

THERMODYNAMIQUE

Bibliographie

- [1] Cours persos
- [2] Thermodynamique, Diu
- [3] Thermodynamique, BFR
- [4] Roux et Seigne, BUP 832, L'énergie en mécanique et en thermodynamique
- [5] <https://www.futura-sciences.com/sciences/actualites/mathematiques-mathematiques-wendelin-werner-seigneur-zigzags-9589/>
- [6] https://fr.wikipedia.org/wiki/Gaz_naturel_liqu%C3%A9fi%C3%A9
- [7] http://webetab.ac-bordeaux.fr/Etablissement/BDBorn/sections/postbac/prepasciences/physique/telech/docs20089/T4-App1_Detentes_2008-2009_complet.pdf
- [8] http://ressources.agreg.phys.ens.fr/static/Cours-TD/Pierce/TD1_Corrige.pdf
- [9] http://glace.recherche.usherbrooke.ca/wp-content/uploads/2013/11/CPH316_Joule-Thomson.pdf
- [10] <https://femto-physique.fr/optique/pdf/presentation-laser.pdf>

I Systèmes thermodynamiques à l'équilibre ([1])

Un système thermodynamique est un système contenant un très grand nombre de particules élémentaires (gaz, liquide, solide, électrons dans un métal...). Il est séparé du reste de l'univers (appelé milieu extérieur) par une surface fermée, qui peut être réelle (gaz dans une enceinte) ou fictive (liquide dans une fiole à l'air libre). A travers cette surface, il peut se produire des échanges entre le système et le milieu extérieur.

1) Description d'un système thermodynamique

a) Types de systèmes et échelles de description

On définit 3 types de systèmes :

- système ouvert : transfert de matière, avec ou sans transfert d'énergie
- système fermé : pas de transfert de matière
- système isolé : pas de transfert de matière, ni d'énergie

Il existe 3 niveaux de description :

- échelle macroscopique : Il s'agit de notre échelle, observable expérimentalement. La matière paraît continue et le système est décrit à partir de grandeurs macroscopiques (masse, température, pression...)
- échelle microscopique : C'est l'échelle des particules élémentaires. Le système est décrit par N particules en mouvement et en interactions et par $6N$ paramètres (positions et vitesses)
- échelle mésoscopique : Il s'agit d'une échelle intermédiaire. On étudie un petit volume dV contenant un très grand nombre de particules (10^{17} pour un gaz en conditions normales), on considère que le milieu est continu et suffisamment petit (on considère que les grandeurs macroscopiques sont uniformes)

Utilité de l'échelle mésoscopique : exemple de la masse volumique : $\rho = \frac{m}{V}$ à l'échelle macroscopique (valeur moyenne -> ne peut rendre compte des inhomogénéités dans le système), à l'échelle microscopique la masse volumique n'a pas de sens (il faudrait préciser à chaque instant la position de chaque particule), l'échelle mésoscopique permet de définir une masse volumique en un point M -> $\rho(M) = \frac{dm}{dV}$, la masse volumique peut être définie localement en tout point du système (on a donc une description continue de la matière à l'échelle mésoscopique).

b) Différentes phases de la matière

On distingue principalement 3 phases (ou états) :

- état solide : à l'échelle macroscopique, il s'agit d'un système qui possède un volume propre et qui ne s'écoule pas. A l'échelle microscopique, on le caractérise par un état compact où les distances entre les particules sont très faibles. De plus ces particules sont rangées de façon ordonnée, présentant une périodicité spatiale.

$$\rho_{fer} = 7800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

- état liquide : à l'échelle macroscopique, il s'agit d'un système qui possède un volume propre et qui peut s'écouler. Il s'adapte à la forme du récipient qui le contient. A l'échelle microscopique, les particules sont quasiment en contact mais ne sont pas ordonnées, elles peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres.

$$\rho_{eau} = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

- état gazeux : à l'échelle macroscopique, le gaz n'a pas de volume propre, il occupe tout l'espace auquel il a accès. A l'échelle microscopique, les particules sont à grande distance les unes des autres par rapport à la dimension des particules, donc les interactions entre particules sont faibles.

$$\rho_{air} = 1,2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

Dans un liquide comme dans un gaz, les particules se déplacent librement et entrent en collision les unes avec les autres. La distance parcourue par une particule entre deux chocs est appelée libre parcours moyen, noté L .

Pour un liquide $L \approx 10^{-10}$ m, pour un gaz $L \approx 70$ nm.

Remarque : il existe d'autres états de la matière : plasma (gaz ionisé), cristaux liquides (propriétés intermédiaires entre solide et liquide), superfluide (la matière se comporte comme un fluide dépourvu de toute viscosité).

2) Étude macroscopique d'un système monophasé

a) Variables d'état

Ce sont des grandeurs macroscopiques permettant de définir l'état du système à un instant donné. Il en existe 2 types :

- variables extensives : elles dépendent de la taille du système et sont additives (ex : volume, charge, énergie, masse...).
- variables intensives : elles ne dépendent pas de la taille du système et sont définies en chaque point du système (pression, température, masse volumique).

A chaque grandeur extensive, on peut associer des grandeurs intensives molaire et massique,

$$\text{ex : } V_m = \frac{dV}{dn} \text{ et } v = \frac{dV}{dm} = \frac{1}{\rho}$$

On peut aussi définir une phase ou un état grâce aux grandeurs intensives. Une phase est une région d'un système dans laquelle toutes les grandeurs intensives varient continument. Une discontinuité signifie qu'il y a plusieurs phases.

b) Système à l'équilibre

- équilibre thermique : un corps en équilibre thermique possède la même température en chacun de ses points.

Deux corps en contact prolongé se mettent en équilibre thermique et ont la même température, et si deux corps sont en équilibre thermique avec un troisième corps alors ils sont en équilibre entre eux (principe zéro de la thermodynamique).

- équilibre mécanique : on considère un gaz dans un cylindre fermé par un piston mobile de masse m et de surface S à l'équilibre. L'extérieur est la pression P_0 .

Piston horizontal : *Schéma*, $P=P_0$

Piston vertical : *Schéma*, $P=P_0+mg/S$

- équilibre thermodynamique : un système est à l'équilibre thermodynamique s'il est à l'équilibre thermique et mécanique (aucune variation des grandeurs macroscopiques), et s'il n'y a aucun transfert de matière ou d'énergie avec le milieu extérieur.

c) Équation d'état

Pour tout système thermodynamique, il est possible expérimentalement de trouver des relations entre les différentes variables d'état. La relation entre les différentes variables d'état d'un système en équilibre macroscopique est appelée équation d'état du système. Pour un fluide, l'équation s'écrit sous la forme $f(n, P, V, T)=0$.

On ne peut pas écrire l'équation d'état si le système n'est pas à l'équilibre.

- Pour le gaz parfait, $PV=nRT$. Pour un mélange de gaz, on peut définir la pression partielle P_i du gaz i comme la pression qu'aurait ce gaz s'il était seul dans le récipient.

Le modèle du gaz parfait a ses limites : il est bon à basse pression, mais à haute pression il n'est plus valable (**voir plus bas**).

On peut alors trouver des équations d'état plus complexes.

Gaz de Van der Waals : $\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$, a est le terme de cohésion, b est le covolume molaire.

Pour une phase condensée, une variation de pression n'affecte quasiment pas le volume molaire. Pour écrire l'équation d'état d'une phase condensée, on fait l'hypothèse qu'elle est incompressible et indilatable (pas de variation de volume molaire avec la température). L'équation d'état s'écrit alors : $V_m(T, P)=V_{m0}$.

3) Étude microscopique d'un système monophasé

a) Introduction à la théorie cinétique des gaz parfaits

On considère un volume mésoscopique dV contenant un grand nombre de molécules N . Les molécules dans un fluide sont en mouvement incessant, appelé mouvement brownien (**voir plus bas**), dû à l'agitation thermique. Ainsi, les composantes des vecteurs positions et vitesses des molécules sont distribuées au hasard. La distribution des vitesses est permanente et homogène (elle ne varie pas au cours du temps et dans l'espace). Toutes les directions sont équiprobables (isotropie des vitesses).

La valeur moyenne de la vitesse s'écrit : $\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N \vec{v}_i$

Pour caractériser l'agitation thermique, on introduit la vitesse quadratique moyenne :

$$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i^N v_i^2}$$

Une augmentation de la température entraîne une augmentation de l'agitation thermique, soit de l'énergie cinétique moyenne des molécules. On peut montrer que :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Par ailleurs, on peut montrer que la pression cinétique s'écrit : $P = \frac{1}{3} n^* m \langle v^2 \rangle$, avec $n^* = \frac{dN}{dV}$ la densité moléculaire.

Les deux relations précédentes permettent de retrouver l'équation d'état du gaz parfait.

b) Énergie interne

D'après ce qui précède, les systèmes thermodynamiques contiennent une énergie cinétique microscopique d'agitation thermique. Dans un système thermodynamique quelconque, il y a aussi des interactions entre les particules, on doit donc considérer une énergie potentielle microscopique. On définit alors l'énergie interne comme la somme de toutes les énergies microscopiques :

$$U = E_{c,micro} + E_{p,micro}$$

Il est souvent utile de connaître les variations de l'énergie interne d'un système en fonction de la température en maintenant le volume constant. On définit alors la capacité thermique à volume constant :

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

On peut également définir la capacité thermique molaire et la capacité thermique massique.

Pour un gaz parfait, il n'y a pas d'interaction, donc $U = E_c$. Si le gaz parfait est monoatomique :

$$U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R \quad \text{et} \quad C_V = \frac{3}{2} N k_B = \frac{3}{2} n R$$

Pour une phase condensée, l'énergie interne ne dépend que de la température.

4) Gaz parfaits, gaz réels

Nous allons démontrer la loi des gaz parfaits et présenter ses limites en étudiant rapidement les gaz réels.

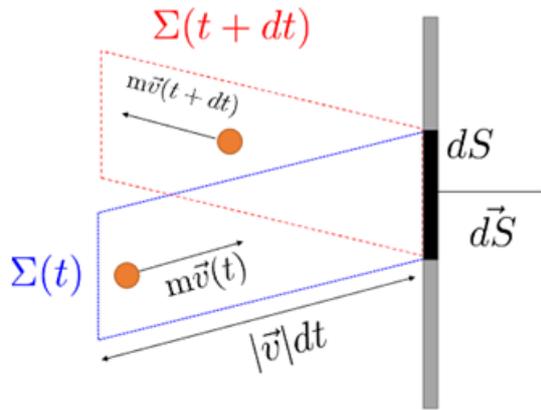
On considère un gaz de N particules et on néglige les interactions. On a donc : $U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2$

Considérons une surface infinitésimale $d\vec{S} = dS \vec{e}_z$, et $d\vec{F}$ la force exercée par les particules de gaz sur cet élément de paroi, la **pression cinétique P** est définie comme :

$$d\vec{F} = PdS \vec{e}_z$$

Par loi des actions réciproques, la force exercée par la paroi sur les particules est :

$$d\vec{F}' = -PdS \vec{e}_z$$



Le système considéré (Σ) est ainsi un **système fermé** constitué des particules qui vont entrer en collision avec la paroi entre les temps t et $t + dt$ (voir Fig.). Nous réalisons un bilan de quantité de mouvement sur le système entre les instants t et $t + dt$. Les particules de gaz susceptibles d'atteindre la surface dS pendant le temps dt sont contenues dans le cylindre de longueur $|\vec{v}|dt$ et de base $dS \vec{e}_z$. Son volume est donc $d\tau = v_z \cdot dS \cdot dt$. Calculons la quantité de mouvement selon l'axe (Oz) p_{1z} d'une particule ayant une vitesse v_z à l'instant t .

$$p_{1z}(t) = mv_z$$

En supposant une **collision élastique avec la paroi**, alors la particule repart avec une quantité de mouvement à $t + dt$:

$$p_{1z}(t + dt) = -mv_z$$

Le cylindre contient un nombre de particule qui équivaut au produit de la densité volumique par le volume du cylindre :

$$dN = (N/2V) \cdot d\tau$$

Le facteur $1/2$ vient du fait que seule la moitié des particules peuvent frapper la paroi entre les instants t et $t + dt$ (Il faut que leur vitesse soit de signe positif). On obtient alors la variation de quantité de mouvement totale projetée sur l'axe (Oz) pour le système :

$$dp_z = (\vec{p}_1(t + dt) - \vec{p}_1(t)) \cdot \vec{e}_z \times dN$$

On obtient donc :

$$dp_z = -(N/V)dSmv_z^2 dt$$

$$\langle dp_z \rangle = -(N/V)dSm \langle v_z^2 \rangle dt$$

Par le théorème fondamental de la dynamique appliqué au système dans le référentiel galiléen du laboratoire, la variation de quantité de mouvement du système pendant dt peut être reliée aux forces s'exerçant sur le système :

$$\langle dp_z \rangle = dF' dt$$

Soit en utilisant les différentes formules :

$$(N/V)dSm \langle v_z^2 \rangle = P \cdot dS$$

et finalement, en utilisant que :

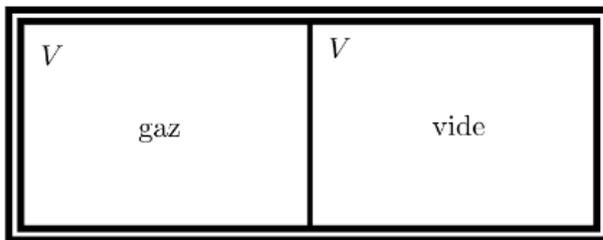
$$\langle v_z^2 \rangle = \frac{k_B T}{m}$$

$$PV = Nk_B T$$

Limites du gaz parfait : exemple de la détente de Joule-Gay-Lussac

On considère le système {gaz + enceinte}. Le gaz est composé de N particules initialement à la température T . Les parois sont supposées athermanes et immobiles. A l'instant t , on enlève la paroi centrale et on laisse le gaz se détendre dans toute l'enceinte. On cherche quelle est la température finale.

Etat initial



Etat final



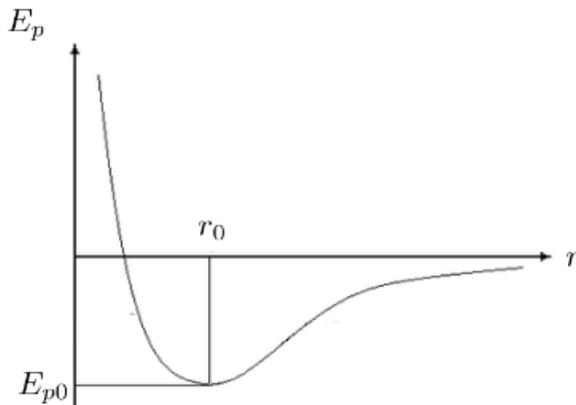
On peut montrer avec le premier principe de la thermodynamique (que nous verrons juste après) qu'en l'absence de travail de pression et de chaleur, la température finale est la même (**voir plus bas**).

Or expérimentalement, pour une mole de CO_2 à 20°C à pression atmosphérique, on mesure une diminution de la température de $0,3^\circ\text{C}$. On conclut donc que la première loi de Joule n'est plus valable, ce qui veut dire que l'énergie interne ne dépend pas que des énergies cinétique et que l'hypothèse fondamentale pour la loi des gaz parfaits est mise en défaut. Ce qui amène naturellement à discuter des gaz dit réels.

Les particules composant les molécules de gaz sont des atomes eux-mêmes composés d'électrons de protons...Il apparaît naturel que les particules puissent interagir entre elles par interaction électromagnétique. On peut donc se demander si le gaz parfait existe ? On donne alors une nouvelle définition du gaz parfait : c'est un gaz pour lequel le terme d'interaction dans l'énergie interne est négligeable devant le terme d'énergie cinétique.

On donne une nouvelle expression de l'énergie interne : $U = E_c + E_p$

On se propose d'évaluer E_p . Un modèle de potentiel d'interaction classique est celui de Lienard-Jones, représenté par la courbe suivante :



Avec $E_{p0} \sim 10^{-2}$ eV et $r_0 \sim 0,5$ nm.

Pour comparer les deux termes énergétiques, on suppose que $E_c \sim nRT$ et $E_p \sim N * \frac{N}{V} * \frac{4}{3} \pi r_0^3 E_{p0}$

E_p/N est simplement l'énergie potentielle d'une particule.

On montre facilement que $\frac{E_c}{E_p} \propto \frac{T}{N}$

Une équation d'état très classique est celle de Van der Waals, déjà évoquée plus haut :

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

Cette équation peut s'établir en prenant en compte un modèle de sphère dure pour l'interaction répulsive. La forme de l'interaction attractive n'importe pas particulièrement mais influera sur la valeur du paramètre a. Le terme b traduit l'interaction répulsive, le gaz n'étant pas infiniment compressible, il existe un volume non accessible au gaz. Ce volume nb est appelé covolume. Le terme $\frac{an^2}{V^2}$ provient quant à lui de la partie attractive de l'interaction entre les particules. Le signe positif traduit le fait qu'à n constant, la pression d'un gaz réel est plus faible que le gaz parfait occupant un volume identique à la même température.

L'idée d'avoir une équation d'état d'un gaz réel permet de décrire plus fidèlement les relations existants entre les paramètres d'état.

II Premier principe de la thermodynamique (voir [1] à [4])



Depuis la Renaissance, des inventeurs, ignorant les principes de la mécanique, ont tenté de construire des systèmes mécaniques aptes à perpétuer leur mouvement, pensant qu'ils pourraient constituer une source illimitée de travail. Le mouvement perpétuel désigne l'idée d'un mouvement au sein d'un système capable de durer indéfiniment sans apport extérieur d'énergie ou de matière, ni transformation irréversible du système. Bien que séduisante, cette idée de mouvement perpétuel n'existe pas : il est interdit par le premier principe de la thermodynamique, d'après lequel l'énergie ne peut ni être créée, ni détruite, mais uniquement transformée.

1) Premier principe

a) Travail des forces de pression

Au cours d'une transformation quelconque, la pression P dans un fluide n'est pas nécessairement uniforme, car ce fluide est hors d'état d'équilibre. Par contre, la pression extérieure P_{ext} s'exprime en général aisément. Ex : piston horizontal et piston vertical

Lors d'une transformation infiniment petite, on note δW le travail élémentaire : $\delta W = -P_{ext}dV$, dV est la variation élémentaire de volume occupé par le fluide.

Si $\delta W > 0$: le fluide subit une compression, le système reçoit du travail du milieu extérieur

Si $\delta W < 0$: le fluide subit une détente, il fournit le travail au milieu extérieur

Le travail reçu par le fluide s'écrit :

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$$

Ex : pour une transformation monobare : $W = -P_{ext}(V_f - V_i)$

Une transformation mécanique réversible est une transformation au cours de laquelle la pression P du système est définie à tout instant et est toujours égale à la pression extérieure.

Dans ce cas, $W = P(V_f - V_i)$. Une transformation quasi-statique est une transformation qui passe par une succession d'états d'équilibre voisins les uns des autres. Une transformation réversible est forcément quasi-statique. (réversible = quasi-statique + équilibre thermodynamique avec milieu extérieur)

b) Transfert thermique : chaleur

Un transfert thermique est un échange d'énergie sans intervention d'une action mécanique à l'échelle macroscopique. On le note Q .

$Q > 0$ lorsque le système reçoit de l'énergie et $Q < 0$ lorsque le système cède de l'énergie.

Spontanément, le transfert thermique se fait du corps chaud vers le corps froid. Il existe 3 modes de transfert thermique :

- conduction : transfert de proche en proche (ex : murs)
- convection : transfert par un fluide en mouvement (ex : fenêtre ouverte)
- rayonnement : transfert par ondes électromagnétiques (ex : rayonnement solaire à travers une vitre)

Si $Q = 0$, alors la transformation est adiabatique. Une transformation très rapide pourra être modélisée comme adiabatique.

Expérience de Joule : Joule a démontré l'équivalence entre le travail et la chaleur.

c) Énoncé du premier principe

La variation d'énergie d'un système ne dépend que de l'état initial et de l'état final, elle ne dépend pas du chemin suivi pour aller de l'un à l'autre. Au cours d'une transformation quelconque :

$$\Delta E = W + Q$$

Le premier principe exprime la conservation de l'énergie et s'applique entre 2 états d'équilibre. Pour un système isolé, $\Delta E = 0$.

On sait que $E = U + E_c + E_p$. Lorsque le système est macroscopiquement au repos, dans le cas où on peut négliger les forces extérieures ou leurs variations, le premier principe peut se réécrire :

$$\Delta U = W + Q$$

Ex : Corps humain : l'énergie produite par la combustion du sucre est complètement transformée en chaleur d'une part et en travail d'autre part sous forme de mouvement.

Une méthode pour calculer Q est d'utiliser le premier principe. La seule autre manière est de connaître la puissance thermique reçue par le système. C'est le cas lorsqu'on chauffe le système avec une résistance R parcourue par un courant par exemple : $Q = \int_{t_1}^{t_2} Ri^2 dt$

Pour une transformation monobare, le premier principe se réécrit avec l'enthalpie ($P_{\text{ext}} = P_0$).

$$H = U + PV \text{ et } C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$\Delta H = Q$$

On retiendra que pour un système ne recevant de travail que des forces de pression et n'ayant pas de variation d'énergie cinétique ou d'énergie potentielle :

- $\Delta U = Q$ pour une transformation isochore
- $\Delta H = Q$ pour une transformation isobare/monobare + équilibre mécanique entre l'état initial et l'état final

2) Applications

a) Gaz parfait

Lois de Joule et capacités thermiques :

- On considère deux parois rigides, de volumes respectifs V_1 et V_2 , calorifugés ($Q = 0$).

Au départ, le compartiment de gauche est rempli d'un gaz en équilibre à la température T_i et on a fait le vide dans celui de droite. On ouvre le robinet : le fluide se répartit dans les deux compartiments de manière irréversible jusqu'à atteindre un nouvel état d'équilibre.

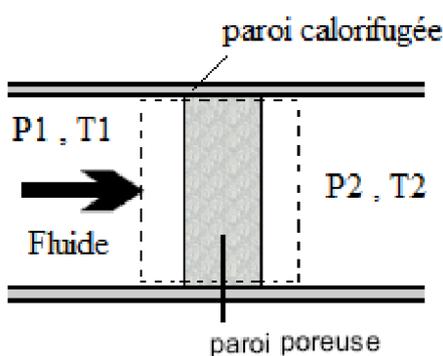
Cette expérience a été réalisée par Gay-Lussac en 1805 et reprise par Joule en 1845.

Le volume du système est $V = V_1 + V_2 = \text{cste}$ donc le travail des forces de pression est nul. Ainsi, $\Delta U = 0$.

1^e loi de Joule : L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température

On a : $\Delta U = C_V \Delta T$

- On considère une détente lente faisant passer du gaz à travers une paroi poreuse dans une canalisation calorifugée ($Q = 0$).



$H = U + VP = U + nRT$, or d'après la 1^e loi de Joule, U ne dépend pas de T , on en déduit :

2^e loi de Joule : L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend pas de la température

On a : $\Delta H = C_p \Delta T$

Relation de Mayer : $C_p = C_V + nR$

On définit le coefficient de Laplace : $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$

En combinant les relations précédentes, il vient : $C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$ et $C_P = \frac{nR\gamma}{\gamma-1}$

Exemple : échauffement isobare d'un gaz parfait :

Le travail s'écrit : $W = -P \int_{V_1}^{V_2} dV = -P(V_2 - V_1)$

Le premier principe s'écrit : $\Delta U = W + Q$

Or il s'agit d'un gaz parfait, donc : $\Delta U = C_V \Delta T$

On en déduit le transfert thermique : $Q = \frac{nR}{\gamma-1} (T_2 - T_1) + P(V_2 - V_1)$

Remarque : les phases condensées idéales suivent également les lois de Joule

b) Calorimétrie

Le calorimètre (enceinte « parfaitement » calorifugée : $Q = 0$) contient initialement une masse d'eau m_{eau} à la température T_{eau} . On ajoute un objet de masse m connue à la température T . On cherche la capacité thermique massique c de l'objet.

Le système évolue au contact de l'atmosphère, donc la transformation est monobare. Or elle est également adiabatique : $\Delta H = Q = 0$

Comme H est extensive, on peut écrire : $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$, soit :

$$m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (T_f - T_1) + mc(T_f - T) = 0$$

$$\text{Donc : } c = \frac{m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (T_{\text{eau}} - T_f)}{m(T_f - T)}$$

c) Changement d'état

On considère une masse $m = 1\text{g}$ de glace à la température $T_1 = 250\text{ K}$, sous une pression extérieure constante égale à la pression atmosphérique. Le glaçon est transformé en eau liquide à la température $T_2 = 300\text{ K}$. On note $T_{\text{fus}} = 273\text{ K}$ et on cherche la variation d'enthalpie. H est une fonction d'état : on peut considérer 3 transformations successives :

- La glace passe de T_1 à T_{fus}
- Changement d'état solide \rightarrow liquide
- L'eau passe de T_{fus} à T_2

$$\text{Ainsi : } \Delta H = mc_{\text{glace}}(T_{\text{fus}} - T_1) + m\Delta_{\text{fus}}h + mc_{\text{eau}}(T_2 - T_{\text{fus}})$$

III Deuxième principe de la thermodynamique (voir [1], [2])



Nous avons vu que le premier principe de la thermodynamique était un principe de conservation de l'énergie. Il permet de quantifier les échanges d'énergie. Si on envisage une transformation d'un état initial à un état final, rien n'exclut la transformation de l'état final vers l'état initial. Or, si on s'intéresse à des transformations naturelles (c'est-à-dire des transformations réellement observées) on se rend compte qu'elles se font dans un sens bien déterminé (ex : contact entre deux corps de température différente). C'est là qu'intervient le deuxième principe de la thermodynamique, qui est un principe d'évolution, qui interdit certaines transformations.

1) Deuxième principe : entropie

a) Causes d'irréversibilité (voir également physique statistique)

La modification d'une condition extérieure entraîne l'évolution du système d'un état initial vers l'état final. L'irréversibilité n'est pas l'impossibilité de revenir à l'état initial depuis l'état final mais l'impossibilité de le faire sans changer fortement les conditions extérieures. Les transformations réelles sont toujours irréversibles. Les principales causes d'irréversibilité sont :

- Les frottements, ou plus généralement les phénomènes dissipatifs (mécaniques, effet Joule)
- La non-uniformité des grandeurs intensives (température, pression, concentration de particules...) qui donnent lieu à des phénomènes de diffusion
- Les réactions chimiques

On peut modéliser une transformation par une transformation réversible si elle est infiniment lente (c'est-à-dire quasi-statique) et en outre renversible (c'est-à-dire repassant par les mêmes états d'équilibre mais en sens opposé). Une transformation non quasi-statique est nécessairement irréversible, alors qu'une transformation réversible est nécessairement quasi-statique.

b) Énoncé du deuxième principe

Pour un système thermodynamique (Σ) donné, il existe une fonction d'état S appelée entropie ($J.K^{-1}$)

L'entropie possède les propriétés suivantes :

- * S est extensive (si $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$, alors $S_\Sigma = S_{\Sigma_1} + S_{\Sigma_2}$)
- * lors d'une évolution adiabatique d'un système fermé, l'entropie S augmente, soit $\Delta S \geq 0$
- * lors d'une évolution quelconque d'un système fermé, on peut décomposer ΔS en $\Delta S = S_{éch} + S_{créé}$. Dans cette décomposition, $S_{éch}$ provient de transferts thermiques (entropie d'échange) et $S_{créé}$ est un terme de création d'entropie qui est toujours positif ou nul :
 - $S_{créé} = 0$ pour une transformation réversible
 - $S_{créé} > 0$ pour une transformation irréversible

L'expression de $S_{éch}$ est :

$$S_{éch} = \int \frac{\delta Q}{T_{surface}}$$

où $T_{surface}$ est la température de la surface extérieure du système en contact par le transfert thermique, et δQ est le transfert thermique élémentaire reçu par le système (à travers une surface donnée).

Lorsque la température de la surface extérieure du système est uniforme, on a :

$$S_{éch} = \frac{Q}{T_{surface}}$$

Si le système est en contact thermique avec plusieurs thermostats de températures T_i et échangeant avec eux les transferts thermiques Q_i , l'entropie échangée s'écrit alors :

$$S_{éch} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$$

Remarque: ΔS ne dépend que de l'état initial et de l'état final, alors que $S_{\text{éch}}$ et $S_{\text{créé}}$ dépendent du chemin suivi entre l'état initial et l'état final. La relation Δ marque cette différence.

Conséquence: 1) Cas du système isolé:

Pour un système isolé, $Q=0$, donc $S_{\text{éch}}=0$. Ainsi, $\Delta S = S_{\text{créé}} \geq 0$.
L'entropie S d'un système isolé ne peut qu'augmenter au cours de la transformation. L'état d'équilibre d'un système isolé est donc celui où son entropie est maximale.

2) Cas d'une transformation adiabatique et réversible: $Q=0$ donc $S_{\text{éch}}=0$, et la transformation est réversible donc $S_{\text{créé}}=0$, par conséquent $\Delta S=0$. Une transformation adiabatique réversible est isentropique.

II Entropie des gaz parfait

1) Expression

On considère un système constitué de n moles de gaz parfait, de coefficient de Laplace γ . Le système est déterminé par les variables p, V et T , reliées par l'équation $pV^\gamma = nRT$. On définit T_0, p_0 et V_0 un état de référence du système caractérisé: $p_0 V_0 = nRT_0$, et pour lequel l'entropie du système vaut S_0 . On peut alors définir l'entropie du système et en utilisant différents couples de variables:

*1) en variables (T, p) :

$$S(T, p) = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) - nR \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + S_0$$

*2) en variables (T, V) :

$$S(T, V) = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0$$

*3) en variables (p, V) :

$$S(p, V) = \frac{nR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) + \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + S_0$$

En pratique, on nous calcule $\Delta S = S_f - S_i$. Par exemple, si l'état initial et final par (T_i, V_i) et l'état final par (T_f, V_f) , on a:

$$\Delta S = S_f - S_i$$

$$= \left[\frac{mR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + mR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) + S_0 \right] - \left[\frac{mR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_i}{T_i}\right) + mR \ln\left(\frac{V_i}{V_i}\right) + S_0 \right]$$

$$= \frac{mR}{\gamma-1} \left(\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - \ln\left(\frac{T_i}{T_i}\right) \right) + mR \left(\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) - \ln\left(\frac{V_i}{V_i}\right) \right) + S_0 - S_0$$

$$= \frac{mR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i} \times \frac{T_i}{T_i}\right) + mR \ln\left(\frac{V_f}{V_i} \times \frac{V_i}{V_i}\right)$$

$$\Delta S = \frac{mR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + mR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

2) Loi de Laplace

La loi de Laplace est une relation vérifiée par les variables d'état du gaz parfait au cours d'une transformation adiabatique réversible, c'est-à-dire réversible.

On suppose que le système gaz parfait part d'un état initial p_i, V_i, T_i . Comme la transformation est réversible, le système est à chaque instant dans un état d'équilibre donc on peut définir la fonction entropie à tout instant, telle que S_i, S_f .

$$\Rightarrow \frac{mR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) + \frac{mR\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V_i}{V_0}\right) + S_0 = \frac{mR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{p_f}{p_0}\right) + \frac{mR\gamma}{\gamma-1} \ln\left(\frac{V_f}{V_0}\right) + S_0$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{p_i}{p_0}\right) + \gamma \ln\left(\frac{V_i}{V_0}\right) = \ln\left(\frac{p_f}{p_0}\right) + \gamma \ln\left(\frac{V_f}{V_0}\right)$$

$$\Leftrightarrow \ln\left(\frac{p_i V_i^\gamma}{p_0 V_0^\gamma}\right) = \ln\left(\frac{p_f V_f^\gamma}{p_0 V_0^\gamma}\right), \text{ avec } \frac{p V^\gamma}{p_0 V_0^\gamma} = \frac{p_i V_i^\gamma}{p_0 V_0^\gamma}$$

On écrit donc la loi de Laplace : $pV^\gamma = p_i V_i^\gamma$ ou encore $pV^\gamma = cte$

On peut utiliser la loi des gaz parfaits pour exprimer la loi de Laplace avec différents couples de variables :

$$p = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \frac{nRT}{V} \times V^\gamma = \frac{nRT_i}{V_i} \times V_i^\gamma$$

Ainsi $T V^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1}$ ou encore $T V^{\gamma-1} = cte'$

$$V = \frac{nRT}{p} \Rightarrow p \left(\frac{nRT}{p} \right)^\gamma = p_i \left(\frac{nRT_i}{p_i} \right)^\gamma$$

$$\Leftrightarrow \frac{p^\gamma (nRT)^\gamma}{p^\gamma} = p_i^\gamma \frac{(nRT_i)^\gamma}{p_i^\gamma}$$

Ainsi $p^{1-\gamma} T^\gamma = p_i^{1-\gamma} T_i^\gamma$ ou encore $T^\gamma p^{1-\gamma} = cte''$

Ces lois de Laplace peuvent permettre de déterminer l'état final d'un système.

Dans le diagramme de Clapeyron, on peut représenter une adiabatique réversible d'équation $pV^\gamma = cte$, qui est représentée par une hyperbole ($p = \frac{cte}{V^\gamma}$).

Un isotherme a pour équation $pV = cte (= nRT)$, qui est aussi représentée par une hyperbole.

On peut donc comparer ces 2 évolutions dans le diagramme de Clapeyron :

1) isotherme : $pV = cte = p_i \times V_i$, on calcule la pente au point de coordonnées (p_i, V_i)

$$p = \frac{p_i V_i}{V}, \text{ donc } \frac{dp}{dV} \Big|_{\text{isotherme}} = \frac{d \left(\frac{p_i V_i}{V} \right)}{dV} \Big|_{V_i} = p_i V_i \times \frac{d \left(\frac{1}{V} \right)}{dV} \Big|_{V_i} = p_i V_i \times \left(-\frac{1}{V_i^2} \right)$$

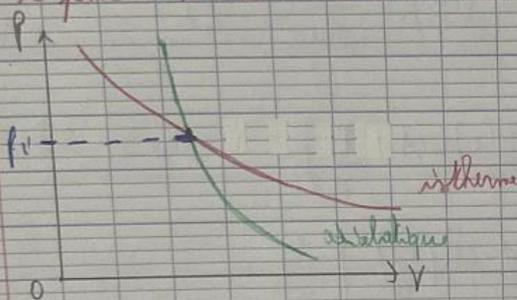
$$= -\frac{p_i}{V_i} \text{ (pente négative)}$$

#1 adiabatique réversible: $pV^\gamma = p_i V_i^\gamma$, on calcule la pente au même point.
 $p = \frac{p_i V_i^\gamma}{V^\gamma}$, d'où $\frac{dp}{dV} = \frac{d}{dV} \left(\frac{p_i V_i^\gamma}{V^\gamma} \right) = p_i V_i^\gamma \times \frac{d(V^{-\gamma})}{dV}$

$$= p_i V_i^\gamma \times (-\gamma \times V_i^{-\gamma-1}) = -\gamma p_i V_i^{-1} = -\gamma \frac{p_i}{V_i}$$

$$= -\gamma \times \frac{p_i}{V_i} = \gamma \times \left(-\frac{p_i}{V_i} \right), \text{ soit } \left. \frac{dp}{dV} \right|_{\text{adiab. rev.}} = \gamma \times \left. \frac{dp}{dV} \right|_{\text{isotherme}}$$

On, pour un gaz parfait, $\gamma > 1$. Ainsi, en un même point, la pente de l'adiabatique réversible (réversible ou quasi-statique) est toujours plus élevée que la pente de l'isotherme en valeur absolue.



3) Calcul d'entropie: mise en contact avec un thermostat

On soumet un gaz parfait de coefficient de Laplace γ de température initiale T_i dans un récipient adiabatique aux parois diathermes mis en contact avec un thermostat de température T_0 .

La température finale correspond à l'équilibre thermique, donc $T_f = T_0$. On peut donc écrire la variation d'entropie du système: $\Delta S = \frac{mR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_0}{T_i}\right) + mR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

Les parois du système étant adiabatiques, la transformation est isochore, donc $V_f = V_i$,
 ainsi: $\Delta S = \frac{mR}{\gamma-1} \ln\left(\frac{T_0}{T_i}\right)$ ($-\text{car } \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = \ln 1 = 0$)

Pour exprimer l'énergie échangée, on doit évaluer les transferts thermiques: $Q = \Delta U - W$
 Le système est un gaz parfait, donc d'après la 1^{re} loi de Joule, $\Delta U = C_V \Delta T = \frac{mR}{\gamma-1} (T_f - T_i)$

$$\Delta U = \frac{mR}{\gamma-1} (T_0 - T_i)$$

La transformation étant réversible, on a immédiatement : $W = - \int p_{ext} dV = 0$

On se déduit alors : $Q = \frac{nR}{\gamma-1} (T_2 - T_1)$

La température de surface extérieure étant la température du thermostat T_0 , on se déduit l'énergie échangée : $S_{éch} = \frac{Q}{T_0} = \frac{nR}{T_0(\gamma-1)} (T_2 - T_1) = \frac{nR}{\gamma-1} \left(1 - \frac{T_1}{T_0} \right)$

En appliquant le 2^e principe de la thermodynamique au gaz parfait, on obtient :

$$\Delta S = S_{éch} + S_{créé}, \text{ soit}$$

$$S_{créé} = \Delta S - S_{éch}$$

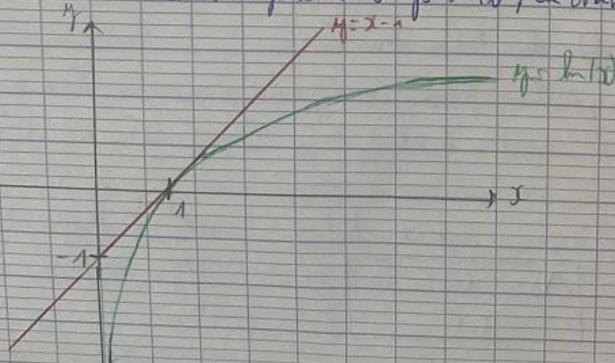
$$= \frac{nR}{\gamma-1} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - \frac{nR}{\gamma-1} \left(1 - \frac{T_1}{T_0} \right)$$

$$S_{créé} = \frac{nR}{\gamma-1} \left(\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - 1 + \frac{T_1}{T_0} \right)$$

$$S_{créé} = \frac{nR}{\gamma-1} \left(\frac{T_1}{T_0} - 1 - \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) \right)$$

En posant $x = \frac{T_1}{T_0}$, on obtient : $S_{créé} = \frac{nR}{\gamma-1} (x - 1 - \ln(x))$

Si on trace les courbes $y_1 = x - 1$ et $y_2 = \ln(x)$, on obtient :



On constate que, quelque soit $x > 0$, on a $x - 1 \geq \ln(x)$, donc $S_{créé} \geq 0$, ce qui est cohérent. Si $T_1 \neq T_0$, on a $S_{créé} > 0$, donc la transformation est irréversible. L'irréversibilité est due au déséquilibre thermique entre le système et le thermostat.

III Entropie d'une phase condensée

1) Expression

On considère un système composé d'une phase condensée de capacité thermique C . Dans le cas, on peut supposer que l'entropie ne dépend que de la température car le système a un volume constant. Si on appelle S_0 l'entropie du système dans l'état de référence de température T_0 , on peut écrire l'entropie du système à la température T : $S = C \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + S_0$

Ainsi, entre un état initial et un état final, $\Delta S = C \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right)$

2) Bilan d'entropie: contact thermique entre deux solides

On reprend l'exemple du chapitre précédent, 2 solides Σ_1 et Σ_2 , de même capacité thermique C constante, de températures différentes T_1 et T_2 , sont mis en contact thermique.

Le système global Σ , constitué de Σ_1 et Σ_2 , isolé de l'extérieur par une paroi rigide adiabatique. On a déjà déterminé la température finale: $T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$

On effectue un bilan d'entropie au système global Σ :

*) Le système est isolé, donc $Q_{ex} = 0$, donc $S_{éch} = 0$

*) Pour calculer la variation d'entropie de Σ , on utilise l'extensivité de S :

$$\begin{aligned} \Delta S_{\Sigma} &= \Delta S_{\Sigma_1} + \Delta S_{\Sigma_2} \\ &= C \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) + C \ln \left(\frac{T_f}{T_2} \right) \\ &= C \ln \left(\frac{T_f^2}{T_1 T_2} \right) = C \ln \left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} \right) \end{aligned}$$

*) par application du 2^e principe de la thermodynamique à Σ , on obtient l'entropie créée:

$$\begin{aligned} S_{créée} &= \Delta S_{\Sigma} - S_{éch} \\ S_{créée} &= \Delta S_{\Sigma} = C \ln \left(\frac{(T_1 + T_2)^2}{4 T_1 T_2} \right) \end{aligned}$$

L'entropie créée est nulle seulement si $T_1 = T_2$, sinon la transformation est irréversible et cause de l'inhomogénéité du système (température non uniforme)

IV Entropie d'un système diphasé

1) Utilisation de tables thermodynamiques

On considère un système constitué par un corps pur dans 2 phases différentes notées 1 et 2 (1 et 2 représentent l'état solide, liquide ou gaz), de masse m et la température T , et de la masse molaire M en phase 2.

Dans les tables thermodynamiques, on relève les entropies molaires s_1 et s_2 (en molaires) des différentes phases d'un même corps pur à une température donnée. En utilisant l'additivité de l'entropie:

$$S = S_1 + S_2 = m_1 s_1 + m_2 s_2$$

D'après la définition du titre d'une phase: $m_1 = x_1 m$ et $m_2 = x_2 m = (1-x_1)m$
Ainsi: $S = m [x_1 s_1 + (1-x_1) s_2]$

On définit alors l'entropie molaire de changement d'état $\Delta_{1 \rightarrow 2} s$, la variation d'entropie au cours du changement d'état de l'état 1 à l'état 2 pour 1 kg de corps pur:

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} s = s_2 - s_1 \quad \text{en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

De la même façon, on a l'entropie molaire de changement d'état:

$$\Delta S_{1,m} = S_{m,2} - S_{m,1} \quad \text{en } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Les entropies molaires de changement d'état ne dépendent que de la température, car lorsque les 2 phases coexistent, la pression est imposée par la température.

On obtient alors une nouvelle expression de l'entropie du système diphasé:

$$\begin{aligned} S &= m [x_1 s_1 + (1-x_1) s_2] \\ &= m [(1-x_1) s_1 + x_1 (s_1 + \Delta_{1 \rightarrow 2} s)] \\ &= m [s_1 - x_1 s_1 + x_1 s_1 + x_1 \Delta_{1 \rightarrow 2} s] \end{aligned}$$

$$S = m [s_1 + x_1 \Delta_{1 \rightarrow 2} s]$$

2) Variation d'entropie due à un changement d'état

On considère la transformation d'un échantillon de corps pur sous 2 phases de masse totale m , passant d'un état d'équilibre initial (T_0, p_0, x_{2i}) à un état final (T_0, p_0, x_{2f}) . p_0 est donc la pression d'équilibre entre les 2 phases à la température T_0 .

$$\text{Entropie initiale: } S_i = m(s_{2i} + x_{2i} \Delta_{1 \rightarrow 2})$$

$$\text{Entropie finale: } S_f = m(s_{2f} + x_{2f} \Delta_{1 \rightarrow 2})$$

On en déduit la variation d'entropie:

$$\Delta S = S_f - S_i = m(s_{2f} - s_{2i})$$

$$\Rightarrow \Delta S = m(x_{2f} - x_{2i}) \Delta_{1 \rightarrow 2}$$

3) Lien entre entropie et enthalpie de changement d'état

Si on réalise la transformation en mettant en contact le système avec un milieu extérieur de même température T_0 et de même pression p_0 que lui, la transformation est réversible, puisqu'il y a équilibre thermodynamique, donc $S_{\text{créé}} = 0$.

$$\text{Le 2}^{\text{e}} \text{ principe permet d'écrire } \Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créé}} \\ = S_{\text{éch}} \quad \& \quad = \frac{Q}{T_0}$$

La transformation étant isobare ($p = p_0$), le transfert thermique reçu par le système s'écrit: $Q_p = \Delta H = m(x_{2f} - x_{2i}) \Delta_{1 \rightarrow 2}$

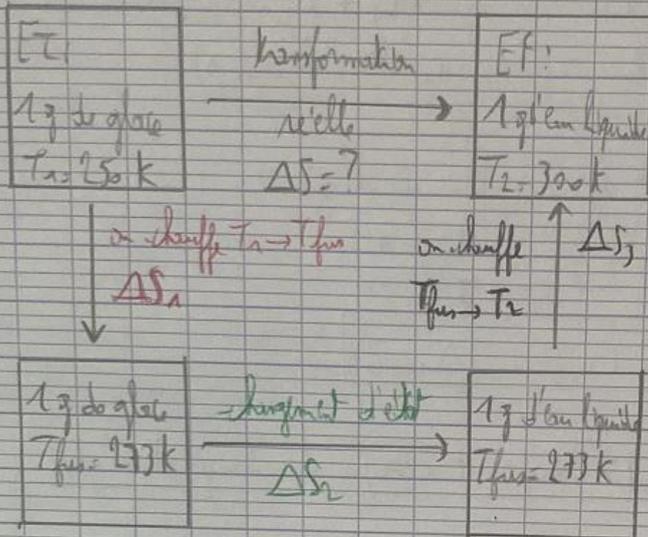
$$\text{On obtient la variation d'entropie: } \Delta S = \frac{Q}{T_0} = \frac{\Delta H}{T_0} = \frac{m(x_{2f} - x_{2i}) \Delta_{1 \rightarrow 2}}{T_0}$$

Par identification entre les 2 expressions de ΔS , on trouve:

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2}}{T_{\text{changement d'état}}}$$

1) Application

"1g de glace à la température $T_1 = 250\text{ K}$, sous pression extérieure constante égale à l'atm, est transformé en eau liquide à la température $T_2 = 300\text{ K}$. Quelle est la variation d'entropie?"



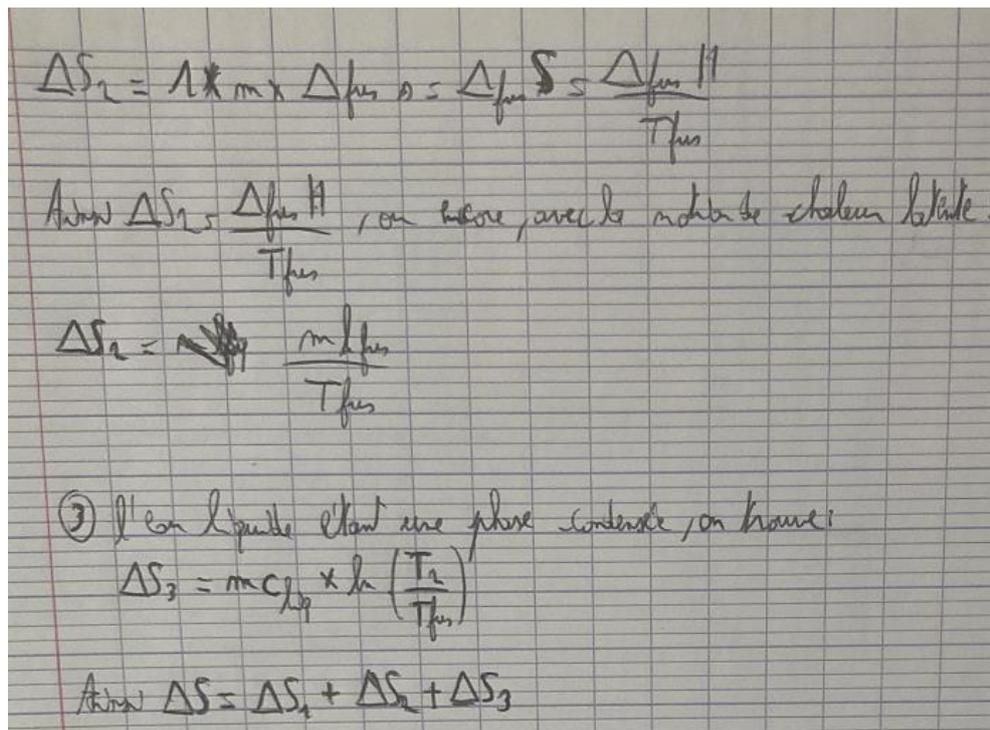
Pour calculer ΔS entre l'état initial et l'état final comme S est une fonction d'état, on va considérer 3 transformations successives entre l'état initial et l'état final, et on aura $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$

- ① transformation qui amène 1g de glace de la température T_1 à la température T_{fus} .
 - ② transformation correspondant au changement d'état de 1g d'eau solide à 1g d'eau liquide à T_{fus} .
 - ③ transformation qui amène 1g d'eau liquide de T_{fus} à T_2 .
- Calcul de variations d'entropie:

- ① La glace est une phase condensée, donc $\Delta S_1 = m_{\text{glace}} \times c_p \times \ln\left(\frac{T_{fus}}{T_1}\right)$
- ② on commence par calculer l'entropie de changement d'état:

$$\Delta S_{fus} = \frac{\Delta_{fus}H}{T_{fus}}$$

On le déduit, puisque pendant le changement d'état, toute la glace est transformée en eau liquide, qui: $\Delta S_2 = m \left(\underset{=1}{x_{\text{liq}}} - \underset{=0}{x_{\text{sol}}} \right) \times \Delta_{fus}H$



5) Évolution et condition d'équilibre d'un système fermé

a) Compléments sur le deuxième principe

On postule l'existence de S :

$$S = S(U, V, x)$$

où (U, V, x) est un jeu de variables indépendants.

telle que :

(i) $S \geq 0$

(ii) S est additive (couplage faible) :

$$S = S_1 + S_2 \text{ pour } \Sigma = \Sigma_1 \cup \Sigma_2$$

On définit également à partir de S :

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,x} \text{ et } p = T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U,x}$$

Identités thermodynamiques :

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$dF = -SdT - PdV \text{ (énergie libre)}$$

$$dG = -SdT + VdP \text{ (enthalpie libre)}$$

On va maintenant préciser les variables d'un système thermodynamiques en les distinguant en 2 catégories :

- Paramètre extérieur : variable d'état imposée par les conditions extérieures (qui peut être une constante extérieure au système à proprement parler). Le plus souvent constant au cours de l'expérience.
- Variable interne : variable d'état pouvant évoluer et se stabilisant lorsque le système atteint l'équilibre.

(voir Diu p8, p23 et p172)

Exemple : Si le système est isolé, U est fixée et est un paramètre extérieur. Si le système est en contact avec un thermostat, U peut évoluer -> c'est une variable interne

b) Condition d'entropie maximale

Pour un système isolé : $\Delta S \geq 0$.

On postule alors que l'état d'équilibre est atteint lorsque S est maximale.

On considère un système isolé à l'équilibre :

Lorsqu'on relâche une contrainte, tout en maintenant le système isolé, il évolue vers un nouvel état d'équilibre d'entropie maximale.

Relâchement d'une contrainte : un paramètre extérieur qui devient une variable interne (autre que U et V car le système reste isolé).

Condition d'entropie maximale :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial y} \right|_{U,V,x} = 0$$

On doit toujours considérer un système isolé pour appliquer cette condition quitte à prendre parfois un système plus grand que celui que l'on souhaite étudier.

exemple : contact entre 2 gaz identiques, présentation sur diapo.

Paramètres extérieurs : U, V, U_1, U_2, V_1, V_2

Comme on a $U = U_1 + U_2$ et $V = V_1 + V_2$, on élimine arbitrairement U_2 et V_2 des paramètres extérieurs. Lorsqu'on relâche la contrainte sur la paroi (mobile et diathermane), U_1 et V_1 deviennent des variables internes.

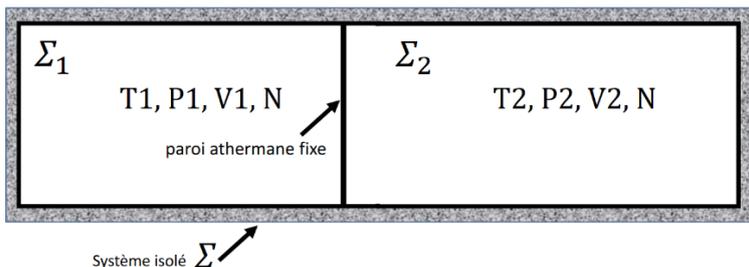
On applique la condition d'entropie maximale par rapport à chaque variable interne :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U_1} \right|_{U,V,V_1} = 0 = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \text{ d'où } T_1 = T_2$$

De même on montre $p_1 = p_2$ en dérivant par rapport à V_1 .

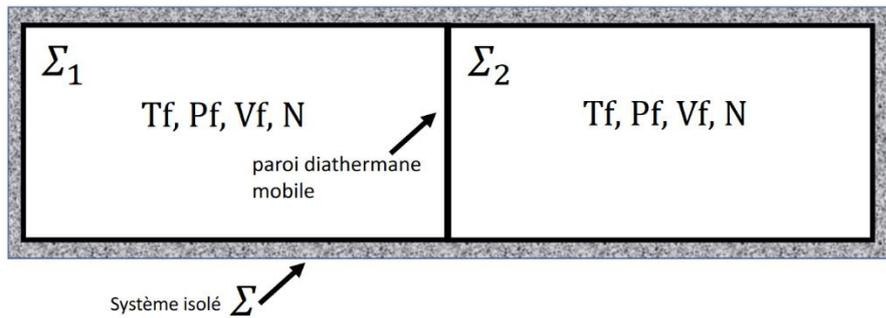
Exemple : contact entre 2 gaz identiques

A l'état initial :



On relâche la contrainte : paroi athermane fixe \rightarrow paroi diathermane mobile
 Quel est le nouvel état d'équilibre ?

A l'état final :



c) Potentiel pour un système thermodynamique fermé

On appelle potentiel thermodynamique, une fonction d'état f telle que :

- (i) Le système évolue spontanément dans le sens où f décroît.
 - (ii) Le nouvel état d'équilibre correspond au minimum de f compatible avec les contraintes restantes (paramètres extérieurs).
- S est un potentiel thermodynamique, d'après le second principe
 - S respecte bien (i) et (ii).

On considère un système fermé en contact avec un thermostat et un pressostat, pour construire un potentiel thermodynamique pour ce système on va partir de la condition maximale d'entropie que l'on va appliquer à un système plus large, isolé, incluant le thermostat et le pressostat $\Sigma_{tot} = \Sigma \cup \Sigma_{ext}$.

D'après le second principe : $\Delta S \geq \frac{Q}{T_0}$ où T_0 est la température du thermostat.

D'après le premier principe : $\Delta U = W + Q = -p_0\Delta V + Q$ où p_0 est la pression du pressostat.

$$\Delta(U + p_0V) - Q = 0 \quad \text{d'où} \quad \Delta(U + p_0V - T_0S) \leq 0$$

On définit alors l'enthalpie libre externe : $G_0 = U + p_0V - T_0S$ qui respecte la condition (i) définie sur diapo.

Montrons que ce potentiel est minimum à l'équilibre :

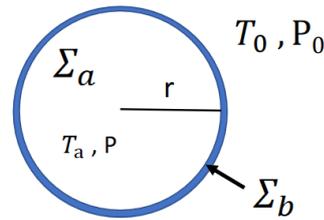
Comme $\Delta S_{ext} = \frac{-Q}{T_0}$ (variation d'entropie des deux réservoirs)

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_{ext} = \Delta S - \frac{\Delta U + p_0\Delta V}{T_0} = \frac{-1}{T_0}\Delta G_0.$$

D'après la condition d'entropie maximale sur le système total, l'enthalpie libre externe est minimale à l'équilibre thermodynamique ce qui permet de respecter la condition (ii). Ce potentiel correspond donc à un potentiel thermodynamique de notre système.

d) Application à la bulle de savon (Diu p210)

$$\Sigma = \Sigma_a \cup \Sigma_b$$



-Paramètres extérieurs : T_0, P_0

-Variables internes indépendantes : U_a, U_b, r

Condition de potentiel minimum sur $G_0(T_0, p_0 | U_a, U_b, r)$:

$$\frac{\partial G_0}{\partial U_a} = \frac{\partial U_a}{\partial U_a} - T_0 \frac{\partial S_a}{\partial U_a} = 1 - \frac{T_0}{T_a} = 0 \text{ (les autres dérivées partielles sont nulles par indépendance des variables)}$$

D'où $T_a = T_0$.

De même $\frac{\partial G_0}{\partial U_b}$ donne $T_b = T_0$

Enfin :

$$\frac{\partial G_0}{\partial r} = p_0 \frac{\partial V}{\partial r} - T_0 \frac{\partial S_a}{\partial r} - T_0 \frac{\partial S_b}{\partial r} = 0 \text{ or } \frac{\partial S_a}{\partial r} = \frac{\partial S_a}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial r} = \frac{p}{T_0} 4\pi r^2. \text{ Et } \frac{\partial S_b}{\partial r} = \frac{\partial S_b}{\partial U_b} \frac{\partial U_b}{\partial \Sigma} \frac{\partial \Sigma}{\partial r} \text{ avec } \Sigma = 8\pi r^2 \text{ la surface de contact de b avec l'intérieur et l'extérieur.}$$

Avec $\frac{\partial U_b}{\partial \Sigma} = \gamma$:

$$\frac{\partial S_b}{\partial r} = \frac{\gamma}{T_0} 16\pi r.$$

D'où en réorganisant les termes :

$$p = p_0 + \frac{4\gamma}{r}$$

Il s'agit de la loi de Laplace (**voir mécanique des fluides**)

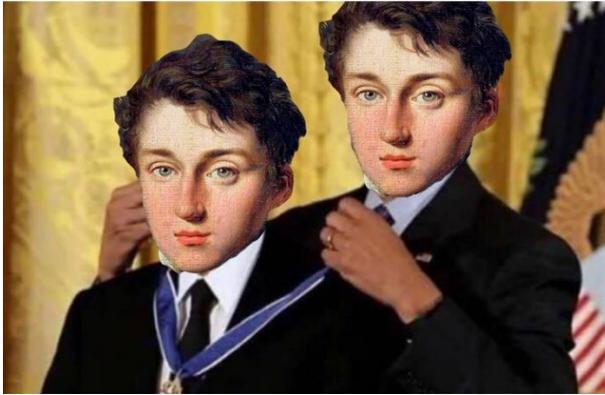
Remarque : on peut également différencier l'entropie par rapport aux variables naturelles (à partir de l'identité thermodynamique).

Les potentiels thermodynamiques permettent de déterminer l'état d'équilibre dans un grand nombre de situations où le système n'est pas isolé mais couplé à l'extérieur. En particulier, une grande application de l'enthalpie libre externe réside dans la thermochimie, où l'on arrive à prévoir l'évolution et l'état d'équilibre des réactions chimiques.

La connaissance des deux principes de la thermodynamique permet l'étude des machines thermiques, typiquement la pompe à chaleur ou la machine frigorifique. L'origine du 2^e principe de la thermodynamique remonte à 1824 et est due au physicien français Sadi Carnot. C'est lui qui fut le premier à établir que l'efficacité thermodynamique d'une machine thermique dépendait de la différence de température entre la source chaude et la source froide.

IV Machines thermiques réelles ([1])

Carnot: No heat engine can be more efficient than a Carnot Engine

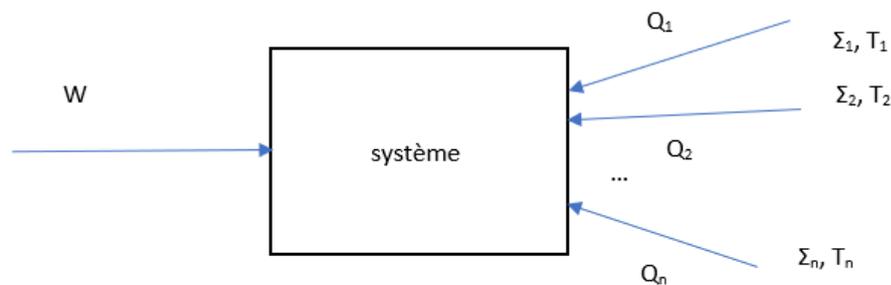


Une machine thermique est constituée d'un système qui décrit des cycles fermés successifs. Ce système échange du transfert thermique avec des thermostats et du travail avec les systèmes mécaniques en contact avec lui. Par exemple, on peut considérer le moteur de Stirling. Si on le place sur une tasse chaude il se met en mouvement, la question c'est pourquoi ? Visiblement, la tasse transfère de l'énergie à l'air compris dans le compartiment, et le piston permet de récupérer du travail.

1) Généralités

a) Description

On modélise l'ensemble par le schéma suivant avec la convention habituelle pour W et Q (positifs si reçus par le système) :



Bilan énergétique et entropique :

Les machines thermiques ont des fonctionnements cycliques, de fait :

1^{er} principe : $\Delta U = 0$ donc $W + \sum_i Q_i = 0$

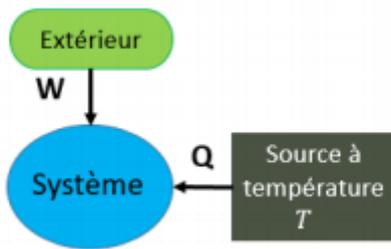
2^e principe : $\Delta S = 0$ donc $S_{éch} + S_{créée} = 0$

Par définition : $S_{éch} = \sum_i \frac{Q_i}{T_i}$

Comme $S_{créée} \geq 0$, on en déduit $S_{éch} \leq 0$

Ainsi : $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$ (inégalité de Clausius)

b) Machine monotheurme



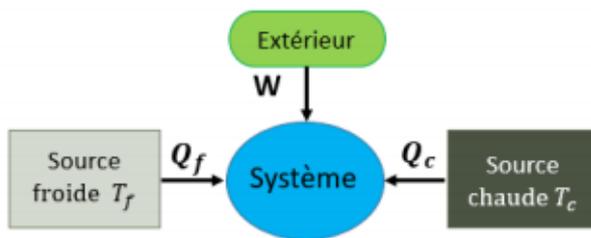
La relation de Clausius s'écrit : $\frac{Q}{T} \leq 0$ donc $Q \leq 0$

Or d'après le premier principe : $\Delta U = W + Q = 0$ donc $W \geq 0 \rightarrow$ le système reçoit du travail

Un cycle monotheurme moteur est donc impossible.

Le moteur de Stirling n'est donc pas une machine monotheurme. En réalité, il existe une seconde source de chaleur : la pièce, à température ambiante.

c) Machine ditherme



La relation de Clausius s'écrit : $\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0$

Le premier principe s'écrit : $\Delta U = W + Q_f + Q_c = 0$

On distingue 2 types de machines dithermes :

- moteur thermique : machine thermique qui fournit du travail au milieu extérieur ($W < 0$), qui fournit un transfert thermique à une source froide ($Q_f < 0$) et qui reçoit un transfert thermique d'une source chaude ($Q_c > 0$)
- récepteur thermique : machine thermique qui reçoit du travail du milieu extérieur ($W > 0$), qui reçoit un transfert thermique d'une source froide ($Q_f > 0$) et qui fournit un transfert thermique à une source chaude ($Q_c < 0$)

Pour les moteurs, on définit le rendement : $\eta = \frac{-W}{Q_c}$

Le premier principe et l'inégalité de Clausius permettent d'écrire : $\eta \leq 1 - \frac{T_f}{T_c} = \eta_c$

Si le cycle réversible, alors $\eta = \eta_c$, qui est le rendement de Carnot : rendement maximum que l'on peut avoir.

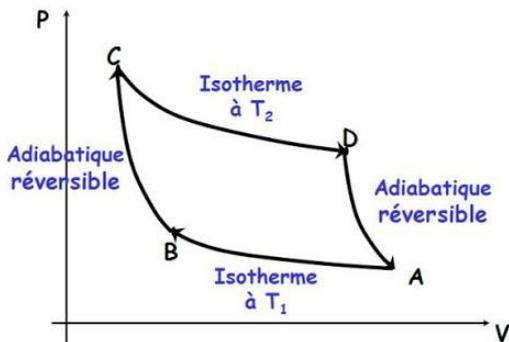
L'ordre de grandeur du rendement est de 40%.

Pour les récepteurs, on définit l'efficacité : $e = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie consommée}}$

Ex : pour une machine frigorifique, $e \leq \frac{T_f}{T_c - T_f} = e_C$

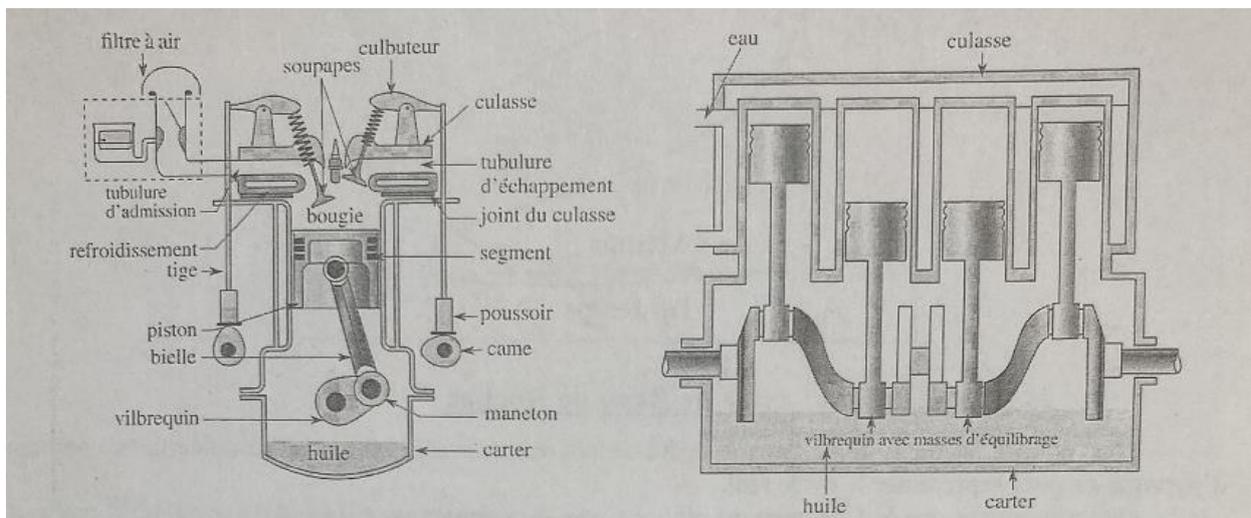
Pour une pompe à chaleur, $e \leq \frac{T_c}{T_c - T_f} = e_C$

Le cycle de Carnot est un cycle réversible. Il peut être moteur ou récepteur selon le sens de parcours : moteur dans le sens des aiguilles d'une montre, récepteur dans le sens trigonométrique.



2) Différentes machines thermiques dithermes

a) Moteur à essence



Le cycle du moteur à essence peut être modélisé par un cycle de Beau de Rochas. Il se produit au niveau du cylindre d'un moteur à essence, qui en comporte généralement quatre.

Le cycle d'un cylindre est parcouru en 4 temps (un « temps » correspondant à une course totale du piston) et nécessite deux tours de vilebrequin.

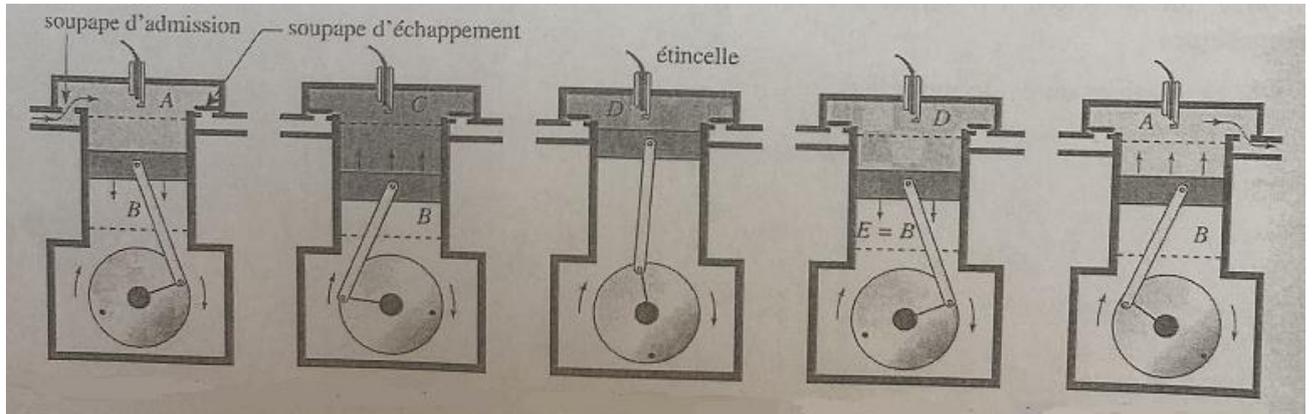
1^{er} temps : admission : la soupape d'admission s'ouvre et la soupape d'échappement est fermée. Le piston entraîné par le vilebrequin descend et aspire le mélange détonant venant du carburateur. La température du mélange est de l'ordre de 60°C à 80°C et sa pression est de l'ordre du bar.

2^e temps : compression et combustion : les deux soupapes sont fermées et le piston comprime le mélange détonant en remontant. Le volume du mélange est réduit de 8 à 10 fois. Une étincelle

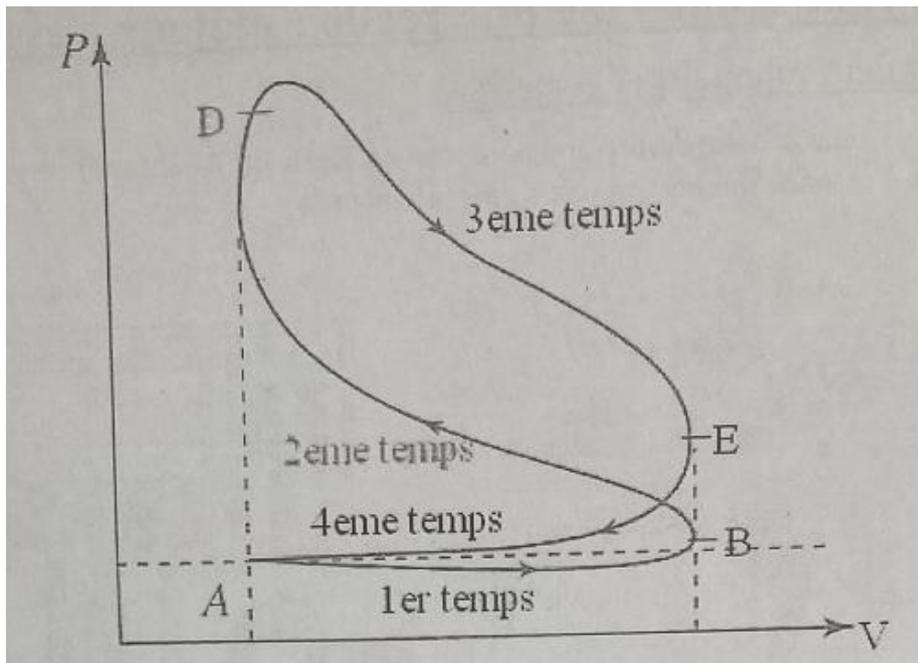
électrique jaillit de la bougie. La combustion du mélange détonant élève la température entre 900°C et 1000°C, et la pression est de l'ordre de 60 à 80 bars.

3^e temps : détente : le piston est repoussé violemment vers le bas et le gaz de combustion se détend. C'est le seul temps qui fournit du travail.

4^e temps : échappement : la soupape d'admission restant fermée, la soupape d'échappement s'ouvre. Le piston éjecte les gaz brûlés dans l'atmosphère.



Expérimentalement, on obtient la représentation suivante du cycle dans un diagramme de Clapeyron :

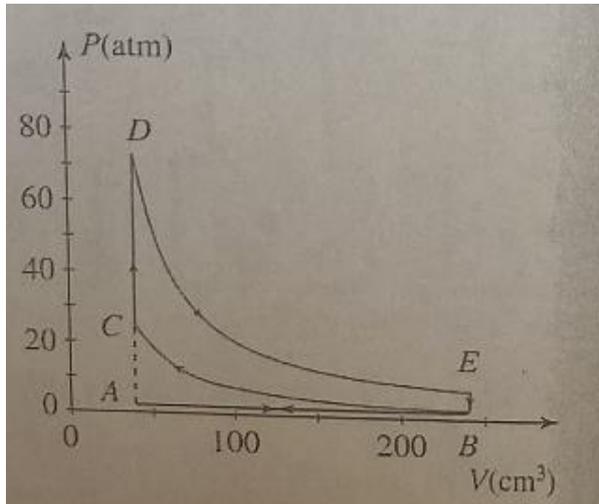


Pour étudier un tel système dans le cadre de nos connaissances, il faut faire un certain nombre d'hypothèses pour représenter le cycle réel. On va supposer que le 1^{er} temps est réalisé à pression constante (étape AB), ce qui n'est pas tout à fait vrai à cause de la viscosité du gaz qui crée une légère dépression. Dans le 2^e temps, on va supposer que la compression est adiabatique (vrai car rapide) et réversible (étape BC). Puis la combustion se fait à volume constant (étape CD). Dans la réalité l'étincelle a lieu avant d'atteindre le volume minimal pour tenir compte de la durée d'étincelle et de combustion. Le 3^e temps est rapide donc adiabatique et on le considèrera réversible (étape DE). Le 4^e temps sera décomposé en deux étapes : une évacuation à volume constant pour équilibrer les pressions (étape EB) puis un échappement à pression constante (étape BA), ce qui n'est pas tout à fait vrai car la

soupape d'échappement s'ouvre avant que le piston n'arrive au point bas pour une bonne évacuation des gaz.

Afin de raisonner sur un système fermé et d'éviter les étapes d'admission et de refoulement, on suppose que le retour EA passe par B et que les étapes AB et BA se compensent du point de vue énergétique.

On obtient :



Le rendement théorique (sous les hypothèses précédentes) s'écrit : $\eta = -\frac{W}{Q_{CD}} = 1 + \frac{Q_{EB}}{Q_{CD}}$

On pourrait montrer que $\eta = 1 - \left(\frac{V_{min}}{V_{max}}\right)^{\gamma-1}$

Si on prend $V_{max} = 9 V_{min}$ et $\gamma = 1,4$ (gaz parfait diatomique), on obtient $\eta = 0,58$

Le moteur à essence est une machine ditherme fonctionnant en régime moteur ne faisant pas intervenir de changements d'états. On va maintenant s'intéresser à une machine ditherme fonctionnant en régime récepteur et qui en plus fait intervenir des changements d'état. Nous allons également utiliser un outil permettant de trouver facilement son efficacité.

b) Réfrigérateur

(voir principe du réfrigérateur, voir diagramme des frigoristes (P, h))

- isobares : droites horizontales
- isenthalpiques : droites verticales
- isotitres : x constant
- isothermes
- isentropiques

Échanges d'énergie : étapes AB et DA

AB : compresseur : w

DA : évaporateur : q_r

$$e = \frac{q_f}{w} = 2,5, e_c = \frac{T_f}{T_c - T_f} = 7,5 \quad (T_f = 263 \text{ K et } T_c = 298 \text{ K})$$

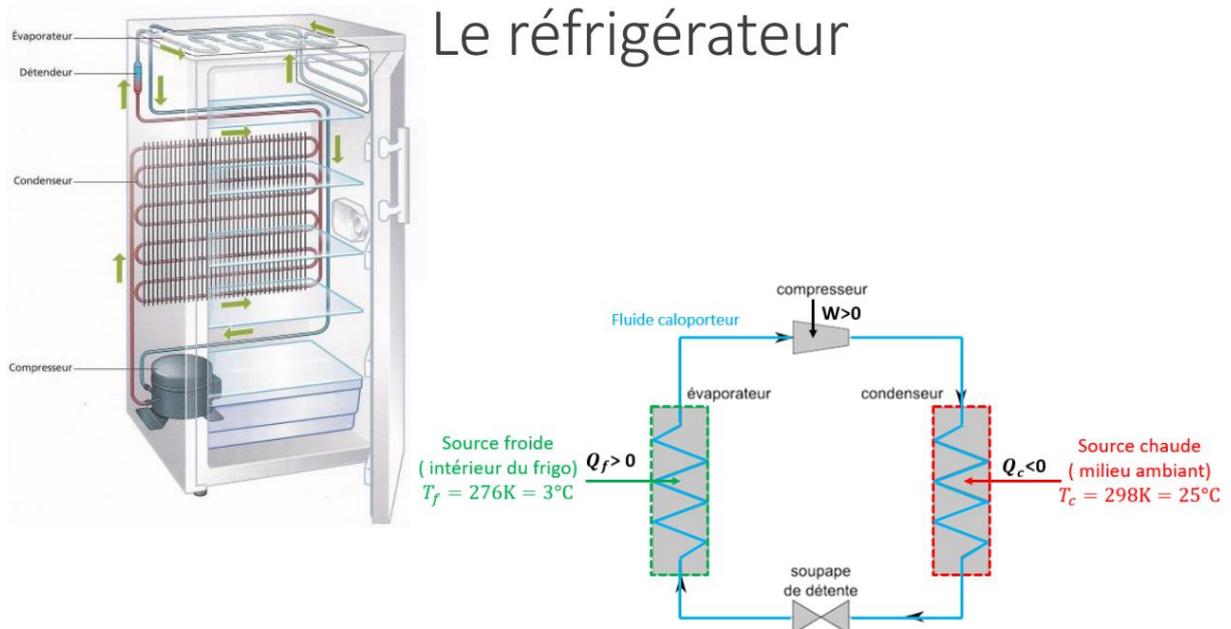
En réalité le cycle n'est pas réversible. En fait la compression (AB) n'est pas réversible (donc n'est pas isentropique)

c) Pompe à chaleur (À COMPLÉTER)

3) Utilisation des diagrammes enthalpiques

Les transformations « classiques » que vous connaissez (compression/détente...) ne sont pas des transformations que l'on retrouve en pratique, dans l'industrie ou dans la vie de tous les jours. On va maintenant s'intéresser au fonctionnement d'une machine frigorifique en s'appuyant sur des diagrammes adaptés, permettant de tracer son cycle thermodynamique.

a) Cycle frigorifique



On suppose que le fluide est un gaz parfait diatomique de coefficient γ

Les différentes transformations sont :

- Compression (A -> B) : isentropique (adiabatique + réversible)
- Condensation (B -> C) : isobare

Le premier principe s'écrit : $\Delta h = q = c_p(T_C - T_B) + \Delta_{liq}h$ ($\Delta_{liq}h$ correspond à la variation d'enthalpie de changement de phase, ici on a une condensation : liquéfaction, ce terme se compense avec le terme de vaporisation).

- Détente (C -> D) : isenthalpique, réversible
- Évaporation (D -> A) : isobare

$$\Delta h = q = c_p(T_A - T_D) + \Delta_{vap}h$$

Les travaux intervenant dans le cycle sont aisément déduits du 1^{er} principe. Les changements de phase induisent d'importants échanges d'énergie.

Pour construire ce cycle, il convient d'utiliser un diagramme adapté.

b) Diagramme des frigoristes

Le diagramme des frigoristes (ou diagramme de Mollier) permet de passer facilement d'une grandeur thermodynamique à une autre.

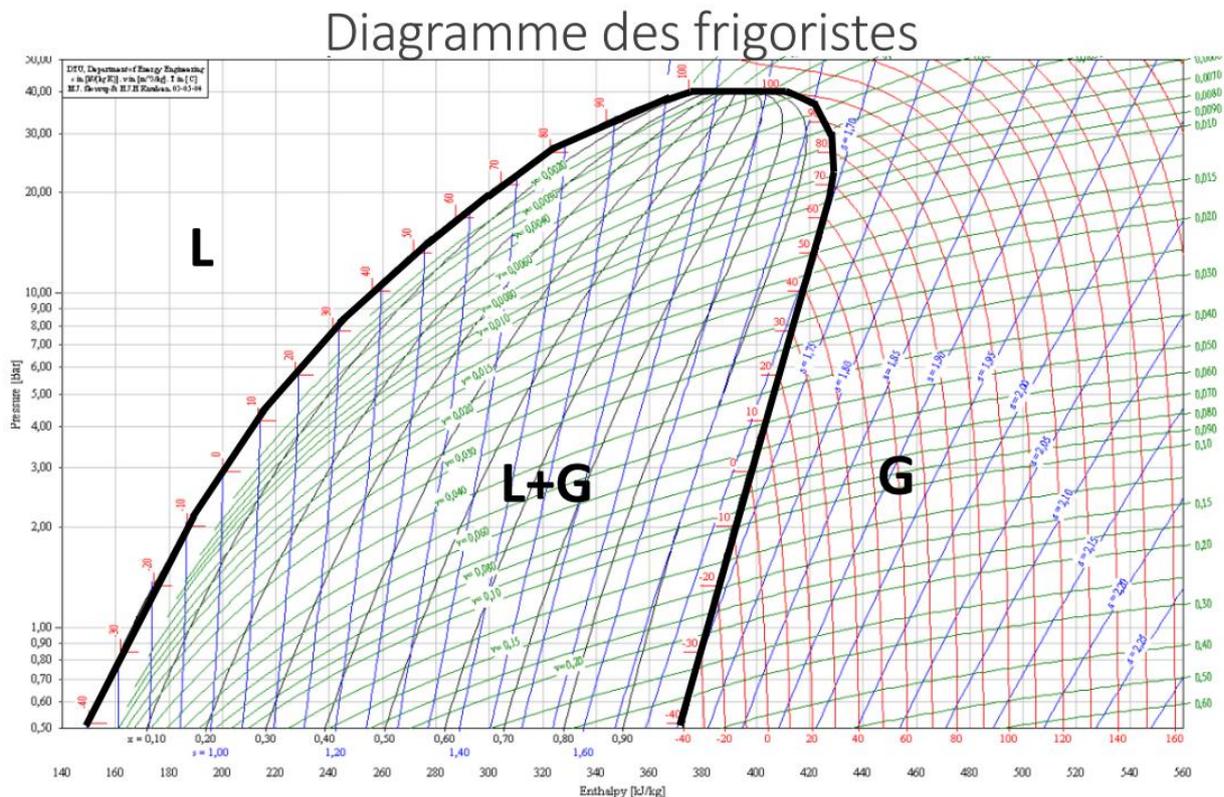


Diagramme des frigoristes

Isobare=ligne grise horizontale

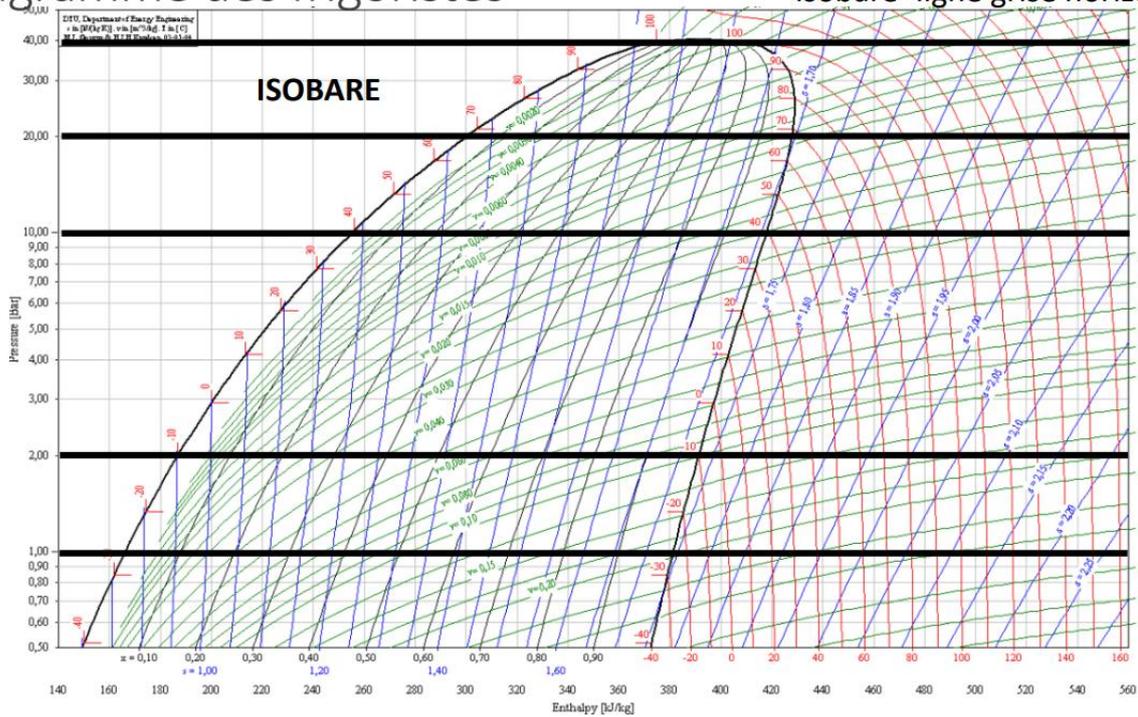


Diagramme des frigoristes

Isenthalpe=ligne grise verticale

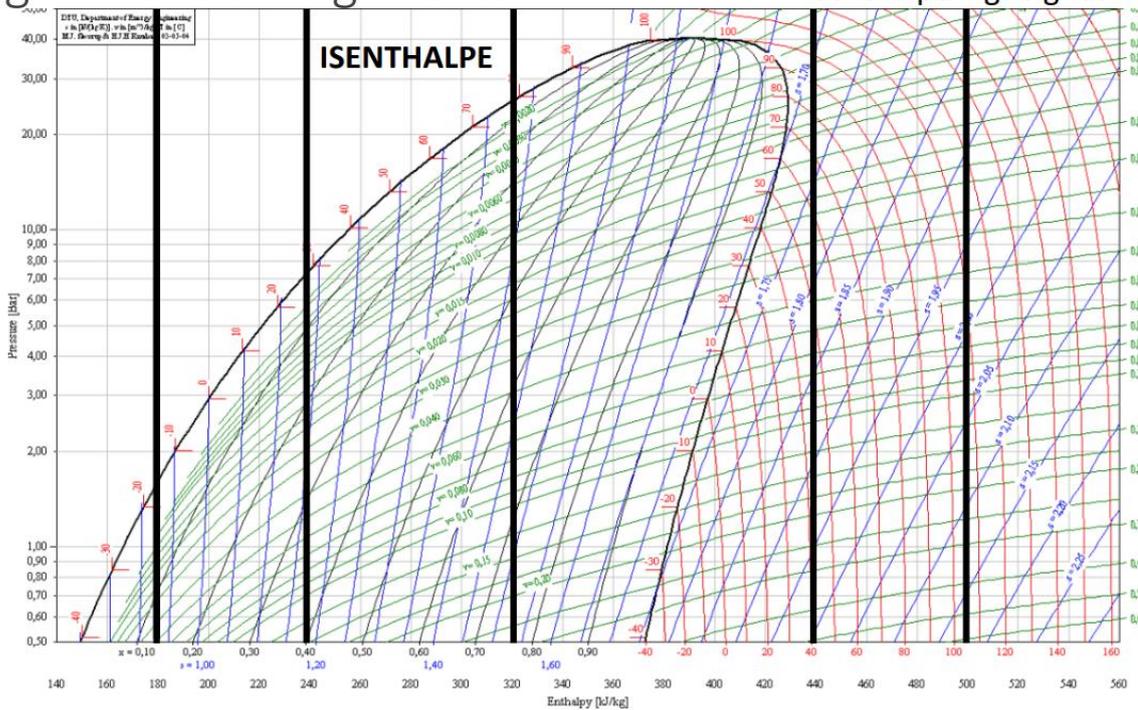


Diagramme des frigoristes

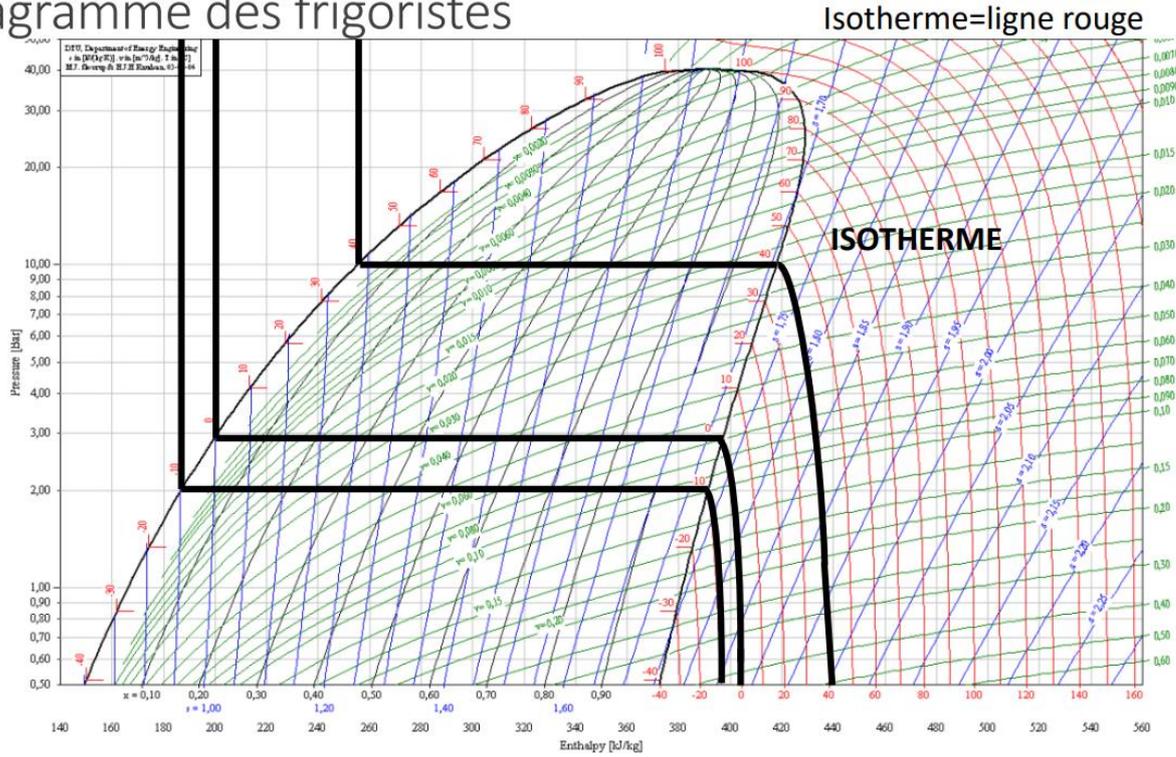
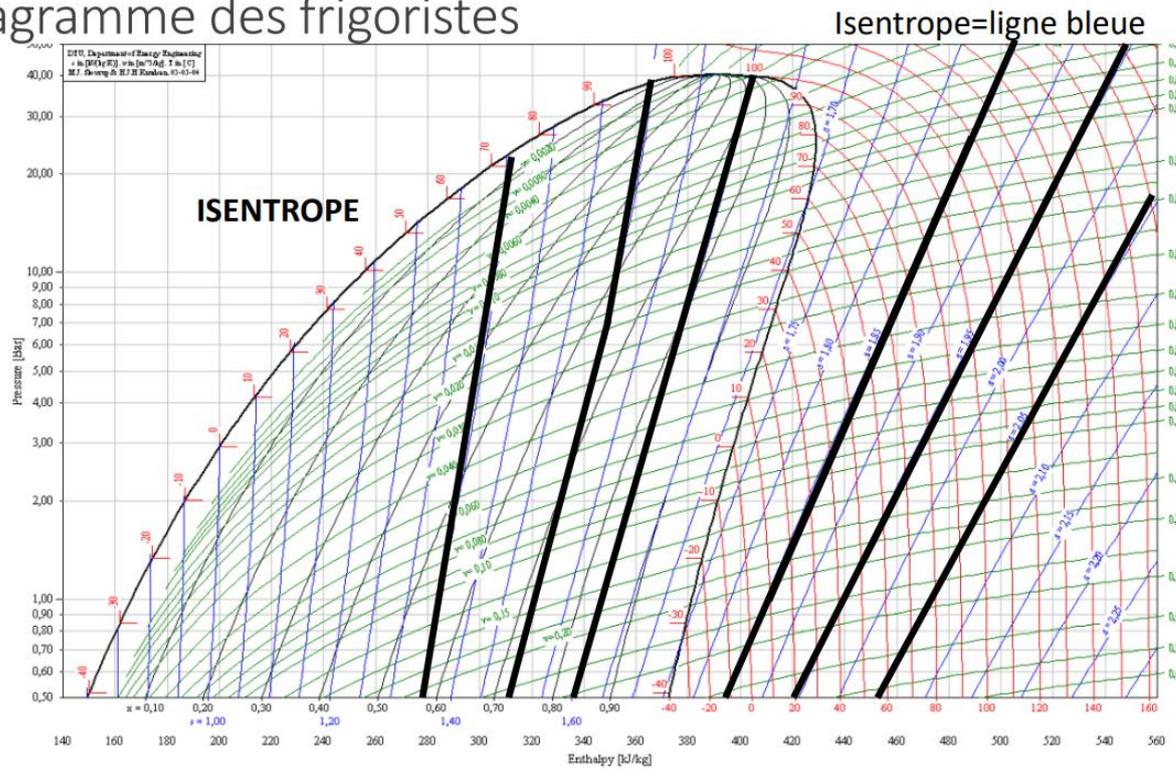


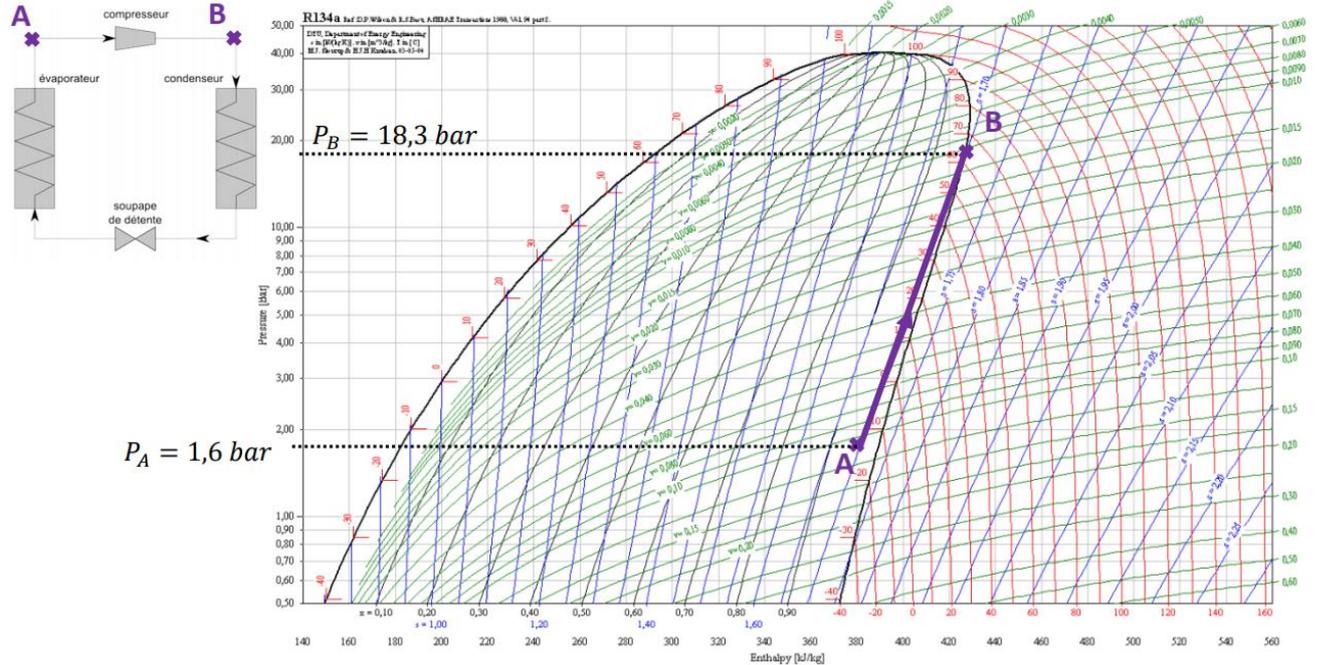
Diagramme des frigoristes



Machine frigorifique :

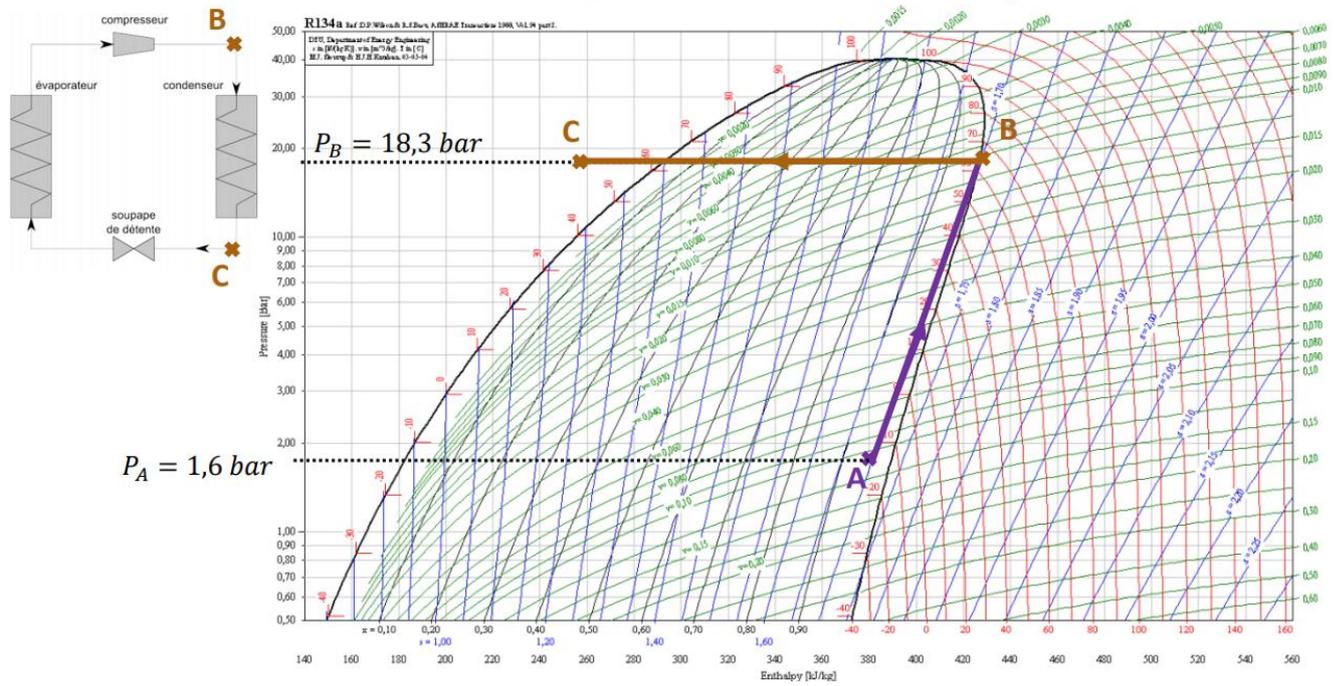
Le réfrigérateur

De A→B: Compression adiabatique réversible: isentropique



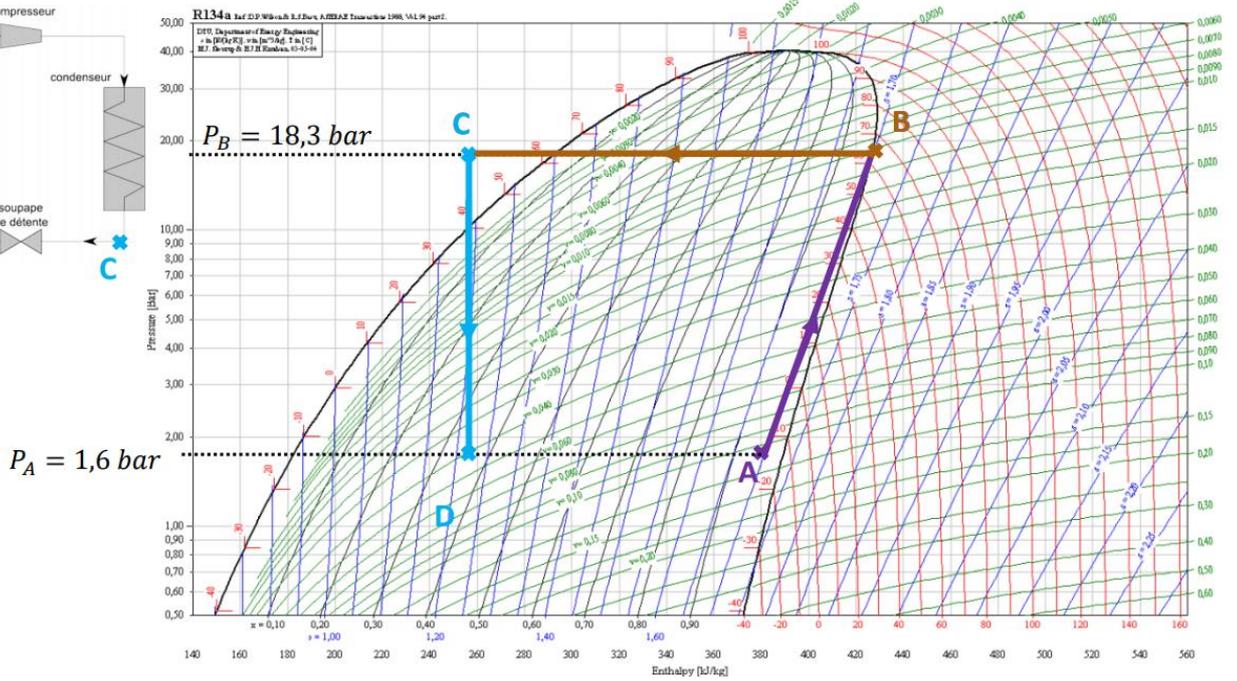
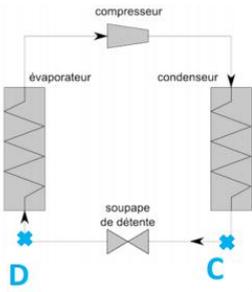
Le réfrigérateur

De B→C: Liquéfaction totale à la pression P_B



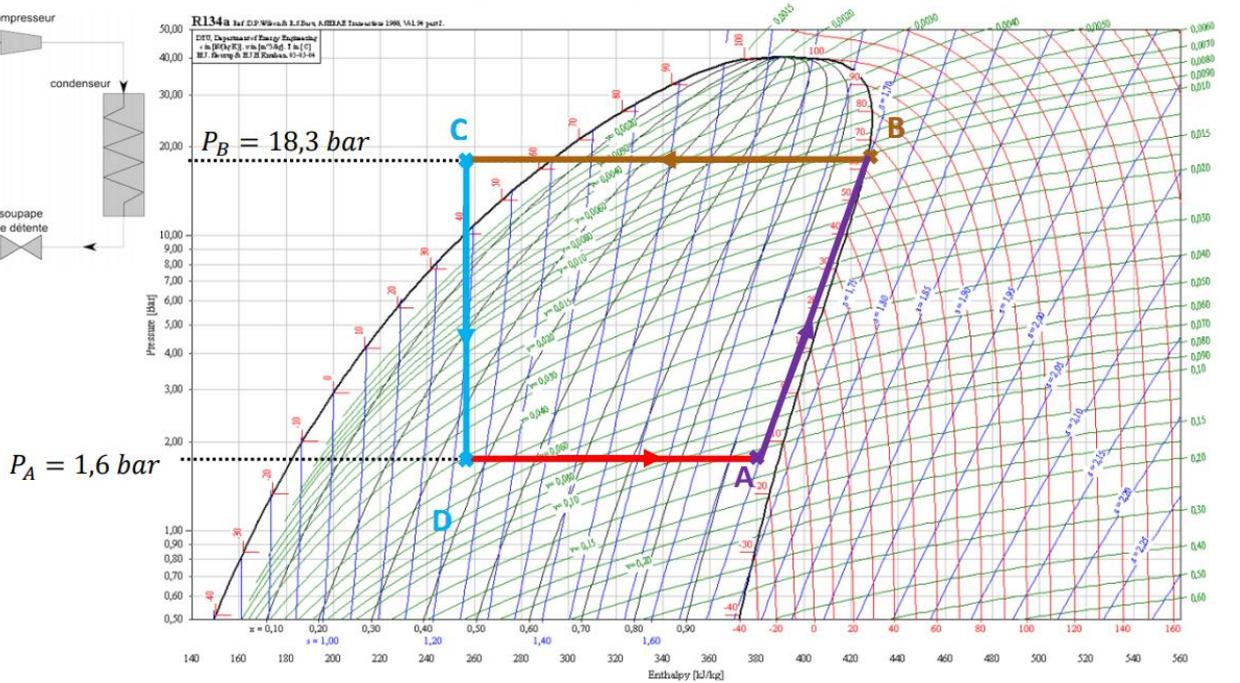
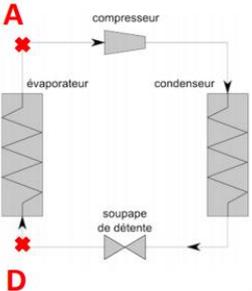
Le réfrigérateur

De C→D: Détente de Joule-Kelvin: isenthalpique



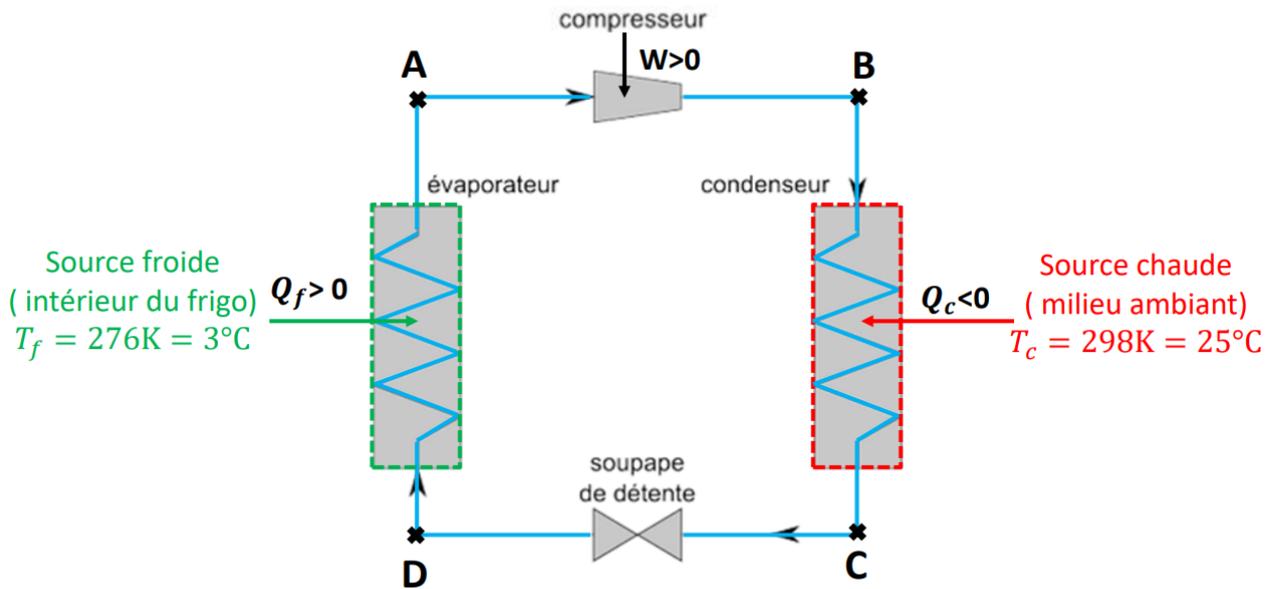
Le réfrigérateur

De D→A: Vaporisation partielle isobare, isotherme



Bilan énergétique du cycle :

Rendement du réfrigérateur



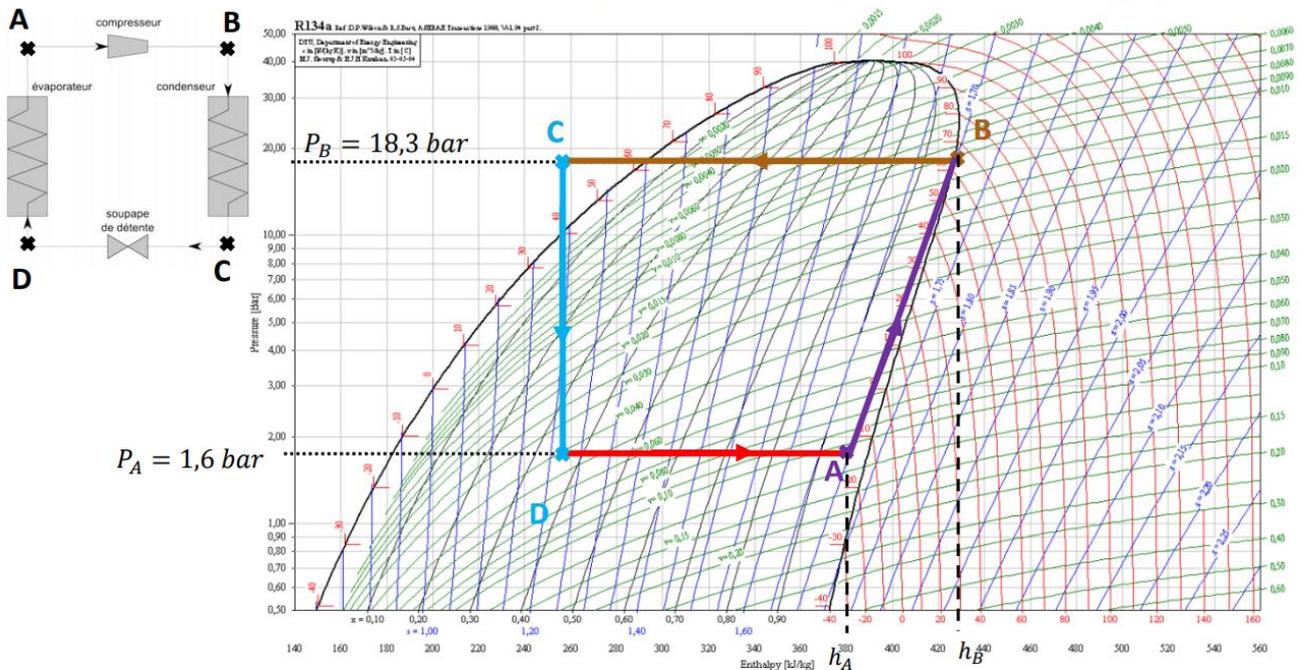
L'efficacité s'écrit : $e = \frac{q_f}{w}$, or $q_f = h_A - h_D$ et $w = q_f + q_c = h_B - h_A$

Sur le diagramme, on lit $w = 50 \text{ kJ.kg}^{-1}$ et $q_f = 125 \text{ kJ.kg}^{-1}$, on en déduit $e = 2,5$

Le rendement de Carnot s'écrit : $e_c = \frac{T_f}{T_c - T_f} = 7,5$, pour $T_f = 263 \text{ K}$ et $T_c = 298 \text{ K}$

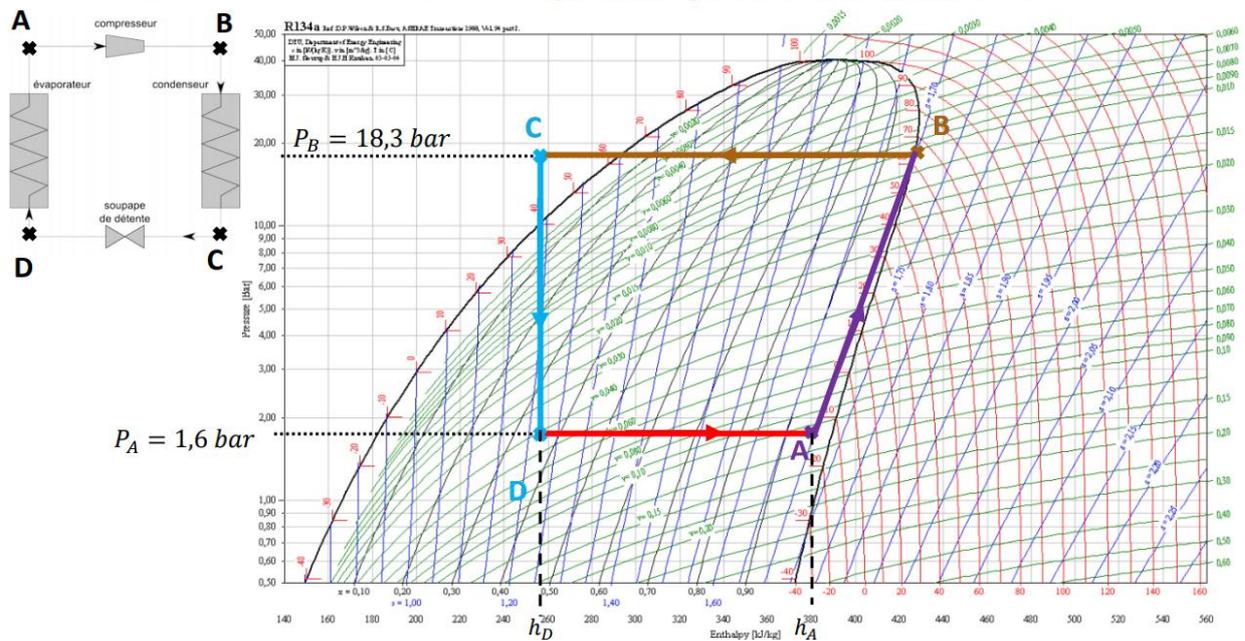
Le réfrigérateur

De A→B: Compression adiabatique réversible: isentropique



Le réfrigérateur

De D→A: Vaporisation partielle isobare, isotherme



En réalité le cycle n'est pas réversible. En fait la compression (AB) n'est pas réversible (donc n'est pas isentropique).

c) L'hélium : un fluide frigorigène (À COMPLÉTER)

L'utilisation du diagramme des frigoristes permet de prendre plusieurs directions en fonction des grandeurs que l'on a et celles que l'on souhaite déterminer. Un autre diagramme beaucoup utilisé est le diagramme entropique, utilisé notamment pour les cycles moteurs.

V Mouvement brownien (voir [1], [5])

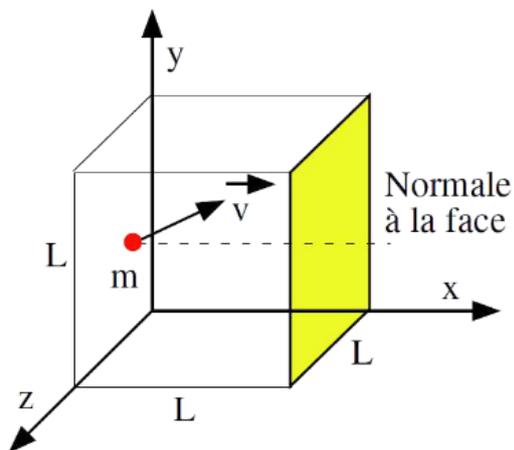
Une petite particule, immergée dans un fluide, a un mouvement erratique, désordonné, associé aux chocs entre la particule et les molécules de fluide environnant. Le mouvement résultant est appelé « mouvement brownien », découvert en 1827 par le botaniste Robert Brown lors de l'observation de grains de pollen de *Clarkia pulchella* au microscope. En 1905, Einstein donne une description quantitative du mouvement brownien. Ce mouvement permet de décrire le comportement thermodynamique des gaz ainsi que le phénomène de diffusion. Il est aussi très utilisé en finances.

1) Agitation thermique

En 1905, Einstein a montré que le mouvement brownien résulte des impulsions transmises à la particule par les molécules du fluide soumises à l'agitation thermique.

a) Rappels et répartition des vitesses

On considère un gaz parfait de N molécules (pas d'interactions autres que les chocs) enfermées dans un cube de côté L dont les parois sont maintenues à la température T.



A chaque collision sur la face jaune, perpendiculaire à l'axe x, la vitesse de la molécule change de v_x à $-v_x$, de sorte que la variation de quantité de mouvement s'écrit : $\Delta p_x = 2mv_x$ (+ pour la paroi, - pour les particules). L'intervalle de temps entre 2 collisions s'écrit : $\Delta t = \frac{2L}{v_x}$, (2 : aller-retour)

On a donc : $\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{m\langle v^2 \rangle}{3L}$ pour une molécule

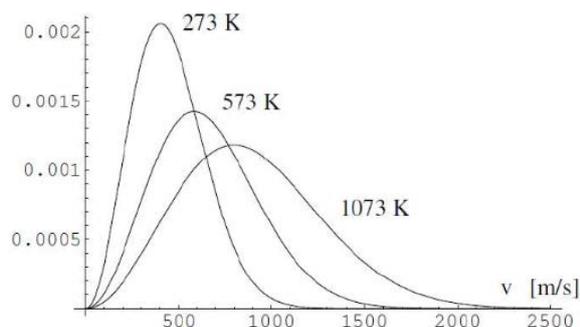
Ainsi, $P = \frac{Nm}{3V} \langle v^2 \rangle$, l'énergie cinétique s'écrit : $E_c = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$

On retrouve la loi des gaz parfaits : $PV = Nk_B T$

Les 3 composantes de la vitesse suivent une distribution de Maxwell :

$P(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} v^2 dv$, $P(v)$ est la densité de probabilité, $P(v)dv$ est la probabilité que la molécule ait une vitesse comprise entre v et v + dv.

La distribution de Maxwell des vitesses varie rapidement avec la température du gaz :



b) Marche aléatoire

- Cas unidimensionnel

On étudie le déplacement d'un marcheur pouvant se mouvoir sur un axe : à chaque pas de temps, il choisit d'aller soit à droite avec une probabilité p , soit à gauche avec une probabilité $1 - p$. Chaque pas est indépendant de la précédente. La longueur d'un pas est a .

On note x la position : $x = na - (M - n)a = (2n - M)a$, M est le nombre de pas, n est le nombre de pas vers la droite.

On a donc $\langle x \rangle = Ma(2p - 1)$ et $\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = 4a^2Mp(1 - p)$

Le marcheur attend un temps τ entre deux sauts. La vitesse de dérive s'écrit :

$$v = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle x \rangle}{t} = \frac{a(2p-1)}{\tau} \text{ car } t = M\tau$$

Afin de caractériser l'étalement de la distribution du marcheur, on introduit la constante de diffusion :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}{2t} = \frac{2a^2p(1-p)}{\tau}, \text{ si } p = 0,5 \text{ alors } D = \frac{a^2}{2\tau}$$

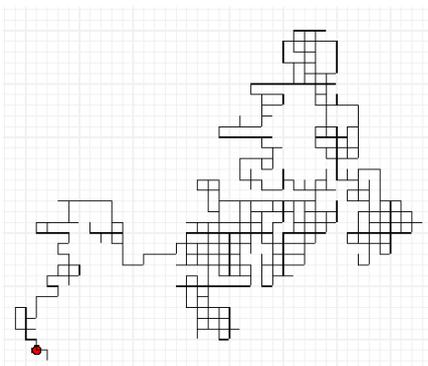
On traite la position comme une variable aléatoire continue. La densité de probabilité de la position

du marcheur au temps t s'écrit : $P(x) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\frac{(x-\langle x \rangle)^2}{4Dt}}$

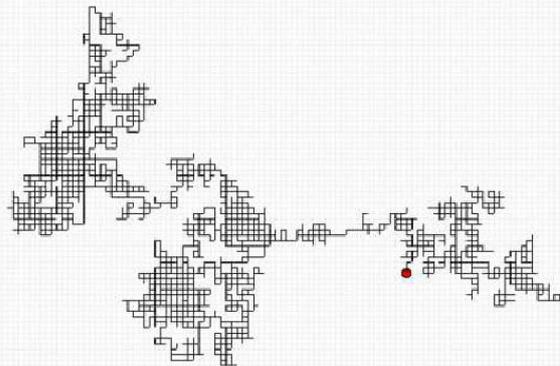
- Cas bidimensionnel

Ex : particule dans un quadrillage. La trajectoire de la particule forme une courbe en 2D, d'autant plus complexe que le nombre de pas augmente.

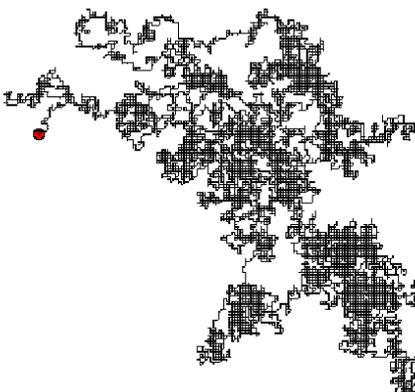
pas de 10 pixels avec 1000 itérations



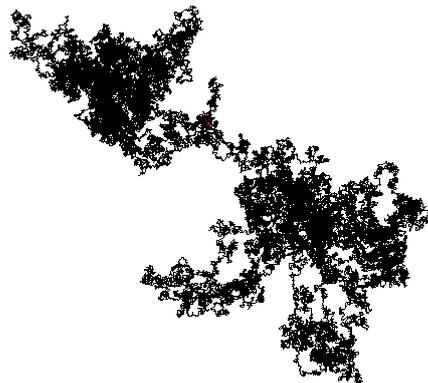
pas de 5 pixels, 5000 itérations



pas de 2 pixels, 25000 itérations



pas de 1 pixel, 200000 itérations



- Cas d-dimensionnel

La distribution de la position s'écrit cette fois : $P(x) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{\frac{d}{2}}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}$ car $\langle x \rangle = 0$ avec $p = 0,5$

$\langle x^2 \rangle = \sum_{i,j} \langle x_i x_j \rangle = \sum_{i=1}^d \langle x_i^2 \rangle + \sum_{i \neq j} \langle x_i x_j \rangle = \sum_{i=1}^d \langle x_i^2 \rangle$ si les x_i sont indépendants

Donc : $\langle x^2 \rangle = 2dDt$, en 3D : $\langle x^2 \rangle = 6Dt$

Typiquement, dans un gaz à température ambiante, une molécule a une vitesse d'environ 500 m.s^{-1} et subit des chocs avec d'autres molécules toutes les 2 ns. On trouve $D = \frac{a^2}{2\tau} = \frac{v^2\tau}{2} = 25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

2) Mouvement brownien et diffusion

a) Équation de Langevin

On va maintenant s'intéresser à ce qui provoque ce mouvement erratique. Dans un gaz les molécules subissent des chocs entre elles. Mais, dans le mouvement brownien, la particule est isolée au sein du fluide et ce ne sont pas les chocs possibles avec les autres particules présentes qui expliquent ce mouvement : les chocs des molécules de solvant sont isotropes en moyenne et ne favorisent pas de direction particulière.

La particule est soumise à une force de frottements visqueux : $\vec{f} = -\frac{m}{\tau} \vec{v} = -6\pi\eta R \vec{v}$

Cependant, pendant que la particule est ralentie, elle subit d'autres chocs. Cette analyse est à la base de la théorie de Paul Langevin. Ce dernier a formalisé le mouvement brownien en introduisant la force de frottements visqueux et une force aléatoire (dite force de Langevin) traduisant l'effet du fluide sur la particule.

Le principe fondamental de la dynamique s'écrit : $m \frac{d\vec{v}}{dt} = -6\pi\eta R \vec{v} + \vec{F}_L(t)$ en l'absence de forces extérieures.

La force de Langevin est telle que $\langle \vec{F}_L(t) \rangle = \vec{0}$ et $\langle F_{L,i}(t) F_{L,j}(t') \rangle = \Gamma \delta_{ij} \delta(t - t')$

La solution de cette équation est : $\vec{v}(t) = \vec{v}_0 e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{1}{m} \int_0^t e^{-\frac{t-t'}{\tau}} \vec{F}_L(t') dt'$, \vec{v}_0 est la vitesse initiale de la particule.

On en déduit : $\langle \vec{v}(t) \rangle = \vec{v}_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$

$$\langle v^2(t) \rangle = v_0^2 e^{-\frac{2t}{\tau}} + \frac{1}{m^2} \int_0^t \int_0^t \langle e^{-\frac{t-u}{\tau}} e^{-\frac{t-v}{\tau}} \vec{F}_L(u) \vec{F}_L(v) \rangle dudv = v_0^2 e^{-\frac{2t}{\tau}} + \frac{\Gamma\tau}{2m^2} (1 - e^{-\frac{2t}{\tau}})$$

La variance vaut : $\sigma_v(t) = \langle v^2(t) \rangle - \langle \vec{v}(t) \rangle^2 = \frac{\Gamma\tau}{2m^2} (1 - e^{-\frac{2t}{\tau}})$

Autrement, on peut définir la fonction de corrélation des vitesses :

$$C_{\vec{v},\vec{v}}(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} v(\omega) v(-\omega) d\omega, \text{ sachant que } \vec{v}(\omega) = \frac{\vec{F}_L(\omega)}{m(\frac{1}{\tau} + i\omega)}$$

On trouverait alors (et avec le théorème des résidus) : $C_{\vec{v},\vec{v}}(t) = \frac{\Gamma\tau}{2m^2} e^{-\frac{t}{\tau}}$

$$\text{Or, } \langle v^2(t) \rangle = C_{\vec{v} \cdot \vec{v}}(0) = \frac{\Gamma \tau}{2m^2} = \frac{3k_B T}{m}, \text{ soit } \Gamma = \frac{6mk_B T}{\tau}$$

On s'intéresse maintenant au déplacement de la particule.

$$\vec{r}(t+t') - \vec{r}(t) = \int_0^{t'} \vec{v}(t'+u) du$$

$$\langle (\vec{r}(t+t') - \vec{r}(t))^2 \rangle = \int_0^{t'} \vec{v}(t'+u) du \int_0^{t'} \vec{v}(t'+y) dy$$

$$\langle (\vec{r}(t+t') - \vec{r}(t))^2 \rangle = \int_0^{t'} du \int_0^{t'} \frac{dy}{T} \int_0^T \vec{v}(t'+u) \cdot \vec{v}(t'+y) dt' = \int_0^{t'} du \int_0^{t'} dy \langle v^2 \rangle e^{-\frac{|u-y|}{\tau}}$$

$$\text{Donc } \langle (\vec{r}(t+t') - \vec{r}(t))^2 \rangle = \langle v^2 \rangle \int_0^{t'} du \left(\int_0^t dy e^{-\frac{u-y}{\tau}} + \int_u^{t'} dy e^{-\frac{y-u}{\tau}} \right)$$

$$\text{Ainsi, } \langle (\vec{r}(t+t') - \vec{r}(t))^2 \rangle = 2\tau \langle v^2 \rangle (t - \tau(1 - e^{-\frac{t}{\tau}})) \approx 2\tau t \frac{3k_B T}{m} = 6t \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

$$\text{On en déduit le coefficient de diffusion : } D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

Cette loi de mouvement brownien est relative à une seule particule se déplaçant dans un solvant. Le coefficient de diffusion ainsi défini est appelé coefficient de diffusion individuel. Il sera bien sûr affecté par la présence d'autres particules avec lesquelles la particule analysée entrera en interaction.

La diffusion de particules en suspension est totalement différente de la diffusion des particules en phase gazeuse. En effet, la diffusion en phase gazeuse est liée aux chocs entre les particules supposées non ponctuelles. Elle dépend donc de la concentration en particules. Dans un gaz, on a :

$$D = \frac{vl}{3} = \frac{2(k_B T)^{\frac{3}{2}}}{3\pi^2 d^2 \sqrt{mP}}, \quad l \text{ est libre parcours moyen, } v \text{ est la vitesse moyenne, } d \text{ est le diamètre des particules (assimilées à des sphères dures), } P \text{ est la pression.}$$

b) Diffusion et gravité

$$\text{Rappel : loi de Fick : } \vec{j} = -D_{coll} \overrightarrow{\text{grad}}(c(\vec{r}, t))$$

L'agitation thermique va s'opposer à des gradients de concentrations en particules.

$$\text{L'équation de diffusion s'écrit : } \frac{\partial c}{\partial t} = D_{coll} \Delta c$$

Dans un système dilué où les interactions entre particules sont négligeables, alors $D_{coll} = D_{ind}$

En l'absence d'interaction, le potentiel chimique s'écrit : $\mu = \mu^0 + k_B T \ln(c/c^0)$

S'il y a un gradient de concentration, alors il y a une force associée, qui va mettre les particules en mouvement avec une vitesse $\vec{v}_D = -\frac{\overrightarrow{\text{grad}}(\mu)}{f}$, avec f un coefficient de friction qui peut être pris égal à $6\pi\eta R$ si le système est suffisamment dilué pour négliger les interactions hydrodynamiques entre les particules.

$$\text{La densité de flux s'écrit : } \vec{j} = c\vec{v}_D = -c \frac{\overrightarrow{\text{grad}}(\mu)}{6\pi\eta R}, \text{ donc } D_{coll} = c \frac{\partial \mu}{\partial c} \frac{\overrightarrow{\text{grad}}(\mu)}{6\pi\eta R}$$

Donc en l'absence d'interactions thermodynamiques et hydrodynamiques, on retrouve bien le coefficient de diffusion individuel. En réalité, il faut tenir compte d'un potentiel chimique mutuel, car si les particules se déplacent le solvant doit se déplacer en sens inverse.

La gravité tend à ce que la concentration en particules soit inhomogène. Si les particules sont plus denses que le solvant, elles vont sédimenter. Sous l'effet de la friction, une vitesse limite est très rapidement atteinte : $\vec{v}_g = \frac{\Delta\rho V \vec{g}}{f}$, $\Delta\rho$ est la différence de densité entre les particules de volume V et le solvant et tient compte de la poussée d'Archimède. La densité de flux liée à la gravitation s'écrit :

$\vec{J}_g = c\vec{v}_g$. A l'équilibre (qui peut être long à atteindre), le régime stationnaire est caractérisé par un flux total nul, et donc : $\Delta\rho V \vec{g} = \frac{\partial\mu}{\partial c} \vec{grad}(c)$

En régime dilué, cette équation devient : $-\Delta\rho V g = k_B T \frac{d(\ln(c))}{dz}$

On introduit une longueur ξ , équilibre entre énergie gravitationnelle et énergie thermique : $\Delta\rho V g \xi = k_B T$

Si cette longueur ξ est petite devant la taille des particules et si les particules sont plus denses que le solvant, on observe alors un sédiment au fond du récipient surmonté de solvant pur au-dessus. Sinon, on observe une variation continue de la concentration le long du tube avec éventuellement un sédiment au fond si la concentration initiale est élevée. Le rapport $\frac{\xi}{R}$ varie comme $\frac{1}{R^4}$.

Le mouvement brownien est la description mathématique du mouvement aléatoire d'une « grosse » particule dans un fluide, soumise à aucune autre interaction que des chocs avec les « petites » molécules du fluide environnant. Il permet de décrire le comportement thermodynamique des gaz, la diffusion, est utilisé dans la finance..., mais il possède des applications telles que la micromanipulation des molécules d'ADN.

VI Thermodynamique et cryogénie (voir [1], [6] à [10])

Les développements en cryogénie ont été longtemps motivés par les besoins expérimentaux de la recherche fondamentale : diminuer la température pour réduire l'agitation des atomes et molécules et avoir accès à des phénomènes raffinés, en particulier permettre au caractère quantique de la matière de s'exprimer pleinement. La cryogénie est l'étude et la production des basses températures dans le but de comprendre les phénomènes physiques qui s'y manifestent. La limite de $-153,15$ °C représente la limite à partir de laquelle les gaz de l'air se liquéfient. La cryogénie possède de très nombreuses applications notamment dans les secteurs alimentaire, médical, industriel, physique (supraconductivité...) et de l'élevage. Nous allons d'abord nous intéresser au transport du GNL (gaz naturel liquéfié).

1) Liquéfaction des gaz

a) Pré-traitement du gaz

Lorsque le gaz naturel utilisé est « brut », il peut contenir, en proportions très variables, des impuretés comme le dioxyde de carbone, le sulfure d'hydrogène et le diazote, ainsi que des coproduits comme

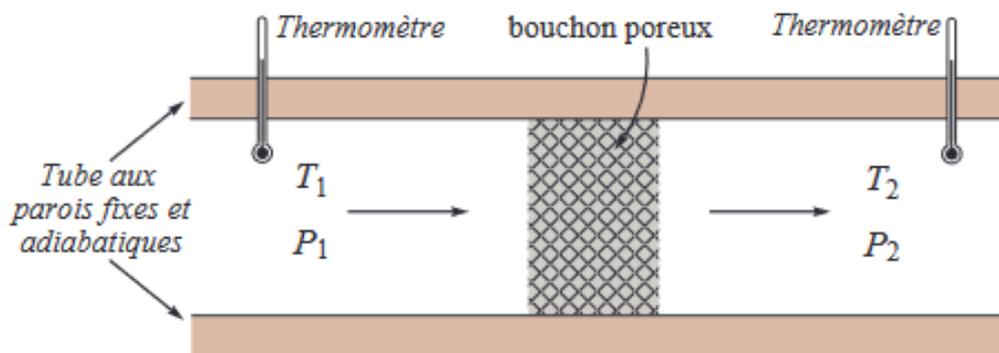
le butane, le propane et l'hélium. La composition du gaz naturel dépend fortement du gisement d'où il provient. Tous ces composants vont être extraits préalablement au processus de liquéfaction ou au cours de celui-ci. Le pré-traitement (avant liquéfaction) du gaz brut consiste essentiellement en une étape de traitement des gaz naturels par les amines, qui extrait le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone. Le dioxyde de carbone, qui endommagerait les unités de liquéfaction en s'y solidifiant si on ne le séparait pas du gaz brut, est généralement considéré comme un déchet. En revanche, le sulfure d'hydrogène peut être utilisé pour la production commerciale de soufre. Ensuite, le gaz est déshumidifié, puis traverse un filtre à charbon actif dont la principale fonction est de capturer les traces de mercure présentes dans le gaz.

b) Détente de Joule-Thomson

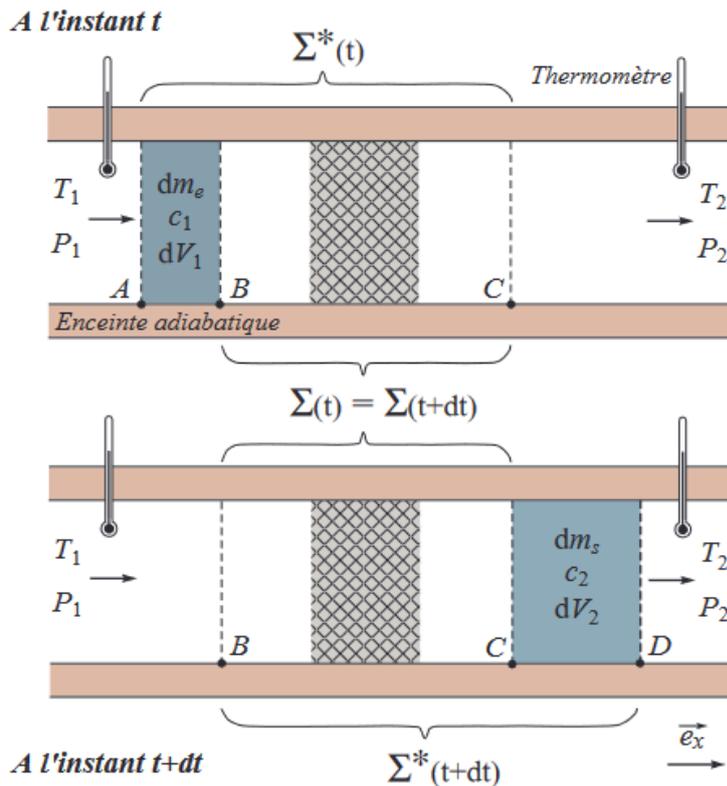
Dans les procédés en cycle ouvert, le gaz naturel à liquéfier passe lui-même à travers les compresseurs, il est utilisé comme fluide frigorigène. La façon la plus simple de liquéfier un gaz est l'effet Joule-Thomson, qui consiste simplement à comprimer le gaz, le refroidir avec un échangeur de chaleur, puis le détendre à travers une valve, la chute de température lors de la détente suffisant à le liquéfier partiellement (le reste étant recyclé).

La détente de Joule-Thomson est une détente laminaire stationnaire et lente réalisée en faisant passer un flux de gaz au travers d'un tampon dans une canalisation calorifugée et horizontale, la pression régnant à gauche et à droite du tampon étant différente. Cette détente est isenthalpique.

L'écoulement est suffisamment lent pour que l'on puisse considérer les pressions et les températures (à gauche et à droite) comme uniformes.



En régime stationnaire, les grandeurs physiques caractérisant le système sont indépendantes du temps.



Pour faire un bilan énergétique, il faut appliquer le 1^{er} principe, problème : il ne s'applique que sur des systèmes fermés, ce qui n'est pas le cas de Σ . On définit alors le système Σ^* , constitué de Σ et de la masse dm_e à l'instant t et de Σ et de la masse dm_s à l'instant $t + dt$. Σ^* est un système fermé donc $dm_e = dm_s = dm$

D'après le premier principe : $U_{\Sigma^*} = W + Q = W$ (transformation adiabatique)

$$W = W_g + W_d = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

Or, $H = U + PV$ donc $H_1 = H_2$ (isenthalpique)

$$P_2 < P_1, H(T_1, P_1) = H(T_2, P_2)$$

Pour un gaz parfait, $PV = nRT$ et U ne dépend que de T donc la détente de Joule-Thomson est une détente isotherme.

Pour un gaz réel, on observe une légère variation de température. On considère un gaz de Van der Waals : $\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$, a caractérise l'interaction entre les molécules, b est le covolume (le volume disponible est le volume total V moins le volume occupé par les molécules), a et b sont constants

Le 2^e terme de pression traduit les interactions attractives, l'énergie potentielle associée est donc négative : $E_{int} = -\frac{an^2}{V}$

$$\text{Ainsi, } U_{VdW} = C_V T - \frac{an^2}{V}$$

$$\text{Donc } H_{VdW} = C_V T - \frac{2an^2}{V} + \frac{nRTV}{V-nb}$$

Que vaut la variation de température ? Difficile de la calculer...

On va se contenter de vérifier que pour le GNL, que l'on considèrera constitué uniquement de méthane, il y a bien un refroidissement.

$$dH = TdS + VdP \text{ donc } \frac{\partial H}{\partial P} = V + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

Or, $dG = -SdT + VdP$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T, \text{ ainsi : } \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right) = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

L'expérience de Joule-Thomson consiste à mesurer le changement de température associé à un changement de pression pour un processus isenthalpique. On définit alors le coefficient de Joule-

$$\text{Thomson : } \mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V}{C_P}$$

Ce coefficient peut-être positif, négatif ou nul (gaz parfait). S'il est positif, il y a refroidissement et s'il est négatif, il y a réchauffement.

$P = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}$, on dérive par rapport à T à pression constante et on obtient :

$$0 = \frac{nR}{V-nb} - \frac{nRT}{(V-nb)^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{2an^2}{V^3} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

On en déduit :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_P} \left[T \frac{\frac{nR}{V-nb}}{\frac{nRT}{(V-nb)^2} - \frac{2an^2}{V^3}} - V \right] = \frac{n}{C_P} \left[\frac{\frac{2a}{V_m^2} - \frac{RTb}{(V_m-b)^2}}{\frac{RT}{(V_m-b)^2} - \frac{2a}{V_m^3}} \right] \quad (V_m \text{ le volume molaire})$$

Si on néglige b devant V_m , on obtient :

$$\frac{RT}{(V_m-b)^2} - \frac{2a}{V_m^3} = \frac{p}{V_m-b} + \frac{a}{V_m^2(V_m-b)} - \frac{2a}{V_m^3} \approx \frac{1}{V_m} \left(p - \frac{a}{V_m^2} \right)$$

En pratique, a/V_m^2 est négligeable devant P, de sorte que le dénominateur soit positif.

Le signe de μ_{JT} est donc donné par le numérateur. Il existe une température dite d'inversion, définie par :

$$\frac{2a}{V_m^2} = \frac{RT_i b}{(V_m-b)^2} \Rightarrow T_i = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{V_m} \right)^2$$

Si $T < T_i$, le coefficient est positif donc le gaz se refroidit lors de la détente. Si $T > T_i$, le gaz s'échauffe.

Pour le méthane, $a = 0,2283 \text{ J.m}^3.\text{mol}^{-2}$, $b = 4,278.10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ et $V_m = 22,4.10^{-3} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$

On obtient $T_i = 1279 \text{ K}$

On a donc bien un refroidissement du gaz.

Par ailleurs on peut montrer que $\mu_{JT} \simeq \frac{1}{c_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)$, pour le méthane : $\mu_{JT} > 0$

Pour les besoins de la recherche fondamentale, on peut avoir besoin de refroidir des gaz à des températures extrêmement basses. Pour cela, on peut utiliser le refroidissement laser.

2) Refroidissement laser

Le refroidissement d'atomes par laser est une technique qui permet de refroidir un gaz atomique, jusqu'à des températures de l'ordre du mK (refroidissement Doppler), voire de l'ordre du μK ou encore du nK. On s'intéresse au refroidissement Doppler.

a) Principe

La température d'une assemblée d'atomes correspond à l'agitation thermique qui y règne. Elle est liée aux vitesses microscopiques que conservent les atomes, malgré l'immobilité apparente de l'assemblée à l'échelle macroscopique. Selon le modèle des gaz parfaits, une description de la répartition des vitesses des atomes par la statistique de Maxwell-Boltzmann permet d'obtenir : $3k_B T = m v_q^2$, avec v_q la vitesse quadratique des atomes. Atteindre des températures proches du zéro absolu consiste par conséquent à faire tendre vers zéro les vitesses des atomes. Il suffit donc d'exercer sur chaque atome de l'assemblée une force $\vec{f} = -\alpha \vec{v}$, similaire à celle de l'amortissement visqueux par un fluide.

D'après la 2^e loi de Newton, en négligeant le poids, $m \frac{d\vec{v}}{dt} + \alpha \vec{v} = \vec{0}$

Donc, $\vec{v} = \vec{v}_0 e^{-\frac{\alpha t}{m}}$

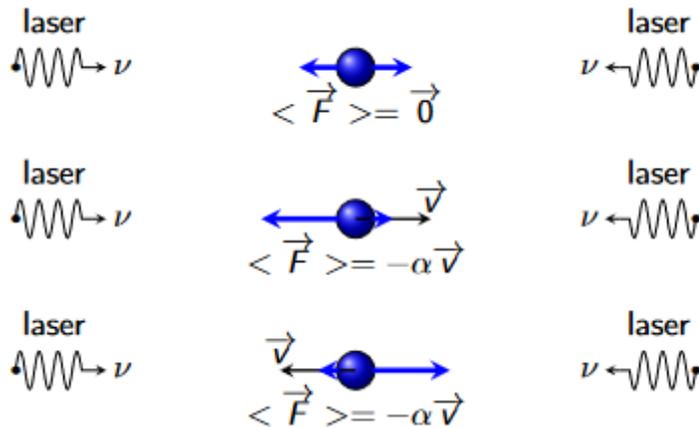
A priori, il n'y a pas de limite à la diminution de la vitesse des atomes, et donc de la température. En réalité, il existe un autre terme constant dans la relation régissant l'évolution de la vitesse quadratique, qui entraîne l'existence d'un seuil des températures accessibles.

On considère un atome au repos présentant une raie d'absorption de fréquence $\nu_0 = \frac{E_2 - E_1}{h}$. On lui envoie un faisceau laser de fréquence ν , chaque photon transporte une impulsion $\hbar \vec{k}$. Si $\nu = \nu_0$, la probabilité d'absorption est maximale et l'atome acquiert la vitesse de recul : $\vec{V}_r = \frac{\hbar \vec{k}}{m}$. Le photon absorbé est ensuite réémis (émission spontanée) dans une direction aléatoire et le processus recommence. Par exemple, pour le rubidium (couramment utilisé lors de la manipulation d'atomes froids), $m = 1,45 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$ et $\lambda = 780 \text{ nm}$, $V_r = \frac{h\nu}{mc} = 6 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.

Or à température ambiante, l'agitation thermique confère aux molécules d'un gaz une vitesse de l'ordre de $300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. L'action d'une absorption perturbe donc peu le mouvement d'un atome. Seule l'utilisation de lumière laser résonante permet de cumuler l'effet d'un cycle de fluorescence (absorption/émission spontanée) et d'utiliser efficacement ce phénomène pour agir sur un atome.

b) Effet Doppler

L'objectif est de freiner les atomes, quelle que soit leur vitesse. On utilise des lasers de fréquence ν_L inférieure à ν_0 . On envoie 2 faisceaux lasers sur un atome, de sorte que s'il est immobile, il le reste :



Si l'atome se rapproche d'un laser il absorbe préférentiellement un photon du laser vers lequel il se rapproche de sorte qu'il est toujours freiné.

Imaginons que l'atome se déplace vers la droite. Le laser de droite lui apparaîtra comme ayant une pulsation $\omega = \omega_L + kv$, par conséquent plus proche de la résonance que ω_L . D'autre part, le laser de gauche semblera avoir une pulsation $\omega = \omega_L - kv$, plus éloignée de la résonance. L'atome va par conséquent absorber bien plus de photons venant de la droite que de la gauche, et sera par conséquent globalement repoussé vers la gauche et freiné.

En utilisant 6 faisceaux lasers dans les 3 directions de l'espace, face à face 2 à 2, l'atome subit la force de frottements introduite plus haut.

L'atome ainsi excité réémet un photon dans une direction aléatoire au bout d'un temps de vie Γ . Cette direction étant aléatoire, on considère qu'au bout d'un très grand nombre d'absorptions/émissions la vitesse moyenne de l'atome est nulle, mais elle est non nulle dans l'absolu. La température d'équilibre atteinte dépend du nombre de cycles d'absorption/émission effectués par unité de temps, exprimé ainsi : $k_B T_{min} = \frac{\hbar \Gamma}{2}$. Pour l'hélium on trouve $T_{min} \approx 40 \mu\text{K}$ et pour le rubidium on trouve $T_{min} \approx 180 \mu\text{K}$.

c) Applications

- horloges atomiques
- condensat de Bose-Einstein (refroidissement par évaporation, piégeage du gaz)
- supraconductivité

...