

RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE

1 Système, état, équilibre, transformation...

Il s'agit en fait plus de thermostatique que de thermodynamique. On ne s'intéressera généralement qu'aux états initial et final, supposés être des états d'équilibre. Les états intermédiaires seront le plus souvent hors-équilibre et il faudrait faire intervenir le temps dans les équations pour les connaître. Ce n'est possible, à partir des notions présentées ici, que pour les transformations quasi-statiques.

Système isolé. Pas d'échange de travail, de chaleur ou de matière avec l'extérieur.

Système fermé. Pas d'échange de matière avec l'extérieur.

État. L'état d'un système thermodynamique est caractérisé par des grandeurs (ou variables) macroscopiques : pression P , volume V , température T , énergie interne U , entropie S , composition, etc. Ces grandeurs sont généralement reliées par une équation d'état.

Équilibre entre deux systèmes. Deux systèmes sont en équilibre entre eux s'ils n'échangent pas de matière ou d'énergie et si, lorsque les contraintes extérieures ne changent pas, leurs variables d'état sont définies et constantes (aux fluctuations statistiques près, négligeables pour un système macroscopique) en tout point des systèmes.

Équilibre interne d'un système. Un système est en équilibre interne si, lorsqu'on le découpe en sous-systèmes macroscopiques quelconques, ces sous-systèmes sont en équilibre les uns avec les autres. Les grandeurs intensives vont alors tendre à être égales en tout point : le système est donc homogène, sauf si des interactions à distance (p. ex. le poids) provoquent des gradients de pression, de concentration, etc. Si on modifie les contraintes extérieures auxquelles est soumis un système, il est perturbé et ses grandeurs intensives sont mal définies (elles varient rapidement selon l'endroit et l'instant). Il atteint un nouvel état d'équilibre en un temps caractéristique appelé *temps de relaxation*.

Grandeur extensive. $x_{A+B} = x_A + x_B$, où A et B sont deux sous-systèmes. Exemples : la masse, le nombre de particules N , le volume, l'énergie interne¹, l'entropie, l'enthalpie H , l'énergie libre F , l'enthalpie libre G , etc. On parle aussi de grandeur *additive*.

Grandeur intensive. Si les contraintes le permettent², on tend vers un équilibre où $X_A = X_B \equiv X_{A+B}$. Exemples : température, pression, potentiel chimique μ , masse volumique ρ , concentration C , etc.

Transformation isotherme. $T = \text{cte}$ pendant toute la transformation.

Transformation isochore. $V = \text{cte}$ pendant toute la transformation.

Transformation isobare. $P = \text{cte}$ pendant toute la transformation.

Transformation adiabatique. $\delta Q = 0$ (pas d'échange de chaleur) pendant toute la transformation. Il faut pour cela que les parois du système soient parfaitement calorifugées (à l'inverse, des parois diatherm(an)es permettent de bons échanges de chaleur et, à terme, l'équilibre thermique) ou que la transformation soit suffisamment rapide pour que l'échange n'ait pas eu le temps de se produire.

Transformation quasi-statique. La transformation est quasi-statique si, à tout instant, on peut considérer que le système est dans un état d'équilibre interne. La transformation doit être lente par rapport au temps de relaxation du système.

Transformation réversible. La transformation inverse est possible en repassant par les mêmes états macroscopiques. Il faut que le système et l'extérieur soient, à tout instant, l'un et l'autre en équilibre interne et qu'ils soient en équilibre l'un avec l'autre. C'est donc un cas particulier de transformation quasi-statique.

Transformation irréversible. C'est l'inverse ! Il suffit donc qu'une seule étape soit irréversible pour que la transformation le soit. En particulier, toute transformation non quasi-statique est irréversible.

1. Il faut néanmoins que le couplage entre les sous-systèmes soit faible (interactions à longue portée (p. ex. gravitation) négligeables) et que les effets des phénomènes de surface (p. ex. tension superficielle) sur l'énergie et l'entropie soient négligeables.

2. P. ex., si A et B sont séparés par une paroi adiabatique, on n'a pas nécessairement $T_A = T_B$. De même, dans le phénomène d'osmose, les concentrations de soluté peuvent être différentes de part et d'autre de la membrane semi-perméable.

2 Premier principe. Énergie interne

Lors d'une transformation infinitésimale, l'énergie interne d'un système varie de

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

où δW et δQ sont les quantités infinitésimales de travail et de chaleur échangées ($\delta > 0 \Leftrightarrow$ reçues par le système). Contrairement à δW et δQ , qui dépendent de la transformation (« du chemin suivi »), dU est une différentielle totale (ou exacte) et ne dépend que de l'état initial et de l'état final (pas des états intermédiaires) : U est donc une fonction d'état. Elle est aussi additive.

Pour une transformation finie d'un état 1 à un état 2, le premier principe s'écrit

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2}.$$

Pour un cycle, l'état 1 et l'état 2 sont identiques, donc $Q_{1 \rightarrow 2} = -W_{1 \rightarrow 2}$.

Travail des forces de pression :

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

où P_{ext} est la « pression » due à l'extérieur (atmosphère + poids du piston + ...).

Si la transformation est quasi-statique, à tout instant la pression intérieure P est bien définie et est en équilibre avec P_{ext} , donc

$$\delta W = -P dV.$$

3 Second principe. Entropie. Température

L'entropie d'un système vaut

$$S = k \ln \Omega,$$

où Ω est le nombre de micro-états accessibles compte-tenu des contraintes (volume, température, etc.) imposées au système et k est la constante de Boltzmann. S est une fonction d'état additive. Elle s'exprime en J.K^{-1} .

S est une mesure du désordre d'un système : S croît quand le désordre augmente.

Pour un système purement mécanique, un seul micro-état est possible, donc l'entropie est nulle. C'est évidemment un cas idéal, mais on pourra souvent négliger l'entropie d'un solide (p. ex. un piston ou un ressort) devant celle d'un gaz.

Pour un système isolé, l'entropie ne peut que croître (il subit alors une transformation irréversible) ou rester constante (il est alors à l'équilibre).

Lors d'une transformation réversible, l'entropie de l'univers (= système + extérieur : c'est donc un système isolé) ne varie pas. Pour une transformation irréversible, elle croît.

Pour un système à l'équilibre, on définit la température thermodynamique T par

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,x} = \frac{1}{T},$$

où S est une fonction de U , V et x , et la dérivation s'effectue en gardant V et x constants.

De même, on définit la pression par

$$P = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,x},$$

et à tout paramètre extensif x , on peut associer la grandeur intensive

$$X = -T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_{U,x' \neq x}.$$

Entre deux états d'équilibre proches, on a donc l'identité thermodynamique

$$dU = T dS - P dV + X dx,$$

d'où encore $T = (\partial U / \partial S)_{V,x}$, $P = -(\partial U / \partial V)_{S,x}$ et $X = (\partial U / \partial x)_{S,V}$.

Pour une transformation quasi-statique, $\delta W = -P dV + X dx$, donc

$$dS_{\text{qs}} = \frac{\delta Q}{T}.$$

Même si la transformation \mathcal{T} de 1 à 2 n'est pas quasi-statique, si l'on peut imaginer une autre transformation \mathcal{T}' quasi-statique menant de 1 à 2, alors

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_{\mathcal{T}'}}{T_{\mathcal{T}'}}$$

car S est une fonction d'état.

Thermostat. C'est un corps dont la capacité calorifique est suffisamment grande pour que sa température ne varie quasiment pas lorsqu'il est mis en contact avec un autre corps. Il subit des transformations quasi-statiques. Pour un thermostat à la température T_0 recevant une quantité de chaleur $Q_{1 \rightarrow 2}$, $S_2 - S_1 = Q_{1 \rightarrow 2}/T_0$.

Soient deux systèmes A et B subissant des transformations quasi-statiques et tels que $A + B$ soit un système isolé (ou, de manière équivalente, A un système et B le reste de l'Univers).

$$dS_{A+B} = dS_A + dS_B = \delta Q_A/T_A + \delta Q_B/T_B = \delta Q_A(1/T_A - 1/T_B),$$

puisque $\delta Q_B = -\delta Q_A$ (A et B ne peuvent échanger de chaleur qu'entre eux). Comme $dS_{A+B} \geq 0$ (système isolé), $\delta Q_A \geq 0$ si $T_A \leq T_B$: le système le plus froid reçoit de la chaleur fournie par le système le plus chaud. Pour que la transformation soit réversible (c.-à-d. $dS_{A+B} = 0$), il faut que $T_A = T_B$ pendant toute la transformation ou que $\delta Q_A = 0$ (c.-à-d. que la transformation soit adiabatique). Sinon, la transformation est irréversible.

4 Potentiels thermodynamiques

Entropie S . Entre deux états d'équilibre proches,

$$dS = (dU + PdV - Xdx)/T.$$

Variables naturelles: U, V, x . Pour un système dont U, V et x sont fixés (cas d'un système isolé), S croît: $\Delta S \geq 0$. L'équilibre correspond à un maximum de S : $dS = 0$.

Énergie interne U . Entre deux états d'équilibre proches,

$$dU = -PdV + TdS + Xdx.$$

Variables naturelles: V, S, x .

Enthalpie $H = U + PV$. Entre deux états d'équilibre proches,

$$dH = VdP + TdS + Xdx.$$

Variables naturelles: P, S, x .

Énergie libre $F = U - TS$. Entre deux états d'équilibre proches,

$$dF = -PdV - SdT + Xdx.$$

Variables naturelles: V, T, x . Pour un système dont V, T et x sont fixés (p. ex., récipient rigide en contact avec un thermostat), F décroît: $\Delta F \leq 0$. L'équilibre correspond à un minimum de F : $dF = 0$.

Enthalpie libre $G = H - TS = F + PV$. Entre deux états d'équilibre proches,

$$dG = VdP - SdT + Xdx.$$

Variables naturelles: P, T, x . Pour un système dont P, T et x sont fixés (p. ex., système à la pression atmosphérique, l'atmosphère jouant le rôle de thermostat), G décroît: $\Delta G \leq 0$. L'équilibre correspond à un minimum de G : $dG = 0$.

5 Gaz parfait

L'énergie interne U d'un gaz parfait vaut

$$U = nC_V T,$$

où n est le nombre de moles et C_V est la capacité calorifique molaire à volume constant. L'enthalpie H vaut

$$H = nC_P T,$$

où C_P est la capacité à pression constante. U et H ne dépendent donc que du nombre de moles (souvent constant) et de la température. On définit aussi

$$\gamma = C_P / C_V.$$

C_P et C_V sont reliées par la relation de Mayer :

$$C_P - C_V = R,$$

où $R \approx 25/3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ est la constante des gaz parfaits.

L'énergie interne d'un gaz parfait se réduit à son énergie cinétique. L'énergie cinétique moyenne³ d'une molécule de gaz parfait vaut $D \times kT/2$, où D est le nombre de degrés de liberté. Aux températures ordinaires, pour un gaz parfait monoatomique, $D = 3$ (3 degrés de translation). Pour un gaz parfait diatomique, $D = 5$ (3 degrés de translation + 2 de rotation). L'énergie cinétique de translation d'une molécule de masse m vaut $e_c = 1/2 m v^2$. Son énergie cinétique moyenne de translation vaut donc $\overline{e_c} = 1/2 m \overline{v^2}$. La quantité $\sqrt{\overline{v^2}}$ est appelée vitesse quadratique moyenne.

L'énergie interne de N molécules de gaz parfait vaut $NDkT/2$. Comme $nR = Nk$ ($N = n\mathcal{N}$, où \mathcal{N} est la constante d'Avogadro, c.-à-d. $R = \mathcal{N}k$), on a, selon la nature du gaz, les valeurs suivantes de C_V , C_P et γ :

gaz parfait	C_V	C_P	γ
monoatomique	$3R/2$	$5R/2$	$5/3$
diatomique	$5R/2$	$7R/2$	$7/5$

L'équation d'état des gaz parfaits est la loi

$$PV = nRT \quad [= NkT].$$

Lors d'une transformation adiabatique quasi-statique, pour un gaz parfait,

$$PV^\gamma = \text{constante},$$

où la constante est la valeur de PV^γ calculée à partir d'un autre point de la transformation.

Pour un gaz parfait, lors d'une transformation à volume constant, $\delta W = 0$, donc $\delta Q = dU = nC_V dT$. Lors d'une transformation à pression constante, $\delta Q = dH = nC_P dT$.

6 Osmose

On considère une membrane semi-perméable – perméable au solvant et imperméable au soluté –, séparant deux compartiments, 1 et 2, de volume V_i . On appelle pression osmotique la quantité

$$\pi_i = N_i kT / V_i = n_i RT / V_i = C_i RT$$

(loi de Van't Hoff), où le nombre de particules N_i , de moles n_i et la concentration C_i sont les quantités de soluté dissous et *dissocié*, s'il y a lieu. Pour une pression P_i dans le compartiment i au niveau de la membrane et une membrane fixe, le solvant va passer de 1 dans 2 si $P_1 - \pi_1 > P_2 - \pi_2$ et inversement, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint : on a alors $P_1 - \pi_1 = P_2 - \pi_2$. Dans le cas d'un tube en U ouvert, $P_i = P_0 + \rho g h_i$ (loi de l'hydrostatique), où P_0 est la pression atmosphérique, h_i est la hauteur de solvant dans le tube i et ρ est masse volumique (\approx celle du solvant).

Le phénomène d'osmose tend à diluer le milieu le plus concentré.

7 Changements d'état

$L_{1 \rightarrow 2}$: chaleur latente de changement d'état reçue par le système pour passer de la phase 1 à la phase 2.

On a $L_{2 \rightarrow 1} = -L_{1 \rightarrow 2}$ et, au point triple, $L_{1 \rightarrow 3} = L_{1 \rightarrow 2} + L_{2 \rightarrow 3}$.

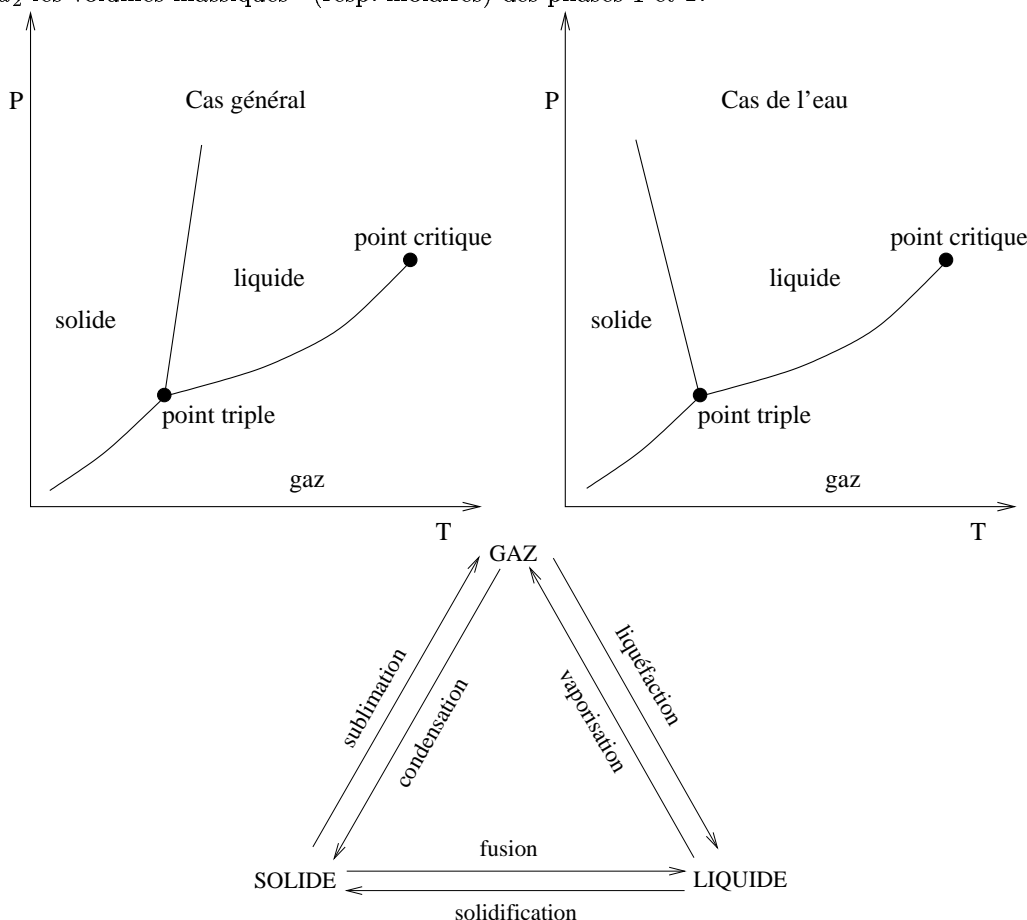
Désordre croissant ($S \nearrow$) : solide \rightarrow liquide \rightarrow gaz (= vapeur) : $L > 0$.

3. « Moyenne » signifie la moyenne sur toutes les molécules à un instant donné ou sur une molécule pendant une durée suffisamment longue (théorème ergodique).

Formule de Clapeyron :

$$L_{1 \rightarrow 2}(T) = T \cdot (u_2 - u_1) \frac{dP}{dT},$$

où L est la chaleur latente massique (resp. molaire), dP/dT est la pente de la courbe de changement d'état et u_1 et u_2 les volumes massiques⁴ (resp. molaires) des phases 1 et 2.



Si deux phases du même corps coexistent, pour une pression donnée, la température est fixée et inversement⁵ (et ce pendant toute la durée du changement d'état). Si trois phases coexistent (point triple), la pression et la température sont fixées toutes les deux.

4. Si u_i est le volume massique, $u_i = 1/\rho_i$, où ρ_i est la masse volumique.

5. Lors de l'évaporation à la surface d'un liquide, c'est la température qui est imposée par l'extérieur; la pression partielle de la vapeur est alors la pression de vapeur saturante.

Lors de l'ébullition à l'intérieur d'un liquide, il faut que la pression de la vapeur dans les bulles soit au moins égale à la pression dans le liquide.