. Inversement, la physique statistique prend comme point de départ les lois de la mécanique (quantique ou classique) qui régissent le mouvement des atomes à l'échelle microscopique de la matière. Son développement a vu le jour après celui de la thermodynamique. En ignorant délibérément le comportement microscopique des systèmes qu'elle se propose d'étudier, la thermodynamique doit "inventer" des grandeurs macroscopiques comme la température, la chaleur, l'entropie... Ces dernières rendent cohérente la description thermodynamique macroscopique de la matière.

1.1 États d'un système thermodynamique

La matière peut exister sous différentes phases. À l'état solide, les molécules oscillent autour d'une position moyenne fixe. L'amplitude des oscillations est d'autant plus grande que la température (notion à préciser) est élevée. L'état fluide (liquide ou gazeux) est plus désordonné : les molécules n'ont pas de position moyenne fixe et peuvent se déplacer suivant un mouvement erratique (on pourra consulter les rappels de cours de mécanique des fluides). Signalons que de nombreux autres états ont été recensés : cristaux liquides, plasmas...

Le but de la thermodynamique est de décrire, d'un point de vue macroscopique —c'est-à-dire à notre échelle— l'état d'un système à partir d'un petit nombre de paramètres (température, pression, charge électrique...). Certains de ces paramètres comme le volume ou la masse sont proportionnels à la quantité de matière ; ce sont des variables extensives. D'autres comme la température ou la pression sont indépendants de la quantité de matière présente et sont qualifiés d'intensifs. Ces variables ne sont en général pas indépendantes. On appelle **équation d'état** la relation fonctionnelle entre l'ensemble des variables macroscopiques du système étudié.

Un système est dit ouvert s'il peut échanger de la matière avec le milieu extérieur. Dans le cas contraire, le système est dit fermé.

1.2 Notion de température, principe zéro

Nous admettrons qu'à partir de conditions initiales arbitraires, un système thermodynamique soumis à des contraintes extérieures constantes évolue vers un état stationnaire. Les variables macroscopiques ont alors des valeurs constantes au cours du temps. Si l'on apporte continûment de la matière ou de l'énergie au système, l'état stationnaire en question peut être un état de déséquilibre permanent. Nous le qualifierons d'état d'équilibre dans le cas d'un système fermé n'échangeant pas d'énergie avec l'extérieur.

Si deux corps A et B initialement isolés et en équilibre sont mis en contact, ils vont atteindre un nouvel état d'équilibre avec égalité des "températures" (on parle alors d'équilibre thermique). Cette proposition constitue le principe zéro de la thermodynamique. Il s'agit d'un fait d'expérience

permettant d'introduire la notion de température sans la définir précisément. La sensation de température est la manifestation du phénomène microscopique d'agitation moléculaire.

On définit la température d'un corps particulier en l'indexant sur une de ses propriétés physiques (volume apparent d'un liquide, résistance d'un conducteur, lumière émise par un corps...). On obtient ainsi un thermomètre. Chaque thermomètre indique sa propre échelle de température. Afin d'obtenir une échelle absolue, on définit un thermomètre à "gaz parfait" en utilisant la propriété suivante, expérimentalement commune à tous les gaz dilués (pression ≤ 1 bar) : le produit PV est indépendant de P et V , et définit la température absolue à une constante près (voir les rappels de mécanique des fluides pour une définition de la pression).

2 L'énergie interne et le premier principe

2.1 Notion de travail

Un opérateur exerçant une force $\vec{f}$ sur un corps fournit le travail $\delta W = \vec{f} \cdot \vec{\delta l}$ lors d'un déplacement infinitésimal $\vec{\delta l}$. On emploie la notation δW pour un travail élémentaire correspondant à un petit déplacement, et non dW pour souligner que δW n'est pas la différence entre deux valeurs voisines d'une variable travail W . En effet, une forme différentielle (par exemple $A(x, y)dx + B(x, y)dy$) n'est pas toujours la différentielle df d'une fonction f . Lorsqu'il existe f telle que $df = A(x, y)dx + B(x, y)dy$, on dit que la forme différentielle en question est totale.

Dans le cas particulier des forces de pression

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV,$$

où P_{ext} est la pression extérieure au système considéré dont le volume varie de dV . Le signe de δW indique si le système reçoit ($dV < 0$) ou fournit ($dV > 0$) du travail à l'opérateur. Lorsque le système est en équilibre mécanique avec l'extérieur, $P_{\text{ext}} = P$, pression du système et alors $\delta W = -PdV$. L'unité internationale de pression est le Pascal ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$). On pourra consulter les rappels de mécanique des fluides pour des généralités sur la pression et la statique des fluides.

2.2 Notion de chaleur

Le **travail** est une quantité d'énergie échangée de façon ordonnée. Lorsqu'on comprime un gaz à l'aide d'un piston, les molécules du piston ont un mouvement collectif qui se superpose à leur agitation thermique. La contribution de ce mouvement ordonné à l'échange d'énergie est le travail. Inversement, l'échange intervenant au niveau microscopique et résultant du mouvement désordonné incessant des molécules est la **chaleur**. Ainsi, un corps chaud fournit de l'énergie à un corps froid avec lequel il est mis en contact : les molécules du corps chaud, plus rapides en moyenne, viennent heurter les molécules du corps froid et leur communiquent de l'énergie. L'unité internationale de travail ou de chaleur est le Joule ($1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2}$).

Certaines substances minimisent les transferts de chaleur et ne se mettent à l'équilibre thermique avec un autre corps qu'au bout d'un temps très long. Ces matériaux permettent de fabriquer des parois "**adiabatiques**" (on dit aussi athermanes). Une transformation est dite adiabatique si elle s'effectue sans échange de chaleur entre le milieu extérieur et le système.

2.3 Énoncé du premier principe

Un système évolue d'un état (1) à un état (2) en recevant une quantité de chaleur Q et un travail W (grandeurs algébriques : on utilise généralement la convention du "porte-monnaie" en comptant positivement les quantités reçues et négativement les quantités fournies). Le bilan d'énergie s'écrit

$$\boxed{\Delta U = W + Q},$$

où U est une fonction appelée énergie interne. La différence $\Delta U = U_2 - U_1$ ne dépend pas du détail de la transformation mais uniquement de l'état initial (1) et de l'état final (2) : on dit que U est une **fonction d'état**. Alternativement, pour une petite transformation, le premier principe s'écrit

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

La forme différentielle δW n'est pas totale, δQ non plus mais la somme $\delta W + \delta Q$ l'est : il n'existe pas de fonction W ni Q associées à un état du système mais il existe une fonction énergie interne U qui ne dépend que des variables d'état.

Exemple d'application : considérons un **cycle** (transformation pour laquelle les états initiaux et finaux sont identiques). Indépendamment des différents types de transformations composant le cycle, on a $\Delta U = 0$, c'est-à-dire $W + Q = 0$.

Précisons que si le système considéré n'est pas macroscopiquement au repos (c'est-à-dire que son énergie cinétique ou son énergie potentielle macroscopique varient), le premier principe s'écrit

$$\Delta U + \Delta E_{\text{cin. macro.}} + \Delta E_{\text{pot. macro.}} = W + Q.$$

La physique statistique montre que U est la somme des énergies microscopiques des entités constituant le système (énergie cinétique + énergie potentielle d'interaction). Le premier principe est donc la version macroscopique du théorème de l'énergie cinétique. Toutefois, il ne s'agit pas uniquement d'un principe de conservation. La conservation de l'énergie est érigée en principe dans la mesure où l'on suppose que U est une fonction d'état (qui ne dépend donc que d'un petit nombre de paramètres : les variables d'état).

2.4 Coefficients calorimétriques

Considérons un système d'équation d'état $f(P, V, T) = 0$. Lors d'une transformation quelconque où les variables d'état restent définies (ce qui ne serait par exemple pas le cas d'une explosion), les trois grandeurs P , V et T varient mais deux des trois variables seulement évoluent de façon indépendante. La quantité de chaleur reçue par le système peut s'exprimer sous trois formes équivalentes :

$$\begin{aligned}\delta Q &= c_v dT + l dV \\ \delta Q &= c_p dT + h dP \\ \delta Q &= \lambda dP + \mu dV.\end{aligned}$$

Les coefficients $c_v, l, c_p, h, \lambda, \mu$ sont appelés coefficients calorimétriques et sont des fonctions d'état du système.

Exemple : établissons la relation entre c_v et U . Le premier principe s'énonce $dU = \delta Q + \delta W$, avec $\delta W = -P dV$. En utilisant pour δQ la première des expressions proposées, il vient $dU = c_v dT + (l - P) dV$, ce qui signifie que :

$$c_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \quad \text{et} \quad l - P = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T$$

3 L'entropie et le second principe

Le premier principe énonce une loi de conservation mais il ne différencie pas une transformation ayant effectivement lieu de sa transformation inverse. Il faut adjoindre à ce **principe de conservation** un **principe d'évolution**. En d'autres termes, s'arrêter au premier principe reviendrait à se satisfaire d'une vision purement descriptive des phénomènes. Le second principe rend possible une formulation prédictive.

3.1 Transformations réversibles et transformations quasistatiques

Une transformation constituée d'une succession d'états d'équilibre infiniment voisins est dite **réversible**. L'équilibre concerne aussi bien le système que le milieu extérieur. Une modification infinitésimale des conditions extérieures suffit à renverser le sens d'une transformation réversible. Les transformations irréversibles sont celles qui n'obéissent pas au critère précédent.

La notion de transformation quasistatique n'est pas indispensable et il existe plusieurs définitions qui ne sont pas équivalentes. Nous conviendrons d'appeler **quasistatique** une transformation pour laquelle le système étudié se trouve *en état d'équilibre interne* à tout moment. Ainsi, les paramètres d'état sont définis tout au long de la transformation. Le système peut ne pas être en équilibre avec le milieu extérieur. Par conséquent, toute transformation réversible est quasistatique mais la réciproque est fautive. Par ailleurs, une transformation irréversible peut être quasistatique ou non.

3.2 Énoncé du second principe

On postule l'existence d'une **fonction d'état S extensive** appelée **entropie**, définie pour un système macroscopique fermé. Si au cours d'une transformation quelconque, le système reçoit la quantité de chaleur δQ , la variation de l'entropie vérifie

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

avec égalité pour une transformation réversible. T est la température sur la surface fermée qui délimite le système.

3.3 Création d'entropie

On peut réécrire la variation d'entropie dS lors d'une transformation quelconque en un terme d'échange et un terme de création :

$$dS = \delta_e S + \delta_i S \quad \text{avec} \quad \delta_e S = \frac{\delta Q}{T} \quad \text{et} \quad \delta_i S \geq 0.$$

$\delta_e S$ est le terme d'échange avec le milieu extérieur (de signe quelconque) et $\delta_i S$ est le terme de création d'entropie. Pour une transformation réversible, $\delta_i S = 0$ d'où $dS = \delta_e S = \delta Q/T$. Ainsi, une transformation réversible et adiabatique ($\delta Q = 0$) est isentropique. La réciproque est fautive.

Si le système considéré est isolé, le terme d'échange $\delta_e S$ est nul et $dS = \delta_i S \geq 0$. L'entropie d'un système isolé ne peut que croître, et elle est maximale à l'équilibre. Ainsi, contrairement à l'énergie, l'entropie n'est pas une grandeur conservative.

Le terme de création $\delta_i S$ permet de chiffrer le degré d'irréversibilité. Les principales sources d'irréversibilité sont les frottements (mécaniques, fluides avec par exemple une force de viscosité...) et les hétérogénéités (de température, de densité, de pression...).

Le second principe rend compte de l'évolution irréversible d'un système. Schématiquement, on peut dire qu'il affirme que passé à l'envers, un film montre des scènes "invraisemblables". L'interdiction de certaines évolutions par le second principe n'est pas absolue : ces évolutions sont possibles même si hautement improbables.

3.4 L'identité thermodynamique

Considérons un système fermé régi par une équation d'état $f(P, V, T) = 0$. Au cours d'une transformation réversible, la chaleur reçue est reliée à la variation d'entropie par $\delta Q_{\text{rev}} = T dS$. Si seules les forces de pression travaillent, le premier principe $dU = \delta W + \delta Q_{\text{rev}}$ s'écrit

$$dU = T dS - P dV.$$

La relation précédente a été obtenue pour une transformation réversible. Néanmoins, elle ne fait intervenir que des fonctions d'état (T, P) ou des différentielles de fonctions d'état (dU, dS, dV). Cette relation appelée **identité thermodynamique** est donc **valable pour tout type de transformation élémentaire, réversible ou non**. On en déduit

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{et} \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S.$$

On peut aussi écrire

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad \text{d'où} \quad \frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V \quad \text{et} \quad \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U.$$

4 Conséquences du second principe

4.1 Calcul des variations d'entropie ; notion de système simple

Pour une transformation réversible amenant un système thermodynamique d'un état A à un état B , la variation d'entropie s'écrit

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{rev.}}}{T}. \quad (1)$$

Il n'en est pas de même pour une transformation irréversible. Toutefois, si le chemin réellement suivi $A \rightarrow B$ n'est pas réversible, on peut en général imaginer *un chemin fictif partant de A et arrivant à B , qui soit réversible*. Comme l'entropie est une fonction d'état, ΔS ne dépend pas du chemin suivi mais uniquement de A et B . On calcule ainsi ΔS à l'aide de (1) *sur le chemin réversible fictif*, en faisant intervenir les quantités de chaleur et les températures mises en jeu dans le processus fictif.

De plus, un système thermodynamique peut souvent se décomposer en systèmes simples homogènes, à l'équilibre thermique et mécanique, ne présentant pas de source d'irréversibilité interne. Pour ces systèmes, une transformation quasi-statique est réversible : il n'y a pas d'entropie créée ($\delta_i S = 0$). S étant extensive, l'entropie du système global est la somme des entropies individuelles de chaque constituant (système simple). Un thermostat est un exemple de système simple.

4.2 Cas des thermostats

Un thermostat (ou source de chaleur) est un système fermé capable de fournir de la chaleur sans travail et sans que sa température T varie. Il s'agit par exemple d'un système de volume constant et de capacité calorifique (on dit aussi thermique) C_v très grande (de sorte que la variation de température $dT = \delta Q / C_v$ est faible pour tout transfert de chaleur δQ). Comme la capacité thermique est une grandeur extensive, un système s'approche d'autant mieux d'un thermostat qu'il est grand.

Quand un thermostat reçoit une quantité de chaleur Q au cours d'une transformation quelconque, comme il n'est le siège d'aucune irréversibilité interne, son entropie varie de $\Delta S = Q/T$.

Exemple : montrons que le second principe (principe d'évolution) permet bien de rendre compte du sens des échanges entre deux milieux et qu'en particulier, lorsque deux corps sont mis en contact, la chaleur est échangée du corps le plus chaud vers celui le plus froid. Soit un système isolé divisé par une paroi adiabatique en deux compartiments contenant l'un un corps froid à température T_1 et l'autre un corps chaud à température T_2 . On considère l'échange de chaleur résultant de l'effacement, **pendant un temps très bref**, de la paroi athermane de séparation. Cette transformation est quasi-statique pour chacun des deux sous-systèmes et la chaleur échangée étant faible (en raison du temps court de contact), ils peuvent être considérés, pour ce processus, comme des thermostats. Si l'on nomme δQ_α la chaleur reçue par le corps α lors de cette transformation, l'absence d'échange de chaleur avec

l'extérieur du système total implique que $\delta Q_1 + \delta Q_2 = 0$. Le système total étant isolé, sa variation d'entropie vérifie $dS = dS_1 + dS_2 \geq 0$. Pour un thermostat, on a de plus, $dS_\alpha = \delta Q_\alpha / T_\alpha$, ce qui donne

$$\delta Q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0.$$

Puisque $T_1 < T_2$ il s'ensuit que $\delta Q_1 > 0$ (et $\delta Q_2 < 0$) : le corps froid reçoit de la chaleur du corps chaud.

4.3 Inégalité de Clausius

Considérons un système fermé évoluant d'un état A à un état B en échangeant du travail et en étant mis successivement en contact avec des sources de chaleur de température T_i . Si Q_i représente la quantité de chaleur reçue de la source de température T_i , la variation d'entropie vérifie

$$S_B - S_A \geq \sum_i \frac{Q_i}{T_i},$$

l'égalité ayant lieu pour une transformation réversible. Si le système décrit un cycle, alors les états A et B sont identiques ($S_B = S_A$) d'où

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0,$$

avec égalité pour un cycle réversible.

En particulier, si le système est en contact avec une seule source de chaleur, il vient $Q \leq 0$. Par ailleurs, le second principe impose dans le cas d'un cycle $\Delta U = W + Q = 0$ d'où $W = -Q \geq 0$ ce qui signifie que le système reçoit du travail. On aboutit à l'énoncé que KELVIN avait posé pour le second principe : *il n'existe pas de moteur qui puisse fournir du travail à partir d'une seule source de chaleur*.

4.4 Les machines dithermes

La thermodynamique est née du besoin de comprendre et d'améliorer le fonctionnement des machines thermiques dont le but est d'assurer une conversion d'énergie. Le second principe impose une borne supérieure au travail que l'on peut retirer d'un moteur cyclique (pour permettre un fonctionnement continu en régime permanent, une machine thermique effectue des cycles).

Considérons une machine qui, au cours d'un cycle, reçoit une quantité de chaleur $Q_1 > 0$ d'une source chaude T_1 et rejette une quantité de chaleur $-Q_2 > 0$ vers une source froide T_2 ($T_2 < T_1$). Le but est de fournir le plus de travail possible ($W_{\text{fourni}} = -W_{\text{reçu}} = Q_1 + Q_2$ car $\Delta U = 0$). Le rendement de la machine est défini par

$$\eta = \frac{W_{\text{fourni}}}{Q_1},$$

et il vérifie l'inégalité

$$\boxed{\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}},$$

qui constitue le théorème de CARNOT. La borne supérieure $1 - T_2/T_1$ qui est indépendante des caractéristiques du moteur ditherme, est atteinte pour des fonctionnements réversibles. Un cycle ditherme réversible (cycle de CARNOT) est constitué par deux isothermes reliées par deux isentropiques. Le rendement d'un moteur réel est toujours inférieur à la borne de CARNOT.

Il existe différents types de machines dithermes. Un **moteur** a pour but de fournir du travail. Pour ce faire, il prend de la chaleur à une source chaude. Un **réfrigérateur** est conçu pour absorber

une quantité de chaleur au contact d'une source froide en recevant de l'extérieur un travail. Enfin, une **pompe à chaleur** fonctionne comme un réfrigérateur mais reçoit du travail pour fournir de la chaleur à la source chaude.

4.5 Recherche de l'état d'équilibre d'un système

À partir de l'énergie interne U , on définit de nouvelles fonctions d'état extensives appelées potentiels thermodynamiques. Leurs différentielles se déduisent de l'identité thermodynamique.

$F = U - TS$	énergie libre	$dF = -S dT - P dV$
$H = U + PV$	enthalpie	$dH = T dS + V dP$
$G = U + PV - TS$	enthalpie libre	$dG = -S dT + V dP$

En mécanique, l'état d'équilibre d'un système est donné par le minimum de l'énergie potentielle. De même, en thermodynamique, l'état d'équilibre correspond au minimum d'un potentiel thermodynamique, ce potentiel étant déterminé par les contraintes imposées au système. Considérons par exemple un système de volume fixe en contact avec un thermostat de température T_o . Ce système est supposé hors équilibre, il évolue donc. Le premier principe s'écrit $dU = \delta W + \delta Q = \delta Q$ ($\delta W = 0$ car $dV = 0$). Par ailleurs, $\delta Q \leq T_o dS$, d'où $d(U - T_o S) \leq 0$ et lorsque le système atteint finalement son état d'équilibre, $d(U - T_o S) = 0$. En d'autres termes, quand on relâche une contrainte dans un système maintenu à volume constant et en contact avec un thermostat, le potentiel $F = U - T_o S$ décroît et atteint son minimum à l'équilibre. Par ailleurs, le thermostat et le système ont même température à l'équilibre ($T = T_o$), ce qui assure que la variation de $U - TS$ entre deux états d'équilibre est bien égale à la variation de $U - T_o S$ (U et S sont des fonctions d'état). On peut refaire le même raisonnement pour d'autres situations expérimentales : pour chaque couple de variables (U, V) , (T, V) , (T, P) fixées, le potentiel thermodynamique $-S$, F , G , respectivement, est minimal à l'équilibre.

5 Les gaz parfaits

5.1 Définition

Un gaz parfait est un gaz de particules de volume nul n'interagissant pas entre elles.

Dans la limite des faibles pressions, tous les gaz réels ont un comportement qui tend vers celui du gaz parfait. En effet, dans un gaz réel suffisamment dilué, les distances entre les molécules sont grandes devant la portée des interactions moléculaires (qui sont de quelques Å avec $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$). La contribution des interactions entre molécules à l'énergie interne est négligeable et seul subsiste le terme d'énergie cinétique.

5.2 Propriétés

L'énergie interne U et l'enthalpie H d'un gaz parfait de composition molaire constante ne dépendent que de la température. Ces propriétés portent respectivement le nom de première et deuxième loi de JOULE. Plus précisément, pour n moles de gaz parfait monoatomique, on a

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

avec $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La constante des gaz parfaits R est reliée à la constante de BOLTZMANN k_B et au nombre d'AVOGADRO $\mathcal{N}_A$ par $R = k_B \mathcal{N}_A$. Pour un gaz parfait polyatomique, il faut invoquer le théorème d'équipartition de l'énergie : chaque degré de liberté contribue pour $nRT/2$ à U .

Exemple d'application : si l'on utilise l'expression de c_v obtenue page 3, on trouve dans le cas du gaz parfait monoatomique : $c_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v = 3nR/2$; il s'agit donc une constante pour un gaz parfait.

Les gaz parfaits vérifient l'équation d'état

$$\boxed{PV = nRT}.$$

Cette dernière relation est valable aussi bien pour les gaz parfaits monoatomiques que polyatomiques.

Unités de température : l'échelle absolue de température est définie par la relation $PV = nRT$. La température absolue T s'exprime en Kelvin (symbole K). Par exemple, la température du point triple de l'eau est égale à 273.15 K (cf. figure 2).

On définit une échelle centésimale de température par la relation $t = T - 273.15$, où T est la température absolue. t s'exprime alors en degrés Celcius (symbole °C).

5.3 Limitations du modèle

Dans un gaz parfait, on ne tient compte ni des interactions entre molécules (ces interactions sont d'autant plus importantes que la densité est élevée), ni du volume des molécules. De nombreuses équations d'état incluant ces deux corrections peuvent être proposées pour rendre compte du comportement des fluides réels, mais aucune n'est en accord quantitatif avec l'expérience à toute température et densité. Toutefois, l'équation de VAN DER WAALS a le mérite de la simplicité et décrit qualitativement l'écart par rapport au comportement des gaz parfaits : pour n moles de gaz, elle s'écrit

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT,$$

où a et b sont des constantes. Le terme an^2/V^2 traduit l'existence d'une interaction entre les molécules tandis que le terme nb , appelé covolume, provient du volume non nul occupé par celles-ci.

Exemple d'application : considérons une mole de gaz ($n = 1$) et montrons que cette équation peut se mettre sous la forme d'un développement dit du VIRIEL, c'est-à-dire

$$PV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \right)$$

sous l'hypothèse que $b \ll V$. L'équation de VAN DER WAALS peut s'écrire

$$PV = RT \left(-\frac{a}{RTV} + \frac{V}{V-b} \right).$$

En effectuant un développement limité au deuxième ordre en b/V , il vient

$$\frac{V}{V-b} \simeq 1 + \frac{b}{V} + \frac{b^2}{V^2}.$$

Ainsi,

$$PV = RT \left(1 + \frac{b}{V} - \frac{a}{RTV} + \frac{b^2}{V^2} \right).$$

Les coefficients B et C du développement ont donc pour expression $B = b - a/(RT)$ et $C = b^2$. Expérimentalement on mesure pour l'argon $C = 1200 \text{ cm}^6 \text{ mole}^{-2}$, d'où $b = 3.4 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mole}^{-1}$. Assimilons le covolume au volume occupé par une mole de molécules d'argon ($b = \mathcal{N}_A \square$), où v est le volume d'une molécule et $\mathcal{N}_A$ est la constante d'AVOGADRO. En considérant que les molécules d'argon sont des sphères de rayon r , il vient $v = 4\pi r^3/3$. On en déduit un rayon r d'environ $2,4 \text{ \AA}$ ce qui constitue une approximation raisonnable de la taille moléculaire.

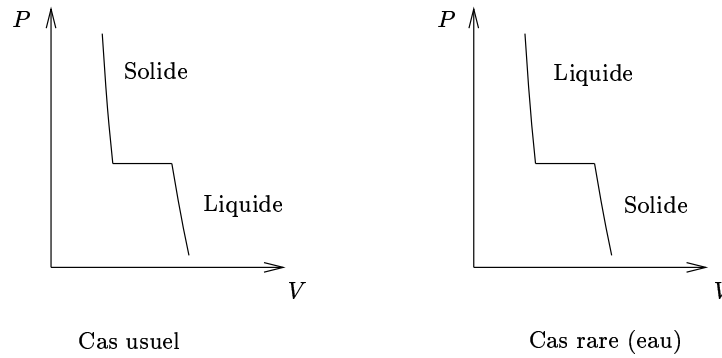


Figure 1: Diagramme de CLAPEYRON d'une compression isotherme. Palier de coexistence liquide-solide

6 Changements d'état d'un corps pur

6.1 Notion de variance

La variance v est le nombre de variables intensives que l'expérimentateur peut fixer séparément. Pour un corps pur *unique*, $v = 3 - \varphi$ où φ est le nombre de phases en présence. Par exemple, pour $\varphi = 1$ on peut fixer indépendamment P et T . De même, $\varphi = 2 \Rightarrow v = 1$: à température donnée, il n'existe qu'une pression sous laquelle l'équilibre entre deux phases d'un corps pur peut être réalisé, et réciproquement. Enfin, lorsque les trois phases sont en présence (point triple, $v = 0$), toutes les variables intensives ont une valeur fixée ; ce n'est pas le cas pour les variables extensives puisque la quantité de matière n'est pas imposée : on peut décider d'amener un, deux ou dix litres du corps au point triple...

En général, lorsqu'on comprime un liquide *de façon isotherme*, sa pression augmente jusqu'à atteindre la pression de solidification où peuvent coexister liquide et solide. Si l'on continue de comprimer, la pression reste constante jusqu'à ce que la dernière goutte de liquide ait disparu (on a en effet $v = 1$). Ensuite, la pression augmente de nouveau puisque tout le liquide s'est solidifié ($v = 2$). Ce comportement est général. Toutefois, pour quelques liquides rares dont l'eau, on peut obtenir le liquide en comprimant le solide. La figure 1 résume ces résultats dans une représentation (P, V) (un tel diagramme est appelé diagramme de CLAPEYRON).

6.2 Diagramme P - T d'un corps pur

On peut porter sur un même diagramme les différentes courbes de coexistence liquide/vapeur, liquide/solide, solide/vapeur (cf. figure 2). La pression d'équilibre liquide/vapeur d'un corps pur est appelée pression de vapeur saturante. À une température donnée, cette pression est la pression maximale que peut atteindre la vapeur et elle est indépendante de la quantité de matière présente dans chaque phase.

Tout corps pur est caractérisé par l'existence d'un point critique (**C** sur la figure 2) au delà duquel la distinction entre liquide et gaz n'a pas de sens (on parle d'état fluide). Pour la plupart des corps purs, il existe un unique couple (P_t, T_t) pour lequel les états solide, liquide et gazeux peuvent coexister. Ce point est appelé point triple.

6.3 Chaleur latente de changement d'état

Pour fondre ou sublimer un solide, ou pour vaporiser un liquide, il faut fournir à l'unité de masse une quantité de chaleur L appelée **chaleur latente de changement d'état** (respectivement de fusion, sublimation, vaporisation ; pour la nomenclature, voir la figure 3). La transformation s'opère

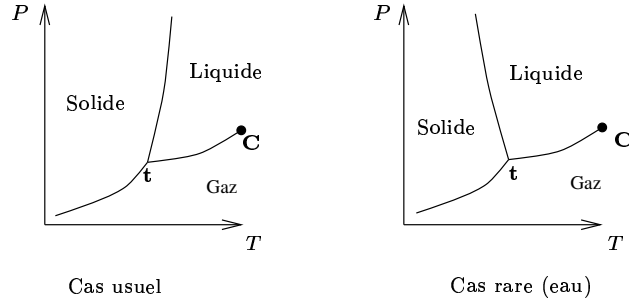


Figure 2: Diagramme P - T d'un corps pur. $\mathbf{C}$ est le point critique et $\mathbf{t}$ est le point triple.

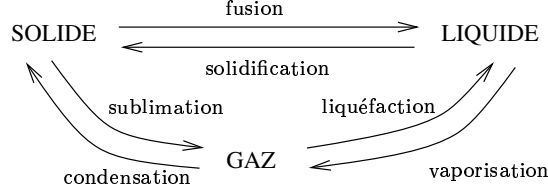


Figure 3: Changements d'états : nomenclature

à pression constante et à la température d'équilibre correspondant à cette pression. Cette quantité de chaleur est égale à la variation d'enthalpie de l'unité de masse considérée :

$$\boxed{L = \Delta H} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta U = L - P\Delta V.$$

Soit $P_{eq}(T)$ la pression de coexistence entre deux états (par exemple liquide/solide) à la température T . On peut montrer la formule de CLAPEYRON

$$L = T \frac{dP_{eq}(T)}{dT} (v_2 - v_1),$$

où v_i est le volume massique de la phase $i = 1, 2$ à la température T .

7 Notions sur les phénomènes de transport : diffusion moléculaire et transfert thermique

7.1 Diffusion de particules

On appelle vecteur densité de courant de molécules le vecteur $\vec{j}(M)$ tel que le nombre δN de molécules traversant en un intervalle de temps dt une surface élémentaire dS centrée au point M et de normale $\vec{n}$ est

$$\delta N = \vec{j}(M) \cdot \vec{n} dS dt = \vec{j} \cdot \vec{dS} dt.$$

δN est compté positivement si les particules traversent dans le sens de la normale et négativement sinon. En l'absence d'un mécanisme de création ou disparition de particules, l'équation locale de conservation de la matière (appelée aussi équation de continuité) s'écrit

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \vec{j} = 0,$$

où $\rho(M)$ est la densité volumique de molécules (voir également les rappels de mécanique des fluides).

Dans un fluide animé d'un mouvement macroscopique, la relation entre $\vec{j}(M)$ et $\vec{v}(M)$ la vitesse locale du fluide est $\vec{j} = \rho \vec{v}$. Ainsi, $\vec{j} = \vec{0}$ dans un fluide macroscopiquement au repos, situation à

laquelle nous nous restreindrons dans ce qui suit. Même si le fluide est globalement au repos, on peut s'intéresser au mouvement de particules marquées, ou au mouvement de molécules de colorant (par exemple de l'encre dans de l'eau). Soit $\rho^*(M)$ la densité volumique des particules marquées ou du colorant. La loi de FICK est une relation approchée et phénoménologique qui régit le processus de diffusion moléculaire :

$$\vec{j}(M) = -D \overrightarrow{\text{grad}} \rho^*,$$

où D est le coefficient de diffusion des molécules en question dans le fluide ($D > 0$). Le signe $-$ traduit la tendance qu'ont les particules à migrer des régions "riches" (ρ^* élevé) vers les régions "pauvres". Dans le cas où l'on s'intéresse au mouvement d'un fluide dans lui-même, on parle d'autodiffusion.

En considérant que le coefficient de diffusion D ne dépend pas de la position M , l'équation de conservation de la matière s'écrit

$$\frac{\partial \rho^*}{\partial t} = D \Delta \rho^*,$$

où Δ désigne l'opérateur laplacien. Cette équation est l'équation de la diffusion.

7.2 Conduction de la chaleur

On définit un vecteur densité de flux de chaleur $\vec{j}_Q(M)$, tel que la quantité de chaleur traversant en un intervalle de temps dt une surface dS , centrée au point M , de normale $\vec{n}$, dans le sens de $\vec{n}$, se mette sous la forme

$$\delta Q = \vec{j}_Q \cdot \vec{n} dS dt = \vec{j}_Q \cdot \overrightarrow{dS} dt.$$

En l'absence de transfert macroscopique de matière, le phénomène de conduction thermique est bien décrit par la loi approchée phénoménologique de FOURIER

$$\vec{j}_Q = -\lambda \overrightarrow{\text{grad}} T,$$

où λ est la conductibilité thermique du milieu ($\lambda > 0$).

En l'absence d'un mécanisme de dégagement de chaleur (par effet JOULE par exemple), l'équation de conservation de l'énergie s'écrit

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \Delta T,$$

où ρ est la masse volumique du matériau et c sa capacité calorifique massique. Cette équation est appelée équation de la chaleur. Elle est formellement identique à l'équation de la diffusion.

Remarque : les lois de FICK et de FOURIER sont analogues et rappellent la loi d'OHM locale liant le champ électrique et le vecteur densité de courant de charge $\vec{j}$:

$$\vec{j} = \sigma \overrightarrow{E} = -\sigma \overrightarrow{\text{grad}} V,$$

où σ est la conductivité électrique qui joue le même rôle pour la conduction électrique que D pour la diffusion moléculaire, ou que λ pour la conduction de la chaleur.