

Avril 1971

LRP 48/71

CENTRE DE RECHERCHES EN PHYSIQUE DES PLASMAS
FINANCÉ PAR LE FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

COURS DE THERMODYNAMIQUE

par

E.S. Weibel

LAUSANNE

Avril 1971

LRP 48/71

COURS DE THERMODYNAMIQUE

par

E.S. Weibel

Aucune partie de ce cours ne doit être reproduite ou traduite sans
permission écrite de l'auteur

Lausanne

T a b l e d e s M a t i è r e s

P r é f a c e

T H E O R I E - - - - -

I	<u>Le système thermodynamique</u>
1	La température
1.1	L'échelle de température Celsius
1.2	L'échelle de température absolue
2	Quelques systèmes thermodynamiques idéalisés
2.1	Le gaz et le liquide
2.2	Le solide isotrope
2.3	La pile électrique
2.4	Le milieu diélectrique
2.5	Le milieu magnétique
2.6	Le rayonnement thermique
2.7	Transition de phase
2.8	Réactions chimiques
3	Le système thermodynamique et ses variables d'état
4	Les équations d'état
5	Variations d'état
6	Le travail lors d'une variation à vitesse nulle
7	Contraintes
7.1	Contraintes intégrales (holonomes)
7.2	Contraintes différentielles (non-holonomes)

II	<u>La premier principe de la thermodynamique</u>
8	La chaleur
9	Dissipation
9.1	Réversibilité, irréversibilité
10	Le premier principe de la thermodynamique
11	Capacité de chaleur, forces et énergie interne
12	Le gaz raréfié
III	<u>Le second principe de la thermodynamique</u>
13	Une observation banale
14	Variations d'état cycliques
15	Le second principe de la thermodynamique
16	Le rendement d'une machine de Carnot
17	La température thermodynamique
18	La température thermodynamique et la température absolue
19	L'entropie
20	Résumé
21	Les équations différentielles reliant l'énergie et l'entropie aux équations d'état et la capacité de chaleur
22	Le potentiel de Helmholtz
IV	<u>Systèmes à composition variable</u>
23	Transitions de phase et réactions chimiques
24	Le potentiel chimique
25	Les systèmes homogènes

- 26 Les potentiels thermodynamiques
 - 26.1 Le potentiel \hat{U}
 - 26.2 Le potentiel de Gibbs
 - 26.3 Le grand potentiel Ω
 - 26.4 Le potentiel
- 27 Détermination de l'énergie et de l'entropie en fonction des masses
 - 27.1 Les substances pures
 - 27.2 La boîte à réactions de Van't Hoff
 - 27.3 Les mélanges homogènes
 - 27.4 Les hypothèses de Nernst
- V L'équilibre partiel
 - 28 L'énergie et l'entropie d'un système en équilibre partiel
 - 29 Les conditions d'équilibre
 - 29.1 Le système isolé
 - 29.2 Le système isotherme à coordonnées fixes
 - 30 L'équilibre entre phases
 - 31 L'équilibre chimique dans une seule phase
- VI Appendices
 - 32 Différentielles
 - 33 La transformation de Legendre
 - 34 Les fonctions homogènes
 - 35 L'énergie

A P P L I C A T I O N S E T E X E R C I C E S
- - - - -

VII	<u>Calcul des fonctions $U(T,X)$, $S(T,X)$ et $F(T,X)$ à partir des équations d'état et de la capacité de chaleur</u>
36	Le gaz de Van Der Waals
36.1	La densité comme variable
37	Le mélange de gaz parfaits
38	Le mélange de plusieurs gaz de Van Der Waals
39	Système avec l'équation d'état $f = \alpha + \beta T^r + \gamma x^s$
40	Le rayonnement thermique
41	Le solide élastique anisotrope linéaire
42	Le solide isotrope
43	Le milieu magnétique
44	Les systèmes piezo- et pyro-électriques
VIII	<u>Equilibre de deux phases d'une substance pure</u>
45	La pression de vapeur d'une substance pure
46	L'équilibre entre le liquide et le gaz de Van Der Waals
47	La pression de sublimation
IX	<u>L'équilibre chimique</u>
48	La loi d'action des masses
X	L'équilibre local
49	Conduction de la chaleur

50	Les équations de la dynamique des fluides
51	La matière polarisable dans un champ électromagnétique
XI	<u>L'équilibre non uniforme</u>
52	L'atmosphère isotherme
53	L'effet Meissner

P r é f a c e

- - - - -

La thermodynamique a été développée au siècle passé dans le but d'éclaircir les relations entre la chaleur et le travail et l'influence de la température sur les réactions chimiques. Aujourd'hui, la thermodynamique dépasse de loin ces objectifs essentiellement pratiques.

Une grande classe de phénomènes physiques dépendent de la température. La thermodynamique déduit, à partir de quelques hypothèses fondamentales, des lois générales qui régissent ces phénomènes. C'est une théorie macroscopique qui ne fait pas appel à la structure atomique de la matière. Les phénomènes sont décrits par des grandeurs macroscopiques comme par exemple la température, la pression d'un gaz ou la magnétisation d'un aimant.

La thermodynamique est une théorie très générale qui est applicable à des systèmes physiques extrêmement divers. C'est une théorie cadre dans le sens qu'elle donne des relations entre les propriétés d'un système; mais elle ne dit rien sur ces propriétés elles-mêmes.

L'observation la plus sommaire de la nature révèle que l'évolution des systèmes macroscopiques est irréversible^{*}. La thermodynamique en tient compte de façon systématique et c'est là un de ses traits caractéristiques. Elle précise également les conditions dans lesquelles une variation d'état d'un système est approximativement réversible.

En thermodynamique, on distingue une théorie restreinte qui traite les équilibres et que l'on peut appeler la thermostatique. Tout ce qui n'est pas compris dans la thermostatique s'appelle la thermodynamique des phénomènes irréversibles.

* Si $\phi(t)$ décrit l'évolution d'un système et si $\phi(-t)$ ne représente pas une évolution possible, alors l'évolution $\phi(t)$ est irréversible.

L'usage de ces termes n'est pas standardisé, ce qui reflète le fait que cette division est assez artificielle. Il est coutume, pour des raisons historiques, de désigner la thermostatique comme thermodynamique tout court. Malgré la contradiction implicite, nous allons suivre cet usage, d'autant plus que ce cours ne traite pas exclusivement les équilibres.

Les développements modernes portent principalement sur la thermodynamique des phénomènes irréversibles et sur les transitions de phase. Mais il semble peu probable que des progrès puissent être faits sans l'appui de la mécanique statistique.

Il me semble important de développer la thermodynamique en s'appuyant uniquement sur la phénoménologie macroscopique. L'interprétation par la théorie atomistique des lois ainsi établies appartient à une autre discipline, la mécanique statistique. Le chapitre 35 de l'Appendice qui évoque la structure microscopique de la matière n'est point nécessaire au développement du cours. Il devrait cependant faciliter la compréhension et stimuler l'intérêt pour la mécanique statistique.

Ce cours est divisé en une partie théorique et une partie consacrée aux applications et exercices.

La théorie est développée pour une classe de systèmes thermodynamiques assez générale. Nous avons tenté d'éviter certains pièges qui se trouvent encore trop souvent dans la littérature. Si l'on affirme que l'entropie d'un système fermé ne peut qu'augmenter et qu'elle atteint son maximum dans l'état d'équilibre, on doit d'abord définir l'entropie pour les états de déséquilibre; sinon cette affirmation est vide de sens. Pourtant les textes se bornent très souvent à définir les fonctions de thermodynamique pour les seuls états d'équilibre, donc pour les variations réversibles. Les accidents arrivent lorsque l'on essaie de démontrer sur cette base restreinte des résultats qui ont trait aux variations irréversibles.

On apprend par exemple que l'inégalité

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

(S = entropie, T température, δQ apport de chaleur) est satisfaite pour toute variation d'état irréversible. Mais l'échauffement d'une résistance R par un courant I est certainement une variation d'état irréversible; pourtant l'entropie de la résistance augmente selon l'équation

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

avec

$$\delta Q = RI^2 dt$$

ce qui est en flagrante contradiction avec l'inégalité précitée.

La partie "Applications et Exercices" traite des modèles mathématiques simples de systèmes bien connus d'un point de vue unifié donné par la théorie. Certains problèmes sont seulement esquissés, d'autres traités en détail. Il est évident qu'en suivant le cours, l'étudiant doit travailler les exercices dès le début, afin de développer son savoir opérationnel de la matière. Les "Applications et Exercices" contiennent beaucoup plus de matière que l'on pourrait assimiler dans un seul semestre d'hiver. Une sélection doit être faite selon les circonstances.

La thermodynamique a une réputation d'être difficile et ennuyeuse à la fois. Cela est certainement dû au fait que les phénomènes étudiés sont assez éloignés de notre expérience quotidienne, que la théorie est très générale, applicable à des systèmes très divers, mais qu'elle n'est au fond qu'un cadre vide: elle ne donne des résultats spécifiques seulement en combinaison avec d'autres disciplines, comme la mécanique, l'électrodynamique et la chimie.

Afin de suivre ce cours, l'étudiant doit avoir de bonnes connaissances de l'analyse des fonctions réelles à plusieurs variables et en physique générale. Suivant la préparation des étudiants, il peut être préférable de commencer le cours avec l'Appendice. Le cours a été donné à l'EPFL à Lausanne par trois fois aux étudiants du 3ème semestre. Il a été très bien accueilli et digéré. Heureusement, je peux dire qu'aucun étudiant ne m'a jamais posé la question: "Mais qu'est-ce que c'est, vraiment, l'entropie ?".

En développant la théorie, nous utilisons partout la notation habituelle de l'analyse. Donc $f(x,y,z)$ désigne une fonction bien déterminée de trois variables x, y, z et $\partial f / \partial x$ la dérivée partielle de cette fonction par rapport à x . Il est donc inutile et encombrant d'y apposer des indices y et z afin de montrer que y et z sont constants lors de l'opération $\partial / \partial x$.

Le système de mesures m, kg, sec, A est utilisé.

Lausanne, août 1971

E.S. Weibel

T H E O R I E
- - - - -

I LE SYSTEME THERMODYNAMIQUE

1 La température

Comme toutes les grandeurs fondamentales en physique, la température est définie par la recette de sa mesure. Cette recette s'appuie sur des observations qui sont familières à chacun :

En touchant deux objets, nous pouvons dire lequel est plus chaud et nous lui assignons une température plus élevée. Lorsque deux objets se touchent, on observe que leurs températures s'égalisent. Ils sont alors en équilibre thermique. Si un objet A est à la fois en équilibre avec deux autres objets B et C, on constate que B et C possèdent la même température.

L'observation montre également que certaines propriétés physiques varient avec la température. Pour donner quelques exemples : une barre de fer s'allonge lorsqu'on élève sa température. La pression d'un gaz, enfermé dans une enceinte, croît avec sa température. La résistance électrique d'un fil de cuivre baisse quand on le refroidit.

1.1 L'échelle de température Celsius

Ces observations nous permettent de définir la température d'une façon quantitative. On peut procéder de la façon suivante, Fig. 1.

La pression de l'hélium contenu dans l'enceinte varie avec la température. On maintiendra le volume du gaz constant en ajustant la hauteur du tube (c). La pression du gaz est alors donnée par la différence de niveaux h des deux colonnes de mercure.

$$p = \rho g h$$

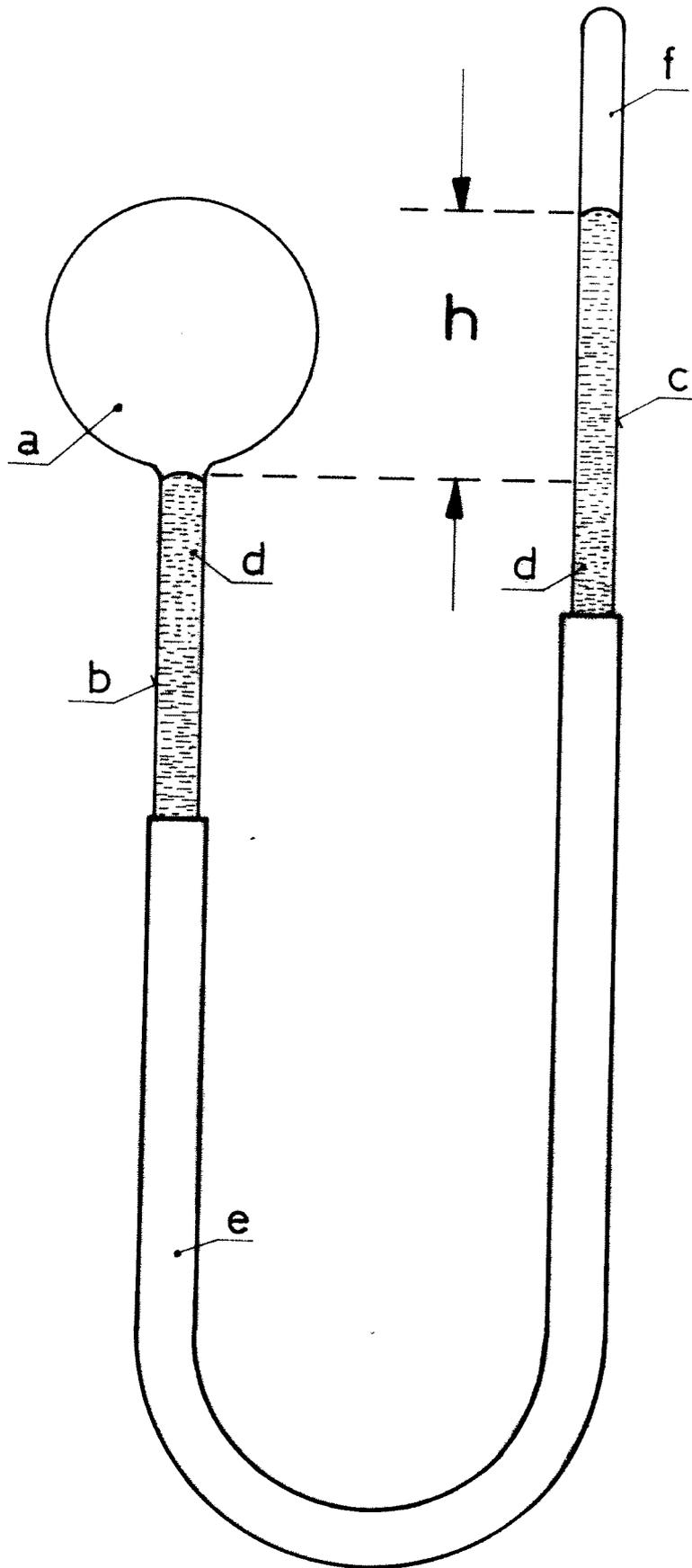


Fig. 1 Le thermomètre à gaz

- a. Enceinte remplie d'hélium
- b, c. Tubes de verre
- d. Mercure
- e. Tuyau flexible
- f. Vide

où ρ ($= 1.3 \cdot 10^4 \text{ kg/m}^3$) est la densité du mercure et g ($= 9.81 \text{ m/sec}^2$) l'accélération de gravité. La température θ du gaz est définie par

$$\theta = \alpha p + \beta$$

où les constantes α et β sont encore à spécifier, en fixant θ pour deux températures facilement reproductibles. La température à laquelle l'eau et la glace coexistent à 1 atmosphère ($= 1.0133 \cdot 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$) est désignée comme $\theta_1 = 0$. La température à laquelle l'eau et sa vapeur coexistent à 1 atmosphère est désignée comme $\theta_2 = 100$. L'unité de température ainsi définie est le degré Celsius. Par l'expérience, on détermine les pressions p_1 et p_2 qui correspondent à ces deux températures. Ainsi, on obtient les deux équations:

$$\theta_1 = \alpha p_1 + \beta$$

$$\theta_2 = \alpha p_2 + \beta$$

desquelles on tire:

$$\alpha = \frac{\theta_2 - \theta_1}{p_2 - p_1}$$

$$\beta = \frac{\theta_1 p_2 - \theta_2 p_1}{p_2 - p_1}$$

Ainsi la température du gaz et de tout objet qui est en équilibre thermique avec le gaz est définie.

En pratique, la thermométrie pose un certain nombre de problèmes qui doivent être résolus si l'on désire une grande précision et reproductibilité des mesures. En effet, les résultats des mesures dépendent légèrement de la densité du gaz, des matériaux utilisés dans la construction du thermomètre et de sa forme géométrique.

On peut cependant spécifier en détail la méthode de fabrication de ce thermomètre à gaz qui devient ainsi un standard.

Il est évident que cette recette de mesure est très arbitraire. Il est clair aussi qu'un thermomètre standard ne peut couvrir qu'une gamme limitée de températures. En dehors de cette gamme, on doit inventer d'autres méthodes de mesures qui doivent toutes être compatibles. Mais ces questions de thermométrie ne nous occupent pas ici.

Ce qui importe c'est de comprendre que la température est définie par le procédé de mesure. Un autre procédé donnerait des températures différentes.

1.2 L'échelle de température absolue

Expérimentons avec une quantité de gaz enfermé dans le cylindre (a) de l'appareil montré dans la Fig. 2. Nous imaginons que le cylindre et le gaz puissent être chauffés ou refroidis à volonté. La température du gaz est mesurée par le thermomètre à gaz (b) - décrit plus haut - en le mettant en contact avec le cylindre (a). En variant la hauteur du cylindre (d) on peut modifier la pression p ou le volume V du gaz. On constate alors que ces quantités obéissent approximativement à une loi de la forme

$$pV = a(m) (\theta_0 + \theta) \quad (1)$$

où le coefficient a dépend de la nature du gaz et de sa masse. Par contre, θ_0 possède toujours la même valeur, ce qui est très étonnant.

$$\theta_0 = 273^\circ$$

On peut montrer que a est proportionnel à la masse. Considérons une partie de ce gaz contenu dans une surface fermée imaginée, dont le volume est λV . Elle contient donc la masse λm de gaz. Mais cette partie du gaz possède évidemment la même température θ et pression p . Donc pour cette partie du

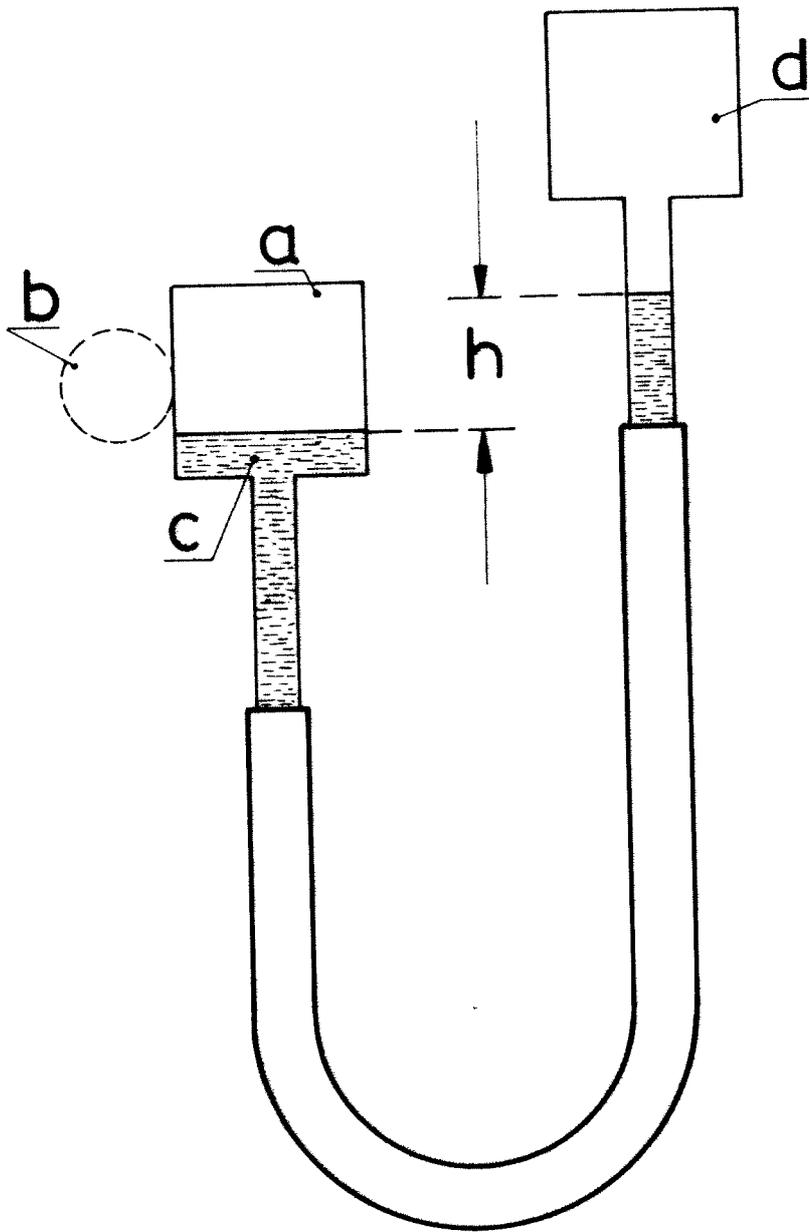


Fig. 2 Appareil pour mesurer p , V , θ d'un gaz

- a. Cylindre contenant une masse m de gaz
- b. Thermomètre en contact avec a
- c. Mercure
- d. Cylindre évacué

gaz, la loi (1) s'écrit:

$$p\lambda V = a(\lambda m) (\theta_0 + \theta)$$

Il en suit:

$$a(\lambda m) = \lambda a(m)$$

Donc a est homogène du premier degré en m :

$$a(m) = a_0 m$$

La loi (1) s'exprime maintenant sous la forme:

$$pV = a_0 m (\theta_0 + \theta) \quad (2)$$

La constante a_0 ne dépend que de la nature du gaz. La table 1 montre les valeurs de a_0 pour différents gaz.

Table 1

		a_0	A
Hydrogène	H ₂	2.07 10 ³	4.003
Helium	He	4.12 10 ³	2.016
Deutérium	D ₂	2.07 10 ³	4.01
Oxygène	O ₂	.259 10 ³	32.00
Nitrogène	N ₂	.297 10 ³	28.016
Argon	A	.208 10 ³	39.94

Cette tablette met en évidence que le coefficient a_0 est inversement proportionnel au poids moléculaire* A . On peut l'exprimer par

$$a_0 = \frac{R_0}{A}$$

où

$$R_0 = 8.314 \cdot 10^3 \text{ m sec}^{-2} \text{ deg}^{-1}. \quad (3)$$

La loi (2) s'écrit donc maintenant sous la forme

$$pV = \frac{R_0 m}{A} (\theta_0 + \theta). \quad (4)$$

Le rapport m/A , utilisé couramment en chimie, s'appelle le nombre de moles. En fait ce n'est pas un nombre pur. Puisque A est un nombre pur, le rapport m/A porte la dimension d'une masse, le kg.

La loi (4) résume les observations faites il y a déjà fort longtemps par E. Mariotte (1620 - 1684), R. Boyle (1627 - 1691), J.-L. Gay-Lussac (1787 - 1850) et A. Avogadro (1776 - 1856).

Nous avons mentionné que les gaz obéissent à cette loi d'une façon approximative. Nous pouvons préciser ici, que les déviations observées sont d'autant plus faibles que les gaz sont raréfiés. Dans la limite $m/V \rightarrow 0$, la loi dite "des gaz raréfiés" devient exacte.

On a trouvé expérimentalement la loi qui décrit la relation entre la pression, le volume et la température d'un gaz raréfié. L'intérêt de cette loi réside dans le fait, assez surprenant, que tous les gaz y obéissent.

* Le poids atomique d'un gaz est un paramètre macroscopique pouvant être déterminé par la mesure des rapports des masses impliquées dans les réactions chimiques. A est un nombre pur.

Il est maintenant tout à fait naturel de définir une nouvelle échelle de température, la température absolue:

$$T = \Theta_0 + \Theta = 273^\circ + \Theta$$

L'unité de mesure de cette échelle s'appelle degré Kelvin. Avec cette température absolue, la loi des gaz raréfiés s'écrit:

$$pV = \frac{R_0 m T}{A} \quad (5)$$

Dans ce qui suit, nous utiliserons la température absolue.

2 Quelques systèmes thermodynamiques idéalisés

2.1 Le gaz et le liquide

On désigne par T , V et p la température, le volume et la pression d'un gaz ou d'un liquide. L'expérience montre que son état d'équilibre est déterminé par deux de ces trois variables. Il existe donc une relation

$$K(T, V, p) = 0 \quad (1)$$

que l'on appelle l'équation d'état. Nous connaissons déjà le cas particulier du gaz raréfié

$$pV = \frac{R_0 m}{A} T$$

Pour un gaz plus dense, la relation (1) prend la forme de Van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (2)$$

où a , b , R dépendent de la masse et de la nature du gaz. Il est facile de montrer que $R = R_0 m/A$, $a = a_0 m^2/A^2$, $b = b_0 m/A$. Les constantes a_0 , b_0 sont indépendantes de la masse, elles dépendent uniquement de la nature du gaz.

Cette équation ne peut pas représenter un gaz dans le domaine entier de ses variables. En effet, pour certaines valeurs de T et de p cette équation admet trois valeurs de V . Cela est bien illustré par la famille des courbes isothermes, Fig. 3. Pour les petites valeurs de T chaque isotherme possède un minimum et un maximum. Lorsque T atteint une température critique, l'isotherme correspondante ne possède plus

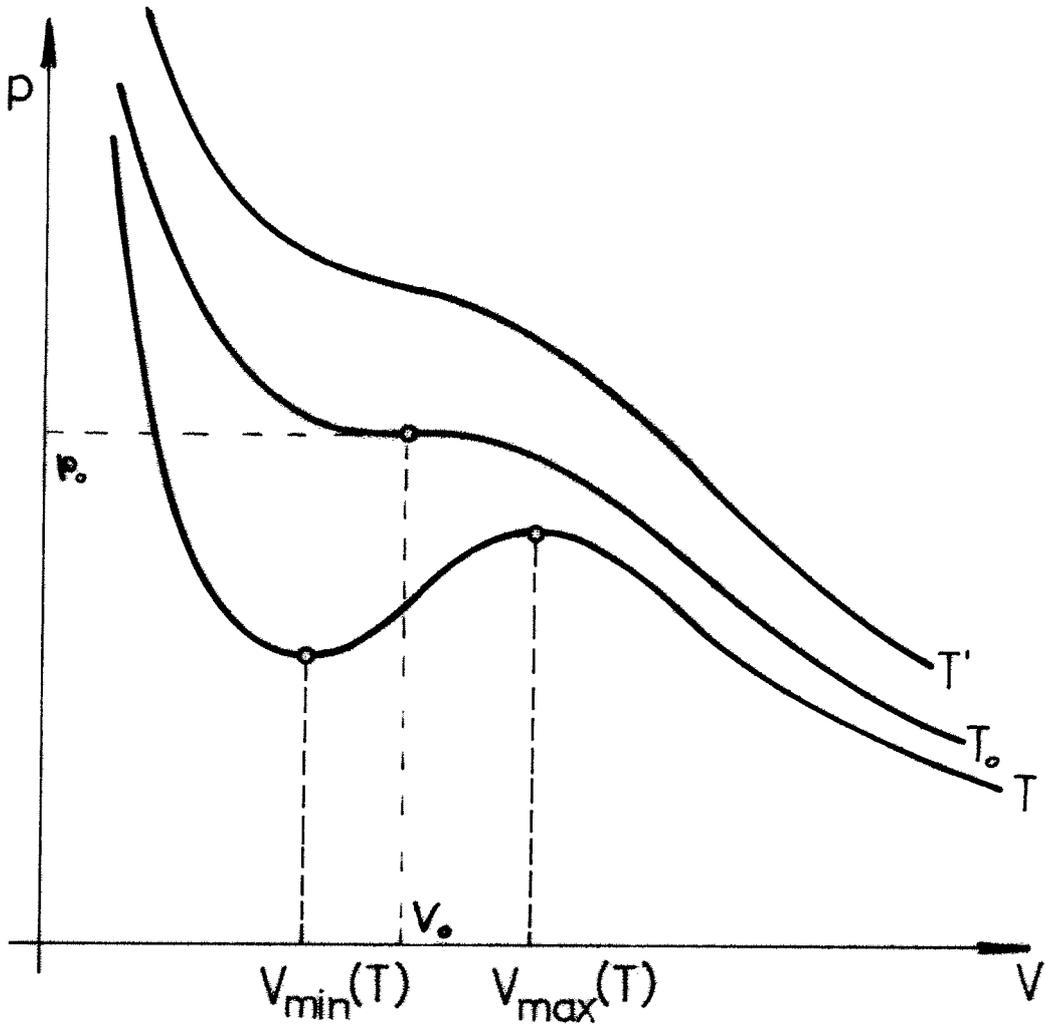


Fig. 3

Isothermes du gaz de Van der Waals

d'extrême, mais un point d'inflexion:

$$\frac{dp}{dV} = 0 \quad \frac{d^2p}{dV^2} = 0$$

que l'on appelle le point critique:

$$T_0 = \frac{8}{27} \frac{a_0}{R_0 b_0} \quad V_0 = 3 b_0 \frac{m}{A} \quad p_0 = \frac{1}{27} \frac{a_0}{b_0} \quad (3)$$

Pour $T > T_0$ les isothermes sont partout décroissantes.

Nous pouvons donc accepter (2) comme équation d'état pour $T \geq T_0$. Si $T < T_0$ nous devons exclure au moins l'intervalle $V_{\min} < V < V_{\max}$. On dira que l'équation d'état représente un liquide pour $V < V_{\min}$ et sa vapeur pour $V > V_{\max}$. Nous verrons au chapitre 46 comment on peut raccorder les deux branches par une isotherme $p(T) = p_0$ qui représente l'équilibre entre les deux phases.

L'équation d'état du liquide à la forme générale (1), mais il n'existe pas de loi universelle aussi simple que celle du gaz. En pratique, une approximation linéaire suffit souvent

$$p = \beta (T - T_0) - \gamma (V - V_0) \quad (4)$$

Une meilleure approximation de la réalité est obtenue par une équation d'état de la forme

$$p = A(T) + B(T) \left(\frac{V_0}{V} \right)^5$$

Les coefficients β , γ , $A(T)$, $B(T)$, σ doivent être déterminés par l'expérience.

Lorsque l'on modifie le volume du gaz, il est nécessaire d'apporter un travail mécanique. Afin de déterminer le travail lors d'un changement infinitésimal, considérons l'expérience représentée schématiquement dans la Fig. 4 qui montre un cylindre avec piston enfermant un gaz ou un liquide. Lorsque l'on enfonce le piston de $-dh$, on doit fournir le travail

$$\delta W = - f dh$$

où f est la force nécessaire pour maintenir l'équilibre. Cette force est égale à Ap où A est la surface du piston. Donc

$$\delta W = - p A dh$$

Puisque Ah représente le volume, on obtient finalement

$$\delta W = - p dV \quad (5)$$

Pour comprimer un gaz, $dV < 0$, un travail positif est nécessaire.

2.2 Le solide isotrope

Nous considérons un échantillon d'un solide isotrope, en forme de parallélépipède rectangle, Fig. 5 dont les arêtes ont les longueurs A , B et C .

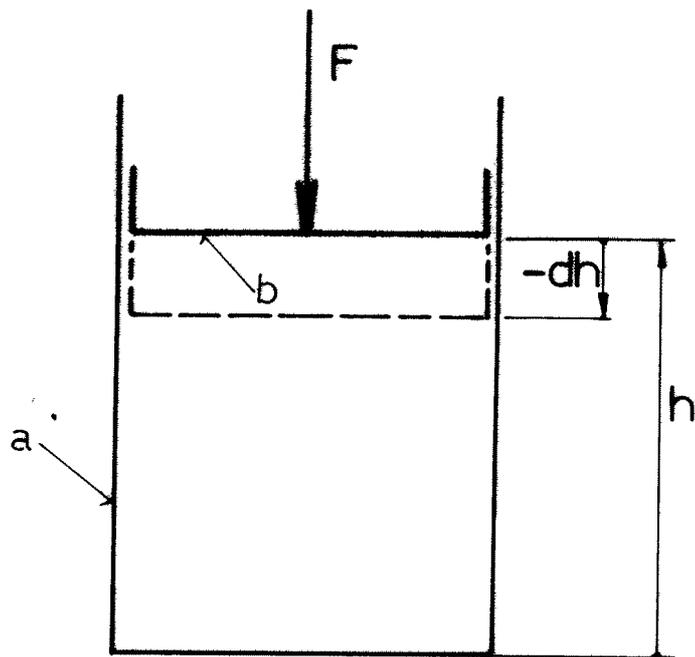


Fig. 4 Gaz dans un cylindre

a) Cylindre

b) Piston

F Force

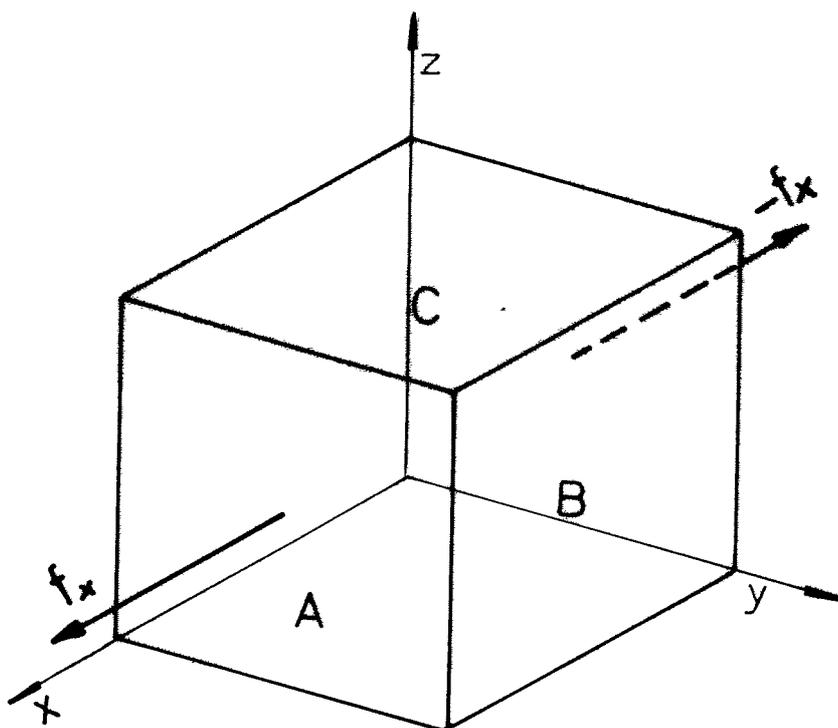


Fig. 5 Echantillon en forme de parallèle-
épipède rectangle aux arrêtes A, B, C.

L'expérience montre qu'un accroissement de la température de T_0 à T entraîne une dilatation du solide. Elle s'exprime par les équations

$$a = \alpha A (T - T_0)$$

$$b = \alpha B (T - T_0)$$

$$c = \alpha C (T - T_0)$$

Le coefficient α s'appelle le coefficient de dilatation thermique. On peut le déterminer en mesurant A, a et $(T - T_0)$. La table 2 donne sa valeur pour quelques solides.

Table 2

Matériau	α	Y	ν	ρ
Cuivre recuit	$1.61 \cdot 10^{-5}$	$1.25 \cdot 10^{11}$.37	$8.3 \cdot 10^3$
Acier inox (.1C, 18Cr, 8Ni)	$1.91 \cdot 10^{-5}$	$1.96 \cdot 10^{11}$.3	$7.1 \cdot 10^3$
Quartz (SiO_2) poly cristallin	$5.7 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{10}$.17	$2.2 \cdot 10^3$
	deg ⁻¹	New m ⁻²		kg m ⁻³

Soumettons notre échantillon à deux forces, f_x et $-f_x$ appliquées aux faces qui sont perpendiculaires à l'arrête A. L'expérience montre que le solide se déforme. L'arrête A s'allonge d'une petite quantité a qui est proportionnel à la force f_x , à l'arrête A et inversement proportionnel à la surface BC.

$$a = \frac{l}{Y} \frac{P_x A}{BC}$$

La constante Y est connue sous le nom de module de Young du matériau ou module d'élasticité. Le rapport

$$\tau_{xx} = \frac{P_x}{BC}$$

s'appelle la tension mécanique.

L'expérience montre qu'un accroissement de la température de T_0 à T entraîne une dilatation isotrope du solide. Elle s'exprime par les équations

$$a = \alpha A (T - T_0)$$

$$b = \alpha B (T - T_0)$$

$$c = \alpha C (T - T_0)$$

Le coefficient α s'appelle le coefficient de dilatation thermique. On peut le déterminer en mesurant A, a et $(T - T_0)$. La table 2 donne sa valeur pour quelques solides.

Tabelle 2

Matériau	α	Y	ν	ρ
Cuivre recuit	$1.61 \cdot 10^{-5}$	$1.25 \cdot 10^{11}$.37	$8.3 \cdot 10^3$
Acier inox (.1C, 18 Cr, 8 Ni)	$1.91 \cdot 10^{-5}$	$1.96 \cdot 10^{11}$.3	$7.1 \cdot 10^3$
Quartz (SiO_2) poly cristallin	$5.7 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{10}$.17	$2.2 \cdot 10^3$
	deg^{-1}	New m^{-2}		kg m^{-3}

Si notre échantillon solide est soumis à une force f_x , il se déforme. Il se rallonge en direction de la force:

$$a = A \cdot \frac{1}{Y} \cdot \frac{f_x}{BC}$$

La constante Y est connue sous le nom de module de Young ou module d'élasticité. Le rapport

$$\tau_{xx} = \frac{f_x}{BC}$$

s'appelle la tension mécanique.

Le solide subit également un rétrécissement latéral

$$b = -\frac{\nu}{Y} B \tau_{xx}$$

$$c = -\frac{\nu}{Y} C \tau_{xx}$$

Le nombre ν s'appelle le rapport de Poisson. La table 2 donne les valeurs de E et de ν pour quelques solides.

On peut soumettre le solide à la fois à trois tensions $\tau_{xx}, \tau_{yy}, \tau_{zz}$ et à une variation de température. L'expérience montre alors que les déformations dues aux différentes causes s'ajoutent :

$$\begin{aligned} a &= \frac{A}{Y} \left[\tau_{xx} - \nu (\tau_{yy} + \tau_{zz}) \right] + \alpha A (T - T_0) \\ b &= \frac{B}{Y} \left[\tau_{yy} - \nu (\tau_{xx} + \tau_{zz}) \right] + \alpha B (T - T_0) \\ c &= \frac{C}{Y} \left[\tau_{zz} - \nu (\tau_{xx} + \tau_{yy}) \right] + \alpha C (T - T_0) \end{aligned} \quad (6)$$

En introduisant les quantités

$$\epsilon_{xx} = \frac{a}{A} \quad \epsilon_{yy} = \frac{b}{B} \quad \epsilon_{zz} = \frac{c}{C}$$

nous pouvons écrire les relations (6) que nous appelons les déformations sous la forme

$$\begin{aligned} \epsilon_{xx} &= \frac{1+\nu}{Y} \tau_{xx} - \frac{\nu}{Y} (\tau_{xx} + \tau_{yy} + \tau_{zz}) + \alpha (T - T_0) \\ \epsilon_{yy} &= \frac{1+\nu}{Y} \tau_{yy} - \frac{\nu}{Y} (\tau_{xx} + \tau_{yy} + \tau_{zz}) + \alpha (T - T_0) \\ \epsilon_{zz} &= \frac{1+\nu}{Y} \tau_{zz} - \frac{\nu}{Y} (\tau_{xx} + \tau_{yy} + \tau_{zz}) + \alpha (T - T_0) \end{aligned} \quad (7)$$

Lorsqu'on déforme le solide, il est nécessaire d'apporter un travail mécanique:

$$\delta W = f_x da + f_y db + f_z dc$$

où

$$f_x = BC \tau_{xx}$$

$$da = A d\varepsilon_{xx}$$

On trouve ainsi:

$$\delta W = ABC [\tau_{xx} d\varepsilon_{xx} + \tau_{yy} d\varepsilon_{yy} + \tau_{zz} d\varepsilon_{zz}]$$

où

$$\delta W = V_0 \sum_{j=1}^3 \tau_{jj} d\varepsilon_{jj} \quad (8)$$

Dans cette équation, le volume V_0 est une constante, c'est le volume lorsque les ε sont nuls.

On peut exprimer les tensions mécaniques τ_{jj} à l'aide des équations (7) en fonction des déformations ε_{ii} :

$$\tau_{xx} = \frac{Y}{1+\nu} \varepsilon_{xx} + \frac{\nu Y}{(1+\nu)(1-2\nu)} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) - \frac{\alpha Y}{1-2\nu} (T - T_0) \quad (9)$$

Nous mentionnons sans entrer dans les détails, que les déformations et les tensions ont le caractère de tenseurs, ce qui permet de généraliser ces relations:

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1+\nu}{Y} \tau_{ik} - \left[\frac{\nu}{Y} \sum_{j=1}^3 \tau_{jj} + \alpha (T - T_0) \right] \delta_{ik} \quad (10)$$

$$\tau_{ik} = \frac{Y}{1+\nu} \varepsilon_{ik} + \left[\frac{\nu Y}{(1+\nu)(1-2\nu)} \sum_{j=1}^3 \varepsilon_{jj} - \frac{\alpha Y}{1-2\nu} (T - T_0) \right] \delta_{ik} \quad (11)$$

$$\delta W = V_0 \sum_{ik} \tau_{ik} d\varepsilon_{ik}$$

On peut ainsi tenir compte des forces et des déformations de cisaillement.

Lorsque le solide est soumis à une pression isotrope

$$\tau_{11} = \tau_{22} = \tau_{33} = -p$$

$$\tau_{12} = \tau_{23} = \tau_{31} = 0$$

la déformation est une contraction qui est également isotrope

$$\begin{aligned} \epsilon_{11} = \epsilon_{22} = \epsilon_{33} &= -\frac{1-2\nu}{Y} p + \alpha (T - T_0) \\ \epsilon_{12} = \epsilon_{23} = \epsilon_{31} &= 0 \end{aligned} \quad (12)$$

La variation du volume qui accompagne cette déformation devient:

$$\begin{aligned} dV = V - V_0 &= AB \, dc + BC \, da + CA \, db \\ &= V_0 (\epsilon_{11} + \epsilon_{22} + \epsilon_{33}) = 3V_0 \epsilon_{11} \end{aligned} \quad (13)$$

En éliminant ϵ_{11} entre (12) et (13), on obtient une relation entre V , T et p

$$\frac{V - V_0}{V_0} = -\frac{3(1-2\nu)}{Y} p + 3\alpha (T - T_0) \quad (14)$$

ou encore

$$p = \frac{Y}{3(1-2\nu)} \left\{ 1 - \frac{V}{V_0} + 3\alpha (T - T_0) \right\} \quad (15)$$

Cette équation a la même forme que celle du liquide dans l'approximation linéaire.

Les équations (7) et (9) sont deux formes des équations d'état. Dans le cas général, les équations d'état sont données sous la forme (10) ou (11). Chacun des jeux d'équations (10) et (11) contiennent 6 équations d'état puisque ϵ_{ik} et τ_{ik} sont symétriques.

2.3 La pile électrique

La pile électrique consistant en deux électrodes immergées dans un électrolyte, Fig. 6, est un système thermodynamique dont les variables essentielles sont la température T , la charge q emmagasinée et le potentiel électrique ϕ mesurés entre ses bornes. Ces grandeurs sont reliées par l'équation d'état

$$\phi = \psi (T, q) \quad (16)$$

Si l'on désire augmenter la charge de la pile, on doit fournir un travail. En effet, si l'on fait passer une charge infinitésimale δq dans le champ électrique \vec{E} entre les bornes, on doit fournir le travail

$$\delta W = \int_a^b -\delta q \vec{E} \cdot d\vec{s} = \delta q \int_a^b \overrightarrow{\text{grad}} \phi d\vec{s} = \delta q \phi$$

donc

$$\delta W = \phi \delta q$$

A la rigueur d'autres variables comme la pression de l'électrolyte peuvent jouer un rôle; en pratique, on peut normalement négliger leur influence.

Pour certaines piles l'équation d'état (16) peut être approchée par

$$\phi = \phi_0 e^{-\frac{T_0}{T}} \left[1 - e^{-\frac{q}{q_0}} \right]$$

où les constantes ϕ_0 , T_0 et q_0 caractérisent la pile.

2.4 Le milieu diélectrique

Dans un milieu diélectrique, trois variables jouent un rôle prépondérant: la température T , le champ électrique E et le déplacement D .

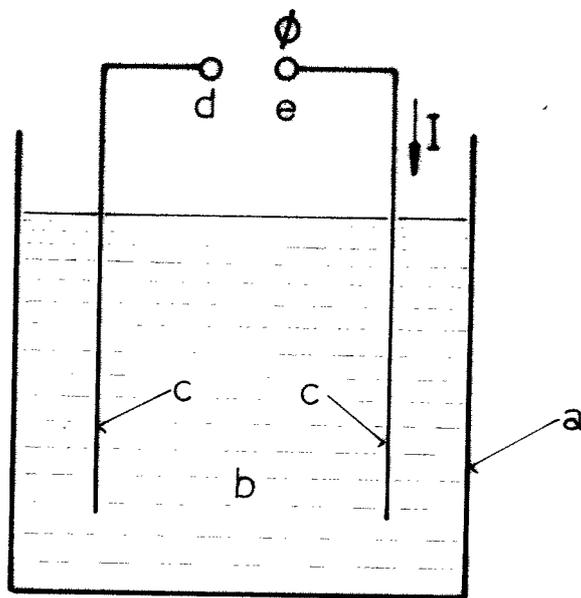


Fig. 6 Pile électrique

- a) Curve
- b) Electrolyte
- c) Electrodes
- d,e) Bornes
- ϕ Potentiel de la borne e par rapport à la borne d
- I courant de charge

Considérons le condensateur représenté en Fig. 7. Les plaques conductrices de surface A sont sandwich avec une plaque diélectrique d'une épaisseur h . Le condensateur est relié à une source de tension électrique ϕ réglable. Lorsque la tension croît à partir de zéro, un courant I charge le condensateur. On peut mesurer le courant en fonction du temps $I(t)$ et en déduire la charge q emmagasinée dans le condensateur

$$q = \int_0^t I(t') dt'$$

La déplacement D est défini par l'équation

$$D = \frac{q}{A} \quad (17)$$

tandis que le champ électrique est donné par

$$E = \frac{\phi}{h} \quad (18)$$

La constante diélectrique du milieu qui se trouve entre les plaques du condensateur est définie par le rapport

$$K = \frac{D}{E}. \quad (19)$$

On appelle le rapport

$$C = \frac{q}{\phi} = \frac{AD}{hE} = \frac{AK}{h}$$

la capacité du condensateur.

En fait K n'est pas une constante, mais dépend de la température T , de la densité $\rho = m/V$ et, faiblement, du déplacement D . Si le champ E n'est pas trop élevé, K est pratiquement indépendant de D pour beaucoup de

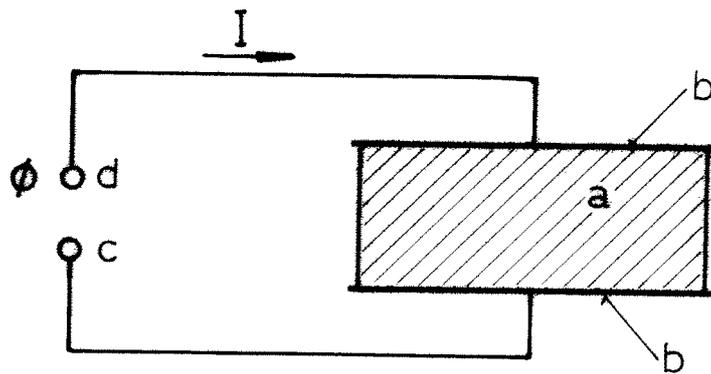


Fig. 7 Condensateur

- a) Cylindre diélectrique de section A et de hauteur h
- b) Plaques conductrices
- c,d) Bornes
- ϕ Potentiel de la borne d par rapport à la borne c
- I courant de charge

substances. La fonction $\kappa(T, \rho)$ caractérise le matériau et peut être déterminée expérimentalement pour chaque diélectrique. La relation (19)

$$\frac{D}{E} = \kappa(T, \rho)$$

représente une équation d'état du système. Pour le vide κ devient $\kappa_0 = 8.86 \cdot 10^{-12} \text{ Asec/Vm}$.

Très souvent κ ne dépend pas de la densité ρ . Dans ce cas, la seule équation d'état (19) suffit à décrire le système en ce qui concerne ses propriétés électriques.

Mais si κ dépend de la densité ρ , les propriétés électriques et mécaniques se trouvent liées, puisque ρ varie avec la déformation mécanique. Dans ce cas, il existe d'autres équations d'état qui expriment l'influence du champ sur les déformations. Ce problème sera traité dans les applications pour le cas des milieux magnéto-strictifs qui est tout à fait analogue.

Lors d'une variation δq de la charge, on doit fournir le travail

$$\delta W = \phi dq$$

En tenant compte des équations (17) et (19) on trouve:

$$\delta W = h A E dD$$

Mais hA n'est rien d'autre que le volume V du diélectrique, donc

$$\delta W = V E dD$$

Lorsqu'on varie en même temps le volume, on doit ajouter le travail $-pdV$:

$$\delta W = V E dD - p dV$$

Cette expression pour le travail n'est valable que dans la configuration de la Fig. 7. Lorsque le champ n'est pas homogène, le travail doit être recalculé en tenant compte de la géométrie.

2.5 Le milieu magnétique

Un milieu magnétique est caractérisé par la perméabilité μ que l'on peut déterminer expérimentalement de la façon suivante (Fig. 8) :

Un cylindre du matériau de section A et d'une grande longueur ℓ est entouré d'une feuille conductrice dans laquelle on peut faire circuler un courant I. On mesure la tension $\phi(t)$ aux bornes et le courant I(t) en fonction du temps.

Selon la théorie électrodynamique, on définit l'induction B et le champ magnétique H par des équations

$$B = \frac{1}{A} \int_0^t \phi(t') dt' \quad (20)$$

$$H = \frac{I}{\ell} \quad (21)$$

La perméabilité μ est alors définie par le rapport

$$\mu(T, P) = \frac{B}{H} \quad (22)$$

Dans le vide μ devient $\mu_0 = 1.256 \cdot 10^{-6}$ Vsec/Am.

L'équation (22) est une équation d'état du système considéré où la perméabilité μ est une fonction de la température et de la densité ρ . Les remarques faites à l'égard de la constante diélectrique s'appliquent ici également.

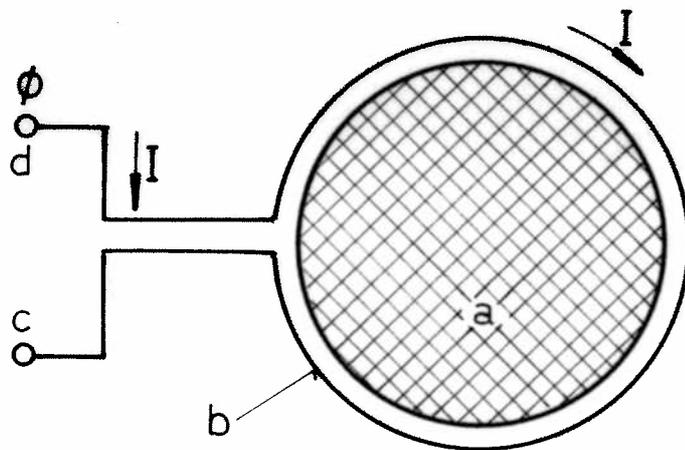


Fig. 8 Solenoïde à une spire

- a) Cylindre de matériel magnétique de section A et de longueur h
- b) Feuille conductrice entourant le cylindre
- c,d) Bornes,
- \emptyset Potentiel de la borne d par rapport à la borne c
- I Courant

Le travail à fournir au système lors d'une variation d'état peut être déterminé de la manière suivante:

$$\delta W = \phi dq = \phi I dt$$

Tenant compte de (20) et de (21), on trouve:

$$\delta W = A l H \frac{dB}{dt} dt$$

ce que l'on peut écrire comme:

$$\delta W = V H dB$$

avec le volume $V = A l$. Lorsqu'on varie en même temps le volume, on doit ajouter le travail $- p dV$:

$$\delta W = V H dB - p dV$$

Cette expression du travail n'est valable que dans la configuration indiquée en Fig. 8. Lorsque le champ n'est pas homogène, le travail doit être recalculé en tenant compte de la géométrie.

2.6 Le rayonnement thermique

Cet exemple concerne un système non matériel, mais très important: le rayonnement électromagnétique enfermé dans une enceinte dont les parois sont maintenues à une température T . Les parois émettent et absorbent sans cesse de l'énergie électromagnétique. Ce rayonnement est en équilibre avec les parois à la température T . On l'appelle rayonnement thermique ou rayonnement noir. Il exerce une pression sur les parois qui est donnée par l'équation d'état

$$p = \frac{1}{3} a T^4$$

avec

$$a = 7.56 \cdot 10^{-16} \text{ kg m}^{-1} \text{ sec}^{-2} \text{ deg}^{-4}$$

On observe que le volume V de l'enceinte n'y figure pas dans cette équation. On ne peut pas fixer p et T indépendamment. Pour spécifier l'état du rayonnement, il faut donner V et T ou V et p .

2.7 Transition de phase

Considérons un récipient à volume variable qui contient à la fois un liquide et sa vapeur. L'expérience montre que la pression de la vapeur est indépendante du volume, elle dépend uniquement de la température. L'équation d'état est donc:

$$p = p_0(T)$$

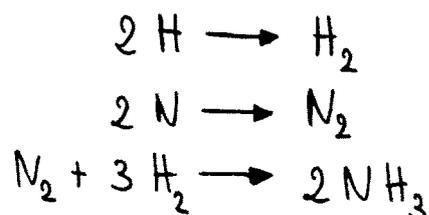
Elle rappelle donc l'équation d'état du rayonnement thermique, ce qui n'est pas un accident. Le travail, bien sûr, est donné par:

$$\delta W = -p dV$$

La thermodynamique permettra de déterminer la fonction $p_0(T)$.

2.8 Réactions chimiques

Considérons un récipient d'un volume V que l'on remplit d'une masse M_H d'hydrogène et d'une masse M_N d'azote. Ces gaz sont capables des réactions suivantes:



La dissociation s'écrirait avec une flèche \leftarrow . Nous désignons l'équilibre par la double flèche \longleftrightarrow . Ces formules n'ont pas le caractère d'une équation mathématique qui, elle, impose une condition. Tout au contraire, une formule de réaction chimique introduit une liberté.

Nous admettons que la température soit assez élevée pour qu'aucun des gaz ne se condense. L'expérience montre que les proportions des gaz varient avec la température T . A température élevée, le mélange est complètement dissocié en H et en O :

$$m_H = M_H, \quad m_N = M_N, \quad m_{H_2} = m_{N_2} = m_{NH_3} = 0.$$

A basse température, l'azote et l'hydrogène se combinent jusqu'à l'épuisement de l'un ou de l'autre. Il y aura donc seulement H_3N et H_2 ou bien H_3N et N_2 . A des températures intermédiaires, on trouve des mélanges à proportions variables.

Nous avons ici ce système dont l'état d'équilibre est complètement déterminé si l'on connaît V , T , M_H et M_N ; son degré de liberté est $\ell = 4$. La théorie thermodynamique permet de calculer pour chaque T et V les masses des différents gaz.

3 Le système thermodynamique et ses variables d'état

Définir le terme "système thermodynamique" c'est définir le domaine de validité de la théorie à développer. Par souci de généralité, on aimerait couvrir la plus vaste classe possible de systèmes physiques. Mais afin de limiter les difficultés, nous traiterons uniquement les systèmes qui tombent sous la définition suivante:

Un système thermodynamique est un système physique macroscopique dont les états d'équilibre peuvent être complètement spécifiés par des paramètres mesurant des propriétés macroscopiques du système. On appelle ces paramètres les variables d'état y_j . Leur choix n'est pas unique. La température est évidemment une variable d'état.

Le nombre ℓ de variables nécessaires à la spécification de l'état du système est le degré de liberté du système. Une fonction des variables d'état s'appelle une fonction d'état.

Des exemples de systèmes thermodynamiques ont été donnés au chapitre 2. Tout assemblage de systèmes thermodynamiques en est aussi un. Comme systèmes physiques qui ne sont pas thermodynamiques, citons la molécule et le système biologique. Le premier est exclu parce qu'il est microscopique, le deuxième parce qu'il ne possède pas d'états d'équilibre: en effet, l'approche à l'équilibre détruit tout système biologique.

4 Les équations d'état

Un système thermodynamique possède en général plus de variables qu'il n'en est nécessaire pour la spécification de son état. S'il y a n variables d'état $y_1, y_2 \dots y_n$, il existe $n - l$ relations entre elles

$$\phi_\alpha (y_1, y_2, \dots, y_n) , \quad \alpha = 1, 2, \dots, n-l$$

que l'on appelle les équations d'état. On peut les déterminer par l'expérience*.

Les équations d'état exactes ne sont que rarement connues. Le plus souvent, on doit travailler avec des approximations qui idéalisent la réalité et qui ne sont valables que dans un domaine restreint des variables.

Dans la pratique, le nombre de variables d'état que l'on doit considérer et par conséquent le nombre d'équations d'état dépend de la précision de la description thermodynamique désirée.

* A ce stade du développement rien ne limite le nombre des variables et le nombre des équations d'état: admettons que $y_1 \dots y_n$ soient des variables et que la fonction $\psi (y_1 \dots y_n)$ soit telle que l'équation

$$Y = \psi (y_1, y_2, \dots, y_n) \tag{a}$$

puisse être résolue d'une façon unique pour une des variables

$$y_1 = \varphi (Y, y_2, \dots, y_n)$$

Dans ce cas Y pourrait être considéré comme variable d'état supplémentaire et (a) comme équation d'état correspondante. Mais on verra dans le chapitre 6 que le nombre de variables dont on doit tenir compte est, en fait, donné par la forme du travail.

Il est important d'attirer l'attention sur le fait qu'il existe des systèmes qui ne possèdent pas d'équation d'état. Ce sont les milieux dont l'état, à un instant donné, ne dépend pas seulement des valeurs de certains paramètres à cet instant, mais aussi de leur histoire, c'est-à-dire des variations de ces paramètres dans le passé. Ces milieux avec hystérèse ne peuvent être traités par la théorie que nous développons.

5 Variations d'état

Une variation des variables d'état a la tendance de perturber l'équilibre du système. La perturbation est plus ou moins forte suivant la rapidité de la variation. Nous sommes ainsi amenés à distinguer entre différents états de déséquilibre. Si y est une variable d'état, nous appelons $dy/dt = \dot{y}$ la "vitesse".

L'équilibre, comme nous l'avons vu, est caractérisé par la constance des variables d'état. En pratique, on peut effectuer des variations d'état $y_k(t)$ avec des vitesses qui sont suffisamment petites pour qu'elles ne perturbent presque pas l'équilibre. Le système passe ainsi par une succession d'états d'équilibre, et l'on parle d'une variation à vitesse zéro.

En général, l'équilibre est détruit lorsque les vitesses dy_k/dt deviennent importantes. Mais si les vitesses sont suffisamment petites, les variables d'état $y_k(t)$ gardent leur sens. La spécification de l'état nécessite non seulement l variables $y_1(t) \dots y_{l-1}(t)$, mais également leurs vitesses, $dy_1/dt \dots dy_l/dt$. On parle alors d'une variation lente et d'un quasi-équilibre.

Si une perturbation est si forte qu'elle ne permet plus le quasi-équilibre, on peut distinguer deux cas. Dans le premier, il est possible de diviser le système Σ en systèmes partiels Σ_α dont chacun est dans son état de quasi-équilibre. On parle alors d'un équilibre partiel. Dans le second cas, il n'y a même plus d'équilibre partiel. Ces états de non-équilibre ne sont pas amenables à une description thermodynamique.

La spécification de l'état d'équilibre partiel nécessite les variables d'état et leurs vitesses pour chaque système partiel Σ_α

$$y_{\alpha k}(t), \quad \frac{dy_{\alpha k}}{dt}(t) \quad \alpha = 1, \dots, r$$
$$k = 1, \dots, l_{\alpha}$$

Il est évident que le nombre de variables nécessaires à spécifier un état d'équilibre partiel est plus grand que le nombre de paramètres y_k qui suffisent à déterminer un état d'équilibre.

Dans certains cas, le paramètre α est assimilé à la position \vec{r} dans l'espace physique. Le système partiel α est alors contenu dans l'élément de volume d^3r qui entoure le point \vec{r} . L'état d'équilibre partiel est spécifié par les champs

$$y_k(\vec{r}, t), \quad \frac{\partial y_k}{\partial t}(\vec{r}, t) \quad k = 1, \dots, l$$

et l'on parle d'un équilibre local.

6 Le travail lors d'une variation à vitesse nulle

Dans les exemples donnés au chapitre 2, nous avons constaté que l'expression du travail infinitésimal lors d'une variation d'état prend toujours la forme

$$\delta W = \sum_{j=1}^{l-1} f_j dx_j \quad (1)$$

La différentielle de la température dT ne figure jamais dans cette expression. Le nombre de termes est égal à $l-1$. Les x_j et les f_j sont des variables d'état. L'état peut être spécifié par la température T et les variables x_j . Les coefficients f_j peuvent être exprimés à l'aide des équations d'état

$$f_j = f_j(T, x_1, x_2, \dots, x_{l-1}) \quad j = 1, 2, \dots, l-1 \quad (2)$$

Il est facile de voir que la différentielle (1) est imparfaite. Si δW était parfaite, les coefficients devraient satisfaire

$$\frac{\partial f_j}{\partial T} = 0 \quad (3)$$

puisque le coefficient de dT est nul. Mais en fait les f_j dépendent de T en contradiction avec (3)*. Donc δW est imparfaite.

La forme différentielle de δW permet ainsi de distinguer trois classes de variables. La première ne contient que la température T ; la

* Il est vrai que dans beaucoup de cas pratiques $\partial f_j / \partial T$ est presque nul et négligeable; dans ces cas, qui n'intéressent pas la thermodynamique, on peut ignorer la température, comme en mécanique pure.

deuxième contient les $l-1$ variables x_j , dont les différentielles figurent en δW ; la troisième se compose des coefficients f_j . On appelle les x_j les coordonnées thermodynamiques du système et les f_j sont les forces thermodynamiques conjuguées. Les relations (2) exprimant les forces en fonction de la température et des coordonnées sont les équations d'état en leur forme normale.

Pour identifier, dans un cas concret, parmi toutes les variables, un jeu de coordonnées x_j , on doit former l'expression du travail δW , qui nous est donnée par la mécanique et l'électrodynamique.

L'état d'équilibre d'un système thermodynamique peut être représenté par un point dans un espace à l dimensions dont les coordonnées sont les x_j et T . Lors d'une variation d'état, le point représentatif trace une courbe dans cet espace.

L'expression (1) pour le travail n'est valable que lorsque les vitesses sont nulles. On constate que le travail δW change de signe si tous les accroissements dx_i changent de signe.

Lors d'une variation lente à vitesses non nulles, $\dot{x}_k \neq 0$, le système est mis dans un état de quasi-équilibre. Dans ce cas, un travail supplémentaire est fourni qui dépend des vitesses, comme nous le verrons dans le chapitre 9.

Les coordonnées x_i ne sont pas définies d'une façon unique. Toute transformation qui ne contient pas T donne un autre jeu de coordonnées \bar{x}_k .

Une transformation des coordonnées

$$x_k = x_k(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_{l-1}) \quad k = 1, 2, \dots, l-1$$

entraîne une transformation des forces. On trouve:

$$dx_k = \sum_{j=1}^{l-1} \frac{\partial x_k}{\partial \bar{x}_j} d\bar{x}_j$$

et

$$\delta W = \sum_k f_k \frac{\partial x_k}{\partial \bar{x}_j} d\bar{x}_j = \sum_j \bar{f}_j d\bar{x}_j$$

Donc les forces conjuguées aux \bar{x}_j sont

$$\bar{f}_j = \sum_{k=1}^{l-1} f_k \frac{\partial x_k}{\partial \bar{x}_j}$$

Prenons comme exemple le gaz parfait. Au lieu du volume V nous pouvons utiliser la densité comme nouvelle coordonnée.

$$x = \rho = \frac{m}{V}$$

Le travail s'écrit alors

$$\delta W = -pdV = \left(-\frac{R_0 m T}{AV}\right) \left(-\frac{m}{\rho^2} d\rho\right) = \frac{R_0 m T}{A\rho} d\rho = \bar{f} d\bar{x}$$

donc l'équation d'état dans sa forme normale s'écrit:

$$\bar{f} = \frac{R_0 m T}{A\rho}$$

Les équations d'état dans leur forme normale ainsi que les coordonnées et les forces des systèmes considérées dans le chapitre 2 sont données dans la table 3.

Tabelle 3

	δW	f_i	x_i
mécanique	$\vec{F} d\vec{x}$	F_x, F_y, F_z	x, y, z
électrique	ϕdq	ϕ	q
compression uniforme	$\left\{ \begin{array}{l} -p dV \\ \frac{p}{\rho^2} d\rho \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} -p \\ \frac{p}{\rho^2} \end{array}$	$\begin{array}{l} V \\ \rho \end{array}$
déformation d'un solide	$V \sum_{ij} \tau_{ij} d\varepsilon_{ij}$	$V \tau_{ij}$	ε_{ij}
travail de polarisation électrique	$VE dD$	VE	D
travail de magnétisation	$VH dB$	VH	B

7 Contraintes

7.1 Contraintes intégrales (holonomes)

Souvent l'expérimentateur impose des conditions au système à étudier qui limitent les variations d'état. On peut, par exemple, maintenir la pression d'un gaz constante. On parle alors d'une contrainte qui s'exprime par l'équation

$$P = P_0$$

La Fig. 9 montre schématiquement une autre contrainte. Un piston qui comprime le gaz est soumis à la force d'un ressort. Si l'on admet que le ressort est linéaire, la contrainte prend la forme:

$$p = k (V - V_0)$$

En général, les conditions expérimentales imposées au système sont exprimées par des équations de contrainte:

$$F_j (T, x_1, x_2, \dots, x_{\ell-1}) = 0 \quad j = 1 \dots k \leq \ell \quad (1)$$

où les fonctions F_j dépendent de la température et des coordonnées. Au plus, on peut imposer ℓ contraintes indépendantes. L'état du système est alors complètement défini.

Dans les applications, on rencontre très souvent le cas de $\ell-1$ contraintes indépendantes. Dans ce cas, toutes les variables peuvent être exprimées en fonction d'un seul paramètre

$$T(\alpha), \quad x_i(\alpha) \quad 1 \leq i \leq \ell-1$$

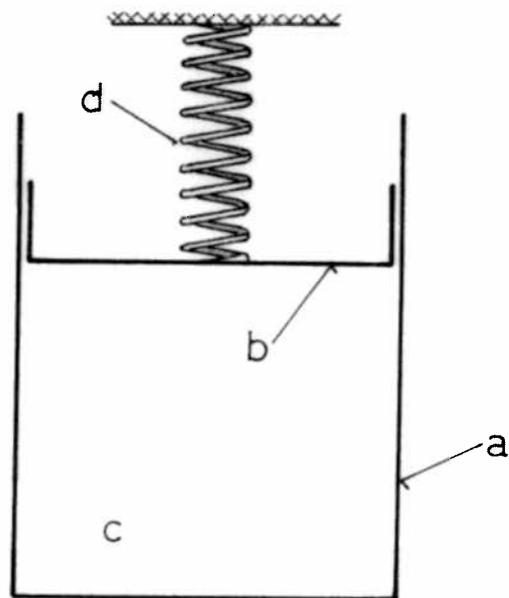


Fig. 9 Gaz comprimé par un ressort

- a) Cylindre
- b) Piston
- c) Gaz
- d) Ressort

où α peut être une des variables d'état. Chaque valeur de α spécifie un état. Les états accessibles sous $l-1$ contraintes s'alignent donc sur une courbe dans l'espace des variables.

7.2 Contraintes différentielles (non-holonomes)

Une contrainte s'exprime parfois sous forme différentielle. Si, dans le cas du fluide diélectrique, on veut limiter les variations d'état à celles pour qui le travail δW est nul, on doit imposer

$$-pdV + VE dD = 0 \quad (2)$$

comme contrainte différentielle. Puisque cette différentielle est imparfaite, on ne peut exprimer (2) sous la forme (1).

En général, les contraintes différentielles ont la forme:

$$\sum_{k=1}^{l-1} \Gamma_{jk} dx_k + \Gamma_{j0} dT = 0, \quad j = 1, 2, \dots, k \leq l \quad (3)$$

où les coefficients sont des fonctions de la température et des coordonnées

$$\Gamma_{jk} (T, x_1, x_2, \dots, x_{l-1})$$

Selon l'algèbre linéaire, les équations (3) peuvent être résolues pour les différentielles dx_k et dT moyennant $l-k$ différentielles arbitraires, $d\alpha_i$

$$dx_j = \sum_{i=1}^{l-k} \delta_{ji} (T, x_1, x_2, \dots, x_{l-1}) d\alpha_i$$
$$dT = \sum_{i=1}^{l-k} \delta_{0i} (T, x_1, x_2, \dots, x_{l-1}) d\alpha_i$$

Dans le cas de $l-1$ contraintes, ces relations se simplifient

$$dx_j = \gamma_j d\alpha \quad dT = \gamma_0 d\alpha$$

Dans ce cas, le point représentatif de l'état peut se déplacer uniquement sur une courbe dont le vecteur tangent a les composantes:

$$\{\gamma_0, \gamma_1, \dots, \gamma_{l-1}\}$$

II LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

8 La chaleur

Examinons l'expérience suivante. Une pièce de cuivre de masse m ayant la température T_1 est jetée dans un bac contenant une masse m_0 d'eau à la température T_0 . Les températures s'égalisent pour atteindre, après un certain temps, une température T finale intermédiaire. Lorsqu'on répète cette expérience avec différentes températures et différentes masses, on constate que le rapport des différences des températures est proportionnel au rapport des masses

$$\frac{T_f - T_0}{T_f - T_1} = - \lambda \frac{m_1}{m_0} \quad (1)$$

avec $\lambda = 9.22 \cdot 10^{-2}$

L'équation (1) peut être réécrite sous la forme:

$$m_0 (T_f - T_0) = \lambda m_1 (T_1 - T_f)$$

L'expérience s'interprète en disant qu'une quantité de chaleur Q est échangée entre le cuivre et l'eau, si l'on admet que cette chaleur est égale à:

$$Q = c_0 m_0 (T_f - T_0) = c_1 m_1 (T_1 - T_f)$$

On appelle les constantes c_0 , c_1 les capacités spécifiques de chaleur de l'eau et du cuivre. L'expérience, résumée par l'équation (1), ne peut donner que leur rapport

$$\frac{c_1}{c_0} = \lambda$$

Si l'on fixe arbitrairement la valeur c d'une seule substance, on peut déterminer, par des expériences analogues, les capacités de chaleur de toute autre substance.

On définit comme unité de chaleur la quantité de chaleur qui élève d'un degré la température d'un kilogramme d'eau. Cette unité s'appelle la kilocalorie: kcal. Ainsi la capacité spécifique de l'eau devient par définition $c_0 = 1 \text{ kcal kg}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ et la capacité spécifique du cuivre

$$c_1 = \lambda c_0 = 9.22 \cdot 10^{-2} \text{ kcal kg}^{-1} \text{ deg}^{-1}$$

Le produit $m_1 c_1 = C_1$ s'appelle la capacité de chaleur (totale) de la masse m_1 de cuivre. La table 4 donne des valeurs de la capacité spécifique de chaleur de quelques substances.

Tabelle 4

	Poids atomique ou moléculaire	Capacité de chaleur spécifique			
		kcal kg ⁻¹ deg ⁻¹		Joule kg ⁻¹ deg ⁻¹	
Alcool C ₃ H ₅ OH	58.1	66.5	10 ⁻²	27.8	10 ²
Aluminium	27.0	21.5	10 ⁻²	9.00	10 ²
Cuivre	63.5	9.22	10 ⁻²	3.86	10 ²
Argent	108	5.64	10 ⁻²	2.36	10 ²
Or	197	3.08	10 ⁻²	1.29	10 ²

Il est important de se rendre compte que ces expériences de transfert de chaleur sont faites sous une contrainte: le système est soumis à la pression atmosphérique qui reste constante pendant l'expérience. Nous verrons plus tard que la capacité de chaleur d'un système dépend des contraintes. Souvent cette dépendance est faible comme dans le cas des solides, mais elle peut être très importante.

Par des expériences analogues, on peut déterminer la capacité de tout système thermodynamique. S'il possède l degrés de liberté, il doit être soumis à $l-1$ contraintes.

Si le système n'est pas homogène, on ne peut répéter les expériences avec des masses différentes: la masse est une constante. Donc au lieu de (1) on trouvera:

$$\frac{T_f - T_i}{T_f - T_0} = -\lambda' m_0$$

et

$$Q = c_0 m_0 (T_f - T_0) = C (T_i - T_f)$$

La capacité de chaleur devient alors:

$$C = \lambda' m_0 c_0$$

Lorsque l'on fait ces mesures avec une précision suffisante, on constate que les capacités de chaleur dépendent de la température T , des coordonnées x_i et des contraintes. Les mesures doivent donc être faites dans un état bien déterminé, sous contraintes connues et en utilisant des faibles variations de températures et des petites quantités de chaleur échangées. Ainsi, on assure que le système reste à l'équilibre pendant le transfert de chaleur. La variation d'état symbolisé par

$$\delta Q = C dT$$

est une variation à vitesse zéro.

Ces expériences d'échange de chaleur pourraient nous donner la fausse impression que la chaleur est toujours conservée. Cependant, il est évident que cela n'est pas vrai en général. Lorsqu'on varie les coordonnées d'un système, sa température change suivant les équations d'état. Il y a donc production et destruction de chaleur.

Dans les expériences idéalisées, servant au développement de la théorie, on a souvent recours à des "sources de chaleur". Une source est un système dont la capacité de chaleur est très grande vis-à-vis des capacités des autres systèmes participant à l'expérience. Dans la limite $C = \infty$, la température de la source reste constante. Un autre système, de C fini, qui est en contact avec la source est ainsi maintenu à température constante. Les variations sous la contrainte $T = \text{const}$ s'appellent isothermes.

Un système qui est isolé thermiquement ne peut échanger de la chaleur avec l'extérieur. Les variations sous la contrainte $\delta Q = 0$ s'appellent adiabatiques*. Les variations à température constante $dT = 0$ s'appellent isothermes. Lorsque l'on impose les deux contraintes $\delta Q = 0$, $\delta X_i = 0$, on parle d'un système fermé.

Pour amener un système Σ d'une température T_1 à une température T_2 , par une variation à vitesse nulle, on procède à l'expérience idéalisée suivante. On s'imagine une série de sources dont les températures sont T_1 , $T_1 + \Delta T$, $T_1 + 2 \Delta T$, - - - -, $T_2 - \Delta T$, T_2 . L'intervalle ΔT est supposé infiniment petit. Ensuite, on met Σ en contact successivement avec chacune des sources.

Si l'on met un système qui est à la température T_1 en contact avec une

* En mécanique statistique le terme adiabatique sera employé dans un autre sens qu'il faudra distinguer soigneusement.

source T_2 , où $T_2 - T_1$ n'est pas infinitésimal, la conduction de chaleur devient irréversible. En effet, dans ce cas, des gradients de température se développent à l'intérieur de Σ , qui n'est plus en équilibre.

9 Dissipation

Examinons de plus près le cas du condensateur, mais tenant compte cette fois de la résistance R qui représente la résistance des fils et la résistance interne.

Le matériel diélectrique est caractérisé par $K(T)$. A l'état d'équilibre la relation entre la charge, la tension et la température est l'équation d'état du système

$$\phi = \frac{hq}{AK(T)}$$

Dès qu'un courant I charge ou décharge le condensateur, la tension totale aux bornes comprend un terme RI dû à la chute de tension provoqué par la résistance.

$$\begin{aligned}\tilde{\phi} &= \phi + RI \\ &= \frac{hq}{AK(T)} + R \frac{dq}{dt}\end{aligned}\quad (1)$$

puisque $I = dq/dt$. Nous voyons apparaître un terme proportionnel à une vitesse dq/dt . Le travail fourni au système devient alors:

$$\delta\tilde{W} = \tilde{\phi} dq = \frac{hq}{AK(T)} dq + R \frac{dq}{dt} dq$$

Par définition, la coordonnée du système est q et la force conjuguée est le coefficient de dq dans l'expression du travail δW lorsque le système est en équilibre, $dq/dt = 0$:

$$f = \phi = \frac{hq}{AK(T)}$$

On constate que le terme

$$R \frac{dq}{dt} dq = R \left(\frac{dq}{dt} \right)^2 dt \geq 0$$

n'est jamais négatif; il est nul seulement pour une variation à vitesse nulle. On appelle

$$\delta W^{\text{diss}} = R \frac{dq}{dt} dq \quad (2)$$

un travail dissipé, et

$$\phi^{\text{diss}} = R \frac{dq}{dt}$$

une force dissipative.

Nous citons ici comme exemple encore le frottement interne qui est décrit par les forces dissipatives

$$\sigma_{jk} = \nu' \frac{d\varepsilon_{jk}}{dt} + \nu'' \sum_{l=1}^3 \frac{d\varepsilon_{ll}}{dt} \delta_{jk} \quad (3)$$

où ν' , ν'' sont les coefficients de viscosité, σ_{jk} les tensions visqueuses et

$$\delta W^{\text{diss}} = \sum_{i,k=1}^3 \sigma_{jk} d\varepsilon_{jk} \geq 0 \quad (4)$$

Des forces dissipatives apparaissent en général dans tout système thermodynamique lorsqu'il subit des variations lentes $dx_i/dt \neq 0$. Ces forces dissipatives sont des fonctions de l'état et des vitesses

$$f_R^{\text{diss}} \left(T, x_i, \frac{dx_j}{dt} \right) \quad (5)$$

elles s'annulent lorsque toutes les vitesses sont nulles

$$f_R^{\text{diss}}(T, x_i, 0) = 0 \quad (6)$$

et le travail dissipé n'est jamais négatif

$$\delta W^{\text{diss}} = \sum_{i=1}^{l-1} f_i^{\text{diss}} dx_i \geq 0 \quad (7)$$

La force totale s'exprime donc en général par l'expression:

$$\tilde{f}_i = f_i(T, x_j) + f_i^{\text{diss}}\left(T, x_j, \frac{dx_k}{dt}\right) \quad (8)$$

où le premier terme est la force dans l'état d'équilibre et le deuxième est la force dissipative qui naît seulement lorsque $dx_k/dt \neq 0$.

L'équation (8) est en quelque sorte une "équation d'état généralisée" du quasi-équilibre. Le "thermodynamique des phénomènes irréversibles" s'occupe en grande partie des différentes formes de forces dissipatives. Les expressions qui les définissent y sont souvent appelées "relations phénoménologiques" ou "équations constitutives".

9.1 Variations d'état réversibles

L'expérimentateur peut librement imposer une variation $T(t)$, $x_j(t)$; en particulier, il peut exiger une variation symétrique dans le temps:

$$\begin{aligned} T(t) &= T(-t) \\ x_j(t) &= x_j(-t) \end{aligned}$$

L'équation (8) montre que les forces ne sont alors en général pas symétriques dans le temps puisque

$$\frac{dx_i}{dt}(t) = - \frac{dx_i}{dt}(-t)$$

Mais si la variation est à vitesse zéro, on trouve:

$$f_j(t) = f_j(-t)$$

Les variations à vitesse zéro sont donc réversibles. Les autres variations ne le sont pas. La table 5 montre schématiquement les relations entre les différents termes que nous avons introduits.

La thermodynamique classique que nous développons ici s'applique aux systèmes dont les forces peuvent être décomposées selon l'équation (8). Il existe des systèmes plus compliqués chez lesquels les forces dépendent non seulement de T, x_j, \dot{x}_k , à l'instant t mais aussi de l'histoire passée, c'est-à-dire des fonctions $T(t')$ et $x_j(t')$ pour $t' < t$. Nous ne pouvons pas les traiter ici.

Table 5

équilibre	↔	variation à vitesse zéro	↔	réversible
quasi-équilibre	↔	variation lente	→	irréversible
équilibre partiel	↔	variation rapide	→	irréversible
déséquilibre	↔	variation violente	→	irréversible

10 Le premier principe de la thermodynamique

On observe que le travail dissipé δW_{diss} est toujours accompagné d'un accroissement de la température, d'un échauffement du système. Le travail dissipé produit le même effet qu'un transfert d'une quantité de chaleur, proportionnel au travail dissipé.

Examinons une variation d'état lente adiabatique spécifiée par

$$\delta Q = 0, \quad x_i(1) \longrightarrow x_i(2), \quad \frac{dx_i}{dt} \neq 0$$

Lors de cette variation, la température passera de $T(1) \longrightarrow T(2)$ et un travail

$$\delta W^{\text{diss}}$$

sera dissipé.

Nous pouvons refaire cette variation, mais cette fois à vitesse zéro

$$\delta Q = 0, \quad x_i(1) \longrightarrow x_i(2), \quad \frac{dx_i}{dt} = 0$$

Mais on constatera que cette fois la température atteindra une valeur inférieure

$$T_0(2) < T(2).$$

Afin d'obtenir la température finale précédente, tout en gardant les coordonnées constantes, on doit transférer une certaine chaleur δQ au système

$$\delta Q = C_x [T(2) - T_0(2)]$$

C_x est la capacité de chaleur sous la contrainte $x_i = \text{const.}$

L'expérience montre que:

$$\delta Q = \delta W^{\text{diss}} / \beta$$

avec une constante β qui est indépendante du système et de la variation d'état contemplée.

De nombreuses expériences de ce genre ont effectivement été réalisées par J.P. Joule (1818 - 1898) qui a déterminé la constante:

$$\beta = 4.18 \cdot 10^3 \text{ Joules/kcal}^{-1}$$

En multipliant toute chaleur avec β on peut l'exprimer en unités d'énergie, en Joules

$$\overline{\delta Q} = \beta \delta Q$$

Dans tout ce qui suit, nous exprimons la chaleur en unités d'énergie, omettant toutefois le trait supérieur. Une capacité de chaleur s'exprimera en Joule deg^{-1} .

Cette équivalence entre chaleur et travail nous conduit aux hypothèses suivantes (Robert Mayer, 1842):

- 1) Un système thermodynamique possède une énergie interne U qui est une fonction de son état, donc de sa température et des coordonnées x_i :

$$U(T, x_1, x_2, \dots, x_{l-1}) \quad (1)$$

- 2) L'énergie totale \mathcal{E} du système est la somme de l'énergie interne U , de l'énergie cinétique K et de l'énergie potentielle ϕ .

$$\mathcal{E} = U + K + \phi \quad (2)$$

L'énergie cinétique K est associée au mouvement global, macroscopique du système. Selon la mécanique

$$K = \frac{1}{2} M v^2 + \frac{1}{2} \sum_{ik} I_{ik} \omega_i \omega_k \quad (3)$$

où M est la masse totale, V la vitesse du centre d'inertie, I la matrice des moments d'inertie et ω la vitesse angulaire de rotation. L'énergie potentielle ϕ peut être due, par exemple, au champ de gravitation.

- 3) Un transfert d'énergie au système peut être effectué par le transfert d'une quantité de chaleur δQ ou en lui fournissant un travail $\delta \tilde{W}$ selon l'équation

$$d\mathcal{E} = d(U + K + \phi) = \delta W + \delta W^{\text{diss}} + \delta Q \quad (4)$$

Pour les systèmes au repos, $\phi = \text{const}$, $K = 0$, donc

$$dU = \delta W + \delta W^{\text{diss}} + \delta Q \quad (5)$$

Le travail et la chaleur représentent de l'énergie en transit. C'est uniquement pendant le transfert d'énergie que l'on peut distinguer entre travail et chaleur. L'énergie interne U ne peut pas être divisée de cette façon parce que δW , δW^{diss} et δQ ne sont pas des différentielles parfaites.

On appelle (4) ou (5) la première loi de la thermodynamique. L'aspect microscopique de cette loi est discuté dans l'appendice, chapitre 35.

11 Capacité de chaleur, forces et énergie interne

Nous démontrons ici une première conséquence de la première loi. Pour une variation à vitesse zéro, nous pouvons remplacer δQ par CdT et δW par $\sum_{i=1}^{l-1} f_i dx_i$. La première loi peut alors être réécrite sous la forme:

$$\sum_{i=1}^{l-1} f_i(T, x_j) \frac{dx_i}{dT} + C = \frac{\partial u}{\partial T} + \sum_{i=1}^{l-1} \frac{\partial u}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dT} \quad (1)$$

qui est valable pour toutes les contraintes dx_i/dT . On constate donc que la capacité de chaleur C est une fonction de T , x_j et des contraintes dx_i/dT :

$$C(T, x_j, \frac{dx_i}{dT})$$

La capacité de chaleur à coordonnées constantes satisfait l'équation particulièrement simple

$$C(T, x_j, 0) = C_x(T, x_j) = \frac{\partial u}{\partial T}$$

Dans le cas d'un gaz ou d'un liquide, on parle de la capacité à volume constant C_v

$$C_v(T, V) = \frac{\partial u}{\partial T}$$

Pour une variation à vitesse nulle, la contrainte adiabatique, $\delta Q = 0$, peut être exprimée par

$$C(T, x_j, \frac{dx_i}{dT}) = 0$$

12 Le gaz raréfié

Le gaz raréfié joue un rôle important en thermodynamique parce qu'il sert de thermomètre pour la température absolue. Nous connaissons jusqu'ici seulement son équation d'état

$$p = \frac{RT}{V} \quad (1)$$

avec

$$R = \frac{R_0 m}{A}$$

L'expérience permet d'établir les faits suivants: en mesurant les capacités à volume constant C_v et à pression constante C_p , on constate que leur différence est approximativement constante et vaut R :

$$C_p - C_v = R$$

Cette relation est d'autant mieux satisfaite que la densité du gaz est petite

L'équation (11.1) peut maintenant être utilisée pour en tirer une conclusion importante. Dans le cas du gaz raréfié, elle devient:

$$C(T, V, \frac{dV}{dT}) = \frac{\partial u}{\partial T} + \left(\frac{\partial u}{\partial V} + \frac{RT}{V} \right) \frac{dV}{dT}$$

En particulier, pour des variations à volume constant et à pression constante, la dernière équation donne:

$$C_v = \frac{\partial u}{\partial T} \quad (3)$$

$$C_p = \frac{\partial u}{\partial T} + \frac{\partial u}{\partial V} \frac{V}{T} + R \quad (4)$$

Les trois équations (2), (3) et (4) sont compatibles seulement si

$$\frac{\partial u}{\partial V} = 0 \quad (5)$$

Nous avons ainsi obtenu un résultat important: l'énergie du gaz raréfié est indépendante de son volume. Ce résultat peut être vérifié par l'expérience suivante:

Deux vaisseaux sont connectés par une vanne. Dans l'état initial, un gaz raréfié à la température T remplit l'un des vaisseaux, dont le volume est V_1 , l'autre est évacué. L'expérimentateur ouvre la vanne qui permet au gaz de remplir les deux vaisseaux dont le volume combiné est $V_2 > V_1$. En mesurant la température dans l'état final, on constate qu'elle est toujours égale à T . Pendant l'expansion, aucun travail ni aucune chaleur n'a été fourni au gaz, donc l'énergie possède la même valeur dans les états initiaux et finaux.

$$u(T, V_1) = u(T, V_2)$$

Puisque l'expérience donne toujours ce résultat pour toutes les valeurs V_1 et V_2 , on conclut que l'énergie est une fonction de T seule:

$$u(T) \quad (6)$$

ce qui est en accord avec (5).

Il est clair que l'on peut d'abord établir (5) par l'expérience; (2) en est alors une conséquence.

Un gaz hypothétique qui satisfait exactement l'équation d'état (1) et dont l'énergie ne dépend que de T s'appelle un gaz idéal. Si en plus son énergie est une fonction linéaire de la température, on l'appelle polytropic. Dans ce cas, les capacités C_v et C_p sont constantes et

$$u = C_v T + u_0$$

Considérons maintenant des variations adiabatiques d'un gaz idéal ,
 $C = 0$:

$$C(T, V, \frac{dV}{dT}) = C_v + \frac{RT}{V} \frac{dV}{dT} = 0$$

La contrainte adiabatique s'exprime donc par l'équation différentielle

$$\frac{C_v(T)dT}{T} + \frac{RdV}{V} = 0$$

L'intégrale en est

$$R \lg(V/V_0) = - \int_{T_0}^T \frac{C_v(T)dT}{T} \quad (7)$$

Si le gaz est polytropique C_v est constant et l'on obtient la contrainte adiabatique intégrée

$$\lg \frac{V}{V_0} = - \frac{C_v}{R} \lg \frac{T}{T_0}$$

ou bien

$$VT^{C_v/R} = V_0 T_0^{C_v/R} = \text{const}$$

L'équation d'état permet d'éliminer T pour obtenir la relation adiabatique entre V et p

$$pV^\gamma = \text{const}$$

avec le coefficient

$$\gamma = \frac{C_v + R}{C_v} = \frac{C_p}{C_v}$$

III LE SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

13 Une observation banale

Chacun sait par l'expérience quotidienne que la nature a tendance à égaliser les températures. Lorsque deux systèmes dont les températures sont différentes sont mis en contact thermique, une certaine quantité de chaleur passe par conduction du système plus chaud au système plus froid. C'est une des observations des plus banales qui soit. Pourtant, on peut en tirer des conséquences très profondes et importantes: une définition de la température qui est indépendante de tout thermomètre matériel; l'existence d'une nouvelle fonction de l'état que l'on appelle l'entropie; une relation qui relie l'échange de chaleur à la variation de cette entropie; le fait qu'un système fermé évolue spontanément vers un état d'équilibre qui maximise l'entropie. Ce fait est du plus haut intérêt puisqu'il permet d'établir les conditions générales de l'équilibre thermodynamique et en particulier de l'équilibre chimique.

On obtiendra également des équations différentielles qui permettront de calculer l'énergie et l'entropie à partir des équations d'état et de la capacité de chaleur, des relations entre les différentes forces et les capacités de chaleur.

En bref, tout ce qui est caractéristique de la thermodynamique se base sur cette observation que la chaleur passe toujours du système chaud au système froid.

Afin d'exploiter cette observation, nous examinons les variations cycliques

d'un système thermodynamique, qui représente une idéalisation d'une machine thermique (génératrice, frigorifique, four). Nous suivrons les arguments de N.-S. Carnot (1796 - 1832), perfectionnés principalement par R. Clausius (1822 - 1888) et W. Thomson (Baron Kelvin, 1824 - 1907). Ce développement est l'un des plus profonds et des plus beaux de la physique puisqu'il conduit d'une observation triviale avec un minimum d'hypothèses à des conclusions d'une grande importance et d'une validité très générale.

Notre développement s'applique d'abord à des systèmes thermodynamiques qui sont dans un quasi-équilibre. Au chapitre 28, on verra comment le concept de l'entropie peut être généralisé aux systèmes en équilibre partiel. La mécanique statistique enfin montrera que le concept de l'entropie a une signification pour tout système physique dans n'importe quel état.

14 Variations d'état cycliques

Dans les chapitres 14 à 17, nous utilisons une échelle de température arbitraire. Pour la distinguer de la température du thermomètre à gaz, choisie au chapitre 1, nous la désignons par τ .

Examinons un système thermodynamique qui peut être isolé ou mis en contact avec l'une ou l'autre des deux sources possédant les températures τ_1 et τ_2 , Fig. 10. On suppose que

$$\tau_1 < \tau_2 \quad (1)$$

Lorsque le système est en contact avec la source i qui possède la température τ_i , il est soumis à la contrainte isotherme

$$\tau = \tau_i \quad i = 1 \text{ ou } 2 \quad (2)$$

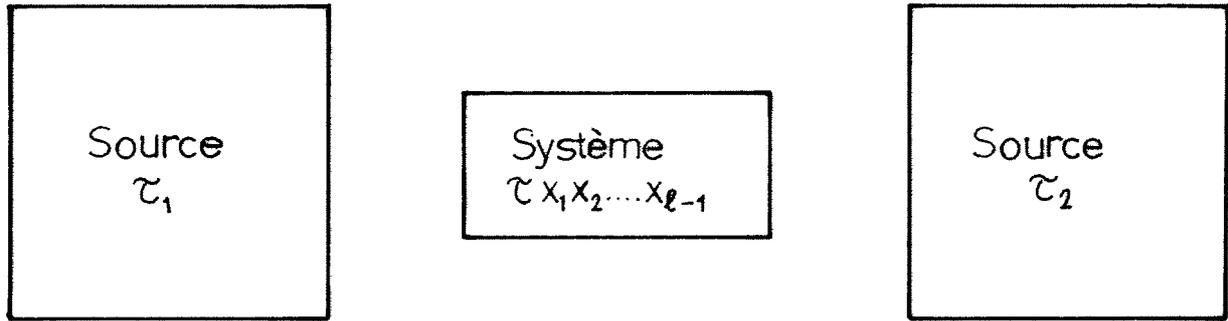
Si le système est isolé, il n'y a pas de transfert de chaleur,

$$\delta Q = 0 \quad (3)$$

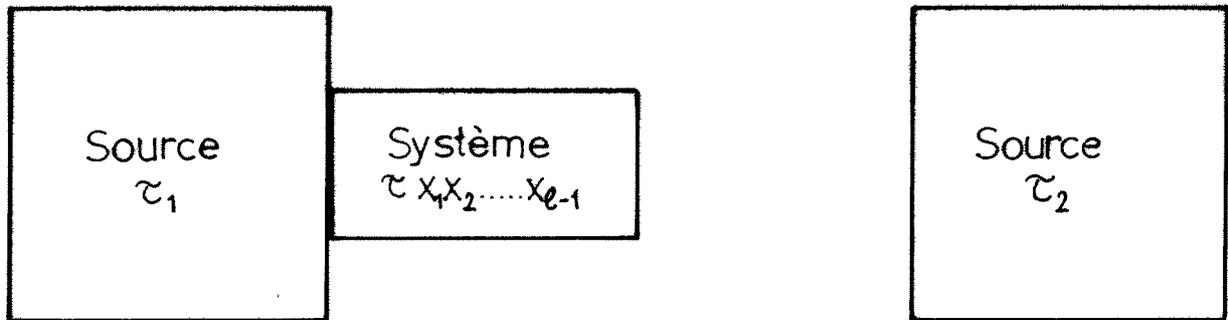
L'équation (3) représente la contrainte adiabatique sous forme d'une équation différentielle. Dans les deux cas, on peut encore choisir librement les $\ell-1$ coordonnées en fonction du temps.

$$x_j(t), \quad 1 \leq j \leq \ell-1$$

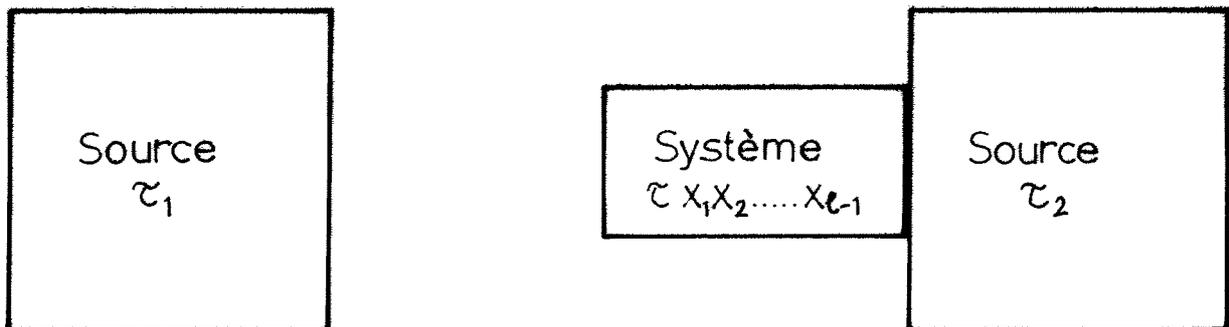
Admettons que l'on fasse passer le système par un cycle d'états, Fig. 11: toutes les variations sont lentes ou à vitesse zéro; dans ce dernier cas, elles sont réversibles. Dans l'état initial, le système possède la température τ_1 et les coordonnées $x_j(1)$.



a.)



b.)



c.)

Fig. 10 : a) Système isolé; b,c) Système en contact thermique avec la source 1, 2.

- 1) Variation adiabatique: les coordonnées varient de $x_j(1)$ à $x_j(2)$ pour que τ augmente de τ_1 à τ_2 .
- 2) Variation isotherme: $\tau = \tau_2$ les coordonnées varient de $x_j(2)$ à $x_j(3)$.
- 3) Variation adiabatique: coordonnées varient de $x_j(3)$ à $x_j(4)$ pour que τ revienne de τ_2 à τ_1 .
- 4) Variation isotherme: $\tau = \tau_1$, les coordonnées reviennent de $x_j(4)$ à $x_j(1)$.

Ainsi le système se retrouve dans son état initial. Cette expérience idéalisée a été conçue par N.S. Carnot (1796 - 1832). On appelle cette variation cyclique: un cycle de Carnot, et le système thermodynamique ainsi affecté: une machine de Carnot*.

Pendant les variations 2 et 4, le système accepte de la chaleur δQ_i de la source à la température τ_i , $i = 1, 2$. Pendant tout le cycle, la variation des coordonnées demande un travail $\delta \tilde{W} = \delta W + \delta W^{diss}$.

La conservation de l'énergie s'exprime alors

$$\delta \tilde{W} + \delta Q_1 + \delta Q_2 = dU$$

* On pourrait admettre des variations quelconques. Dans ce cas, l'état du système pourrait être un équilibre partiel ou même un déséquilibre pour autant que les x_j et τ , au point de contact avec la source soient encore définis. Il est nécessaire que l'état initial soit un état d'équilibre et que le système revienne à cet état à la fin du cycle. Cependant, il est plus aisé de se limiter aux variations lentes et de généraliser les résultats plus tard au chapitre 28.

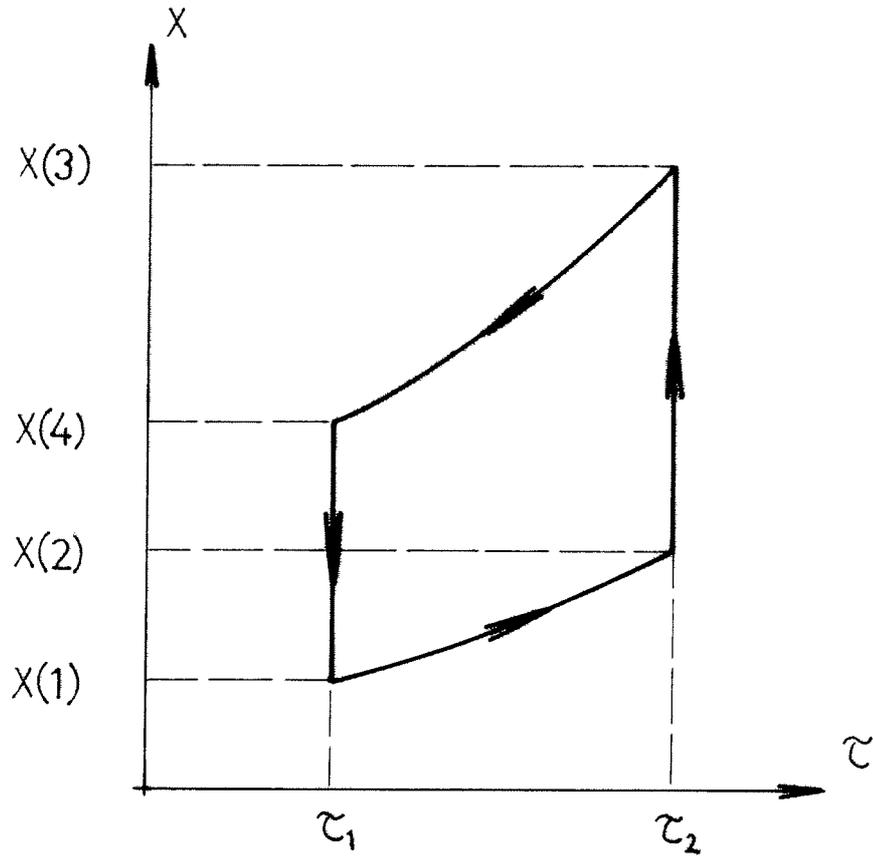


Fig. 11 : Schéma d'un cycle de Carnot. Si le système est un gaz $x = V$, $x(i) = V_i$.

Evidemment δQ_1 et δQ_2 ne sont jamais différents de zéro en même temps.
Si l'on intègre cette équation pendant le cycle

$$\oint \delta \widetilde{W} + \oint \delta Q_1 + \oint \delta Q_2 = \oint dU \quad (4)$$

On obtient:

$$W + Q_1 + Q_2 = 0$$

où W est le travail total fourni au système pendant le cycle et Q_i est la chaleur transférée au système de la source ayant la température T_i .
L'intégrale sur dU est nulle par définition.

15 Le second principe de la thermodynamique

Selon Clausius, nous formulons l'hypothèse suivante:

Il n'existe pas de système qui, lors d'une variation d'état cyclique, transporte de la chaleur d'une source froide à une source chaude, sans produire d'autres effets.

Cette hypothèse et toutes les conséquences que l'on en a déduites ont été vérifiées par l'expérience. On est en droit de l'accepter comme la deuxième loi fondamentale.

L'énoncé de cette loi contient le terme "cyclique" qui est essentiel. En effet, on peut très bien concevoir une suite de variations d'état qui transportent de la chaleur de τ_1 à τ_2 sans produire d'autres effets.

16 Le rendement d'une machine de Carnot

L'opération de la machine de Carnot est caractérisée par les valeurs de Q_1 , Q_2 , W qui satisfont la première loi

$$W + Q_1 + Q_2 = 0 \quad (1)$$

Appliquée à la machine de Carnot, la phrase "sans produire d'autres effets" doit signifier $W = 0$ puisque le travail reçu ou rejeté à l'extérieur représente tous les effets autres que le transport de chaleur. Ainsi, la deuxième loi se traduit par:

Dans un cycle complet une machine de Carnot ne peut accepter une chaleur à une certaine température et la rejeter à une température plus élevée sans accepter également un travail. Autrement dit,

si $W = 0 \quad (2)$

alors $Q_1 \leq 0, \quad Q_2 = -Q_1 \geq 0 \quad (3)$

Nous examinons maintenant deux cas qui représentent deux machines de Carnot. Pour la première, on admet:

$$Q_2 > 0, \quad Q_1 < 0 \quad W \leq 0$$

Elle représente donc un générateur qui accepte la chaleur Q_2 à la température τ_2 fournit un travail W et rejette un reste de chaleur Q_1 à la température $\tau_1 < \tau_2$. La variation d'état cyclique est supposée lente, mais à vitesse finie.

Nous nous imaginons une autre machine dont les variations cycliques sont effectuées à vitesse nulle, elles sont donc réversibles et le cycle peut être parcouru dans les deux sens. Si on affecte cette machine comme générateur, on a :

$$Q_2^r > 0 \quad Q_1^r < 0 \quad W^r < 0$$

Nous avons apposé l'index r afin d'indiquer qu'il s'agit d'un cycle réversible. Nous devons montrer que $W^r = 0$ n'est pas permis par la seconde loi. En effet, si l'on inverse le sens du cycle, on obtient :

$$\bar{Q}_2 = -Q_2^r \quad \bar{Q}_1 = -Q_1^r \quad \bar{W} = -W^r$$

donc

$$\bar{Q}_2 < 0 \quad \bar{Q}_1 > 0 \quad \bar{W} > 0$$

Selon la deuxième loi $\bar{W} = 0$ est interdit, donc $W^r < 0$. Dans ce mode d'opération, la machine représente un réfrigérateur.

Nous définissons le rendement η d'une machine de Carnot par :

$$\eta = -\frac{W}{Q_2} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{|Q_1|}{Q_2} \quad (4)$$

Le rendement satisfait donc les inégalités :

$$0 \leq \eta < 1 \quad (5)$$

Le rendement de la machine réversible devient :

$$\eta_r = -\frac{W^r}{Q_2^r} = -\frac{\bar{W}}{Q_2}$$

Puisque $\bar{W} \neq 0$, on trouve:

$$0 < \eta_r < 1 \quad (6)$$

Maintenant, nous faisons travailler ces deux machines en tandem, la deuxième comme réfrigérateur, en s'arrangeant pour que le travail fourni par le générateur soit juste utilisé par le frigorifique. Si $|W/\bar{W}| = p/q$, on fait exécuter par le générateur q cycles et par le frigorifique p cycles et l'on obtient ainsi $qW + p\bar{W} = 0$. En remplaçant qW par $-W$ et $p\bar{W}$ par \bar{W} , nous pouvons écrire:

$$W + \bar{W} = 0$$

La chaleur totale qui quitte la source 2 est:

$$Q_2 + \bar{Q}_2 = -\frac{W}{\eta} - \frac{\bar{W}}{\eta_r} = \bar{W} \left(\frac{1}{\eta} - \frac{1}{\eta_r} \right)$$

La seconde loi demande que cette chaleur ne soit pas négative. Puisque $\bar{W} > 0$

$$\frac{1}{\eta} - \frac{1}{\eta_r} \geq 0$$

ou

$$\eta_r \geq \eta \quad (7)$$

Si les deux machines sont réversibles, on trouve pour leurs rendements d'abord:

$$\eta_r^{(2)} \geq \eta_r^{(1)}$$

et puis en inversant le sens des cycles

$$\eta_r^{(1)} \geq \eta_r^{(2)}$$

Donc deux machines réversibles possèdent le même rendement

$$\eta_r^{(1)} = \eta_r^{(2)} = \eta_r$$

qui ne peut pas être dépassé par aucune machine. L'opération réversible est caractérisée uniquement par les deux températures $\tau_1 < \tau_2$. On en déduit que η_r ne dépend de rien d'autre que des deux températures

$$\eta_r(\tau_1, \tau_2)$$

On aurait pu choisir une autre échelle de température $\bar{\tau}$

$$\bar{\tau} = f(\tau)$$

où f est une fonction monotone et croissante.

Les températures des deux sources s'exprimeraient alors par:

$$\bar{\tau}_i = f(\tau_i),$$

et le rendement par une nouvelle fonction

$$\bar{\eta}_r(\bar{\tau}_1, \bar{\tau}_2)$$

Puisque la définition du rendement (4) est indépendante de l'échelle de température, on trouve:

$$\bar{\eta}_r(\bar{\tau}_1, \bar{\tau}_2) = \eta_r(\tau_1, \tau_2)$$

La forme fonctionnelle du rendement change avec la définition de la température, mais la valeur du rendement réversible est toujours la même.

Le rapport des chaleurs transférées d'une source à l'autre par la machine réversible est:

$$-\frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \eta_r = \varepsilon(\tau_1, \tau_2) \quad (8)$$

D'après (6)

$$0 < \varepsilon < 1 \quad (9)$$

17 La température thermodynamique

Nous avons utilisé une échelle de température τ arbitraire: τ pourrait être, par exemple, la tension ϕ d'un thermocouple. Mais on aurait tout aussi bien pu prendre une échelle de température τ' défini par

$$\tau' = \alpha + \sqrt{\tau}$$

En fait, toute fonction monotone croissante $h(\tau)$ définit une autre échelle de température

$$\tau'' = h(\tau)$$

h doit être monotone pour que la relation entre τ et τ'' soit unique, et croissante pour que τ'' croisse avec la température.

Nous avons établi une fonction $\mathcal{E}(\tau_1, \tau_2)$ de deux températures qui est indépendante de tout système matériel. Il est donc naturel de vouloir définir une température universelle à l'aide de cette fonction, par exemple, en posant $\tau^* = \mathcal{E}(\tau, \alpha)$.

Cependant, une telle définition n'a de sens que si \mathcal{E} est une fonction monotone et croissante de τ . Ceci est effectivement le cas. On peut s'en convaincre en étudiant l'expérience idéalisée suivante:

Deux machines de Carnot travaillent en cascade entre trois sources de température τ_1, τ_2, τ_3 , Fig. 12.

$$\tau_1 < \tau_2 < \tau_3 \tag{1}$$

On suppose qu'elles exécutent leurs cycles à vitesse zéro, donc réversiblement. Pour chacune des deux machines, on peut choisir librement la

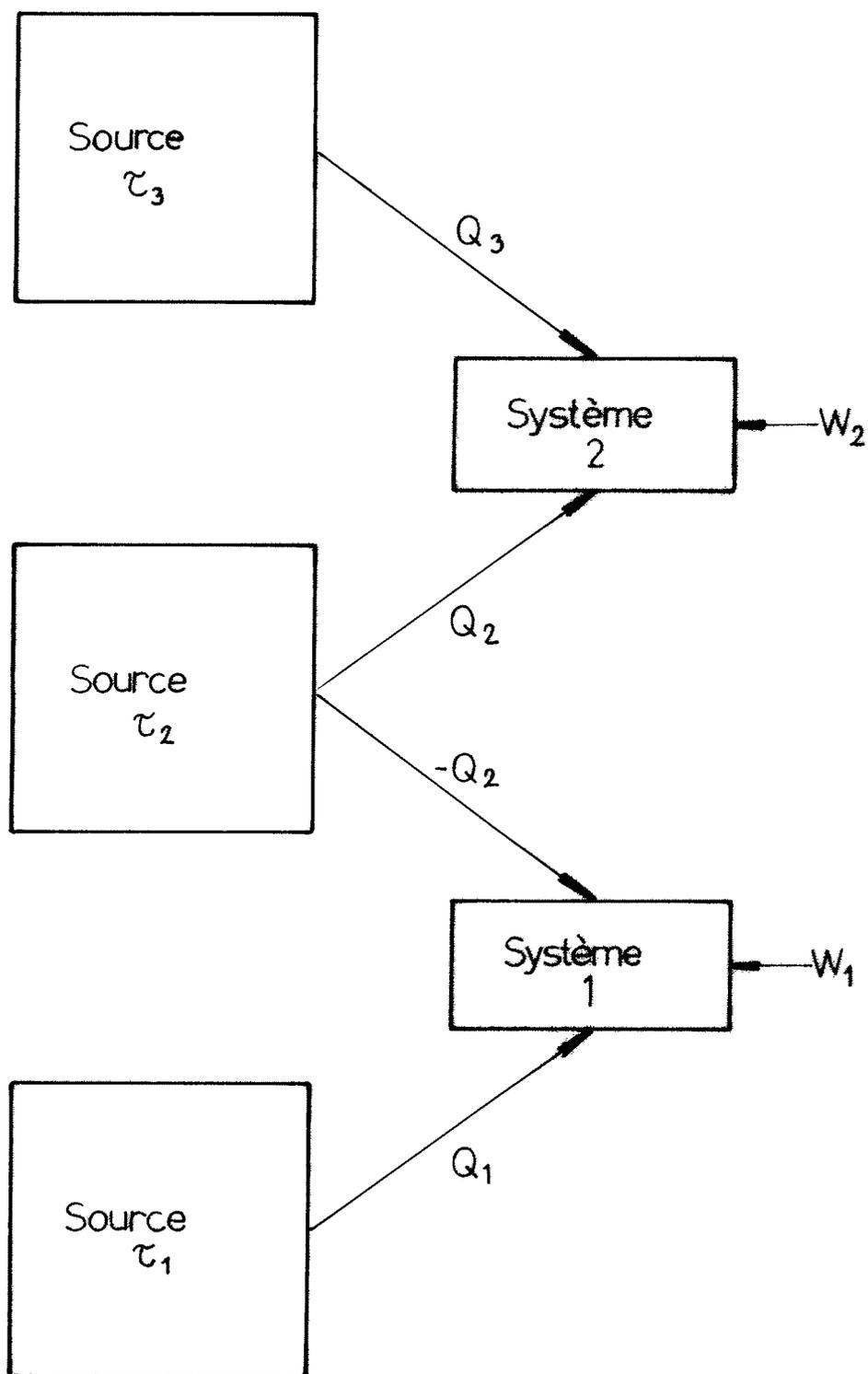


Fig. 12

Deux systèmes travaillant comme machines de Carnot entre trois sources de chaleur

chaleur qu'elle doit accepter à une des températures. Nous faisons les choix suivants: la machine 1 accepte la chaleur Q_3 à la température τ_3 et -selon (16.8)- transfère la chaleur

$$Q_2 = - \varepsilon(\tau_2, \tau_3) Q_3 \quad (2)$$

à la source 2. On demande à la machine 2 d'accepter la chaleur $-Q_2$ à la température τ_2 , elle rejette donc la chaleur

$$Q_1 = - \varepsilon(\tau_1, \tau_2) (-Q_2) \quad (3)$$

à la température τ_2 . Le résultat de cette opération est le transfert réversible de chaleur entre les sources τ_3 et τ_1 , accompagné d'un certain travail. Le rapport de Q_3 et Q_1 est donc nécessairement

$$Q_3 = - \frac{Q_1}{\varepsilon(\tau_1, \tau_3)} \quad (4)$$

En multipliant les trois équations (2), (3) et (4) on obtient:

$$1 = \frac{\varepsilon(\tau_1, \tau_2) \varepsilon(\tau_2, \tau_3)}{\varepsilon(\tau_1, \tau_3)}$$

ce que l'on peut écrire sous la forme:

$$\varepsilon(\tau_1, \tau_3) = \varepsilon(\tau_1, \tau_2) \varepsilon(\tau_2, \tau_3) \quad (5)$$

L'inégalité $\varepsilon \leq 1$ entraîne maintenant deux autres

$$\varepsilon(\tau_1, \tau_3) \leq \varepsilon(\tau_2, \tau_3) \quad (6)$$

et

$$\varepsilon(\tau_1, \tau_3) \leq \varepsilon(\tau_1, \tau_2)$$

Jusqu'ici les inégalités (1) ont été toujours respectées. Mais en récrivant (5) de la manière suivante

$$\varepsilon (\tau_1, \tau_2) = \frac{\varepsilon (\tau_1, \tau_3)}{\varepsilon (\tau_2, \tau_3)} \quad (7)$$

on voit que l'on peut étendre la définition de $\varepsilon (\tau_1, \tau_2)$ pour des valeurs $\tau_1 \geq \tau_2$. En effet, si l'on maintient $\tau_3 > \tau_1$ et $\tau_3 > \tau_2$, le membre de droite de (6) reste bien défini et sert de définition de $\varepsilon (\tau_1, \tau_2)$ si $\tau_1 \geq \tau_2$.

A l'aide de l'équation (7), on tire de l'inégalité (6) une nouvelle relation:

$$\varepsilon (\tau_1, \tau_2) \underset{<}{\overset{>}{\equiv}} 1 \quad \text{pour } \tau_1 \underset{<}{\overset{>}{\equiv}} \tau_2 \quad (8)$$

En combinant (7) et (8), on établit la monotonie de ε :

$$\varepsilon (\tau_1, \tau_3) \underset{<}{\overset{>}{\equiv}} \varepsilon (\tau_2, \tau_3) \quad \text{pour } \tau_1 \underset{<}{\overset{>}{\equiv}} \tau_2 \quad (9)$$

Puisque la fonction ε est positive, monotone et croissante de sa première variable, on peut l'utiliser pour définir une nouvelle température T^* en fonction de la température τ :

$$T^* = a \varepsilon (\tau, \alpha) \quad (10)$$

dans cette définition, a est une constante positive et α est une température fixe de l'échelle τ .

A première vue, il semble que cette nouvelle température dépende de deux paramètres arbitraires a et α . En fait, il n'y en a qu'un seul: si l'on

choisit α' au lieu de α , la température devient:

$$\begin{aligned} T' &= b \varepsilon(\tau, \alpha') \\ &= b \varepsilon(\tau, \alpha) \varepsilon(\alpha, \alpha') \\ &= [b \varepsilon(\alpha, \alpha')] \varepsilon(\tau, \alpha) \end{aligned}$$

c'est-à-dire

$$T' = a' \varepsilon(\tau, \alpha)$$

Il y a donc seulement ce facteur multiplicatif qui est arbitraire. Une échelle de températures définie par (10) s'appelle une température thermodynamique. Sa définition est indépendante d'un thermomètre matériel particulier. Une température thermodynamique est toujours positive.

Nous pouvons utiliser la définition (10) pour exprimer $\varepsilon(\tau_1, \tau_2)$ en fonction des températures thermodynamiques T_1^* et T_2^* . A cette fin, nous récrivons l'équation (7) avec $\tau_3 = \alpha$

$$\varepsilon(\tau_1, \tau_2) = \frac{\varepsilon(\tau_1, \alpha)}{\varepsilon(\tau_2, \alpha)} = \frac{T_1^*/a}{T_2^*/a} = \frac{T_1^*}{T_2^*}$$

La fonction ε possède donc une forme extrêmement simple

$$\varepsilon = \frac{T_1^*}{T_2^*}$$

et le rendement de la machine réversible devient:

$$\eta_r = 1 - \frac{T_1^*}{T_2^*}$$

Dans le paragraphe suivant, nous établirons la connexion entre la température thermodynamique T^* définie par (10) et la température absolue définie à l'aide du thermomètre à gaz.

18 La température thermodynamique et la température absolue

La connexion entre les deux température T et T^* est établie très rapidement en calculant le rapport

$$-\frac{Q_1}{Q_2} = \varepsilon \quad (1)$$

en fonction de T . Pour ce faire, nous analysons un cycle de Carnot réversible effectué par un gaz raréfié:

V_1, T_1	adiabatique	V_2, T_2
V_2, T_2	isotherme	V_3, T_2
V_3, T_2	adiabatique	V_4, T_1
V_4, T_1	isotherme	V_1, T_1

Selon (12.7) on trouve pour les deux variations adiabatiques

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v(T)dT}{T} + R \lg \frac{V_2}{V_1} = 0 \quad (2)$$

$$\int_{T_2}^{T_1} \frac{C_v(T)dT}{T} + R \lg \frac{V_4}{V_1} = 0 \quad (3)$$

qui donnent une relation entre V_1, V_2, V_3, V_4 . En effet, la différence des équations (2) et (3) est

$$R \lg \frac{V_2 V_4}{V_1 V_3} = 0$$

donc

$$\frac{V_4}{V_1} = \frac{V_3}{V_2} \quad (4)$$

Pour les variations isothermes, l'énergie reste constante, puisqu'elle ne dépend que de la température - donc

$$Q + W = 0$$

et

$$Q = -W = \int_{V_{in}}^{V_{fin}} \frac{RT}{V} dV = RT \lg \frac{V_{fin}}{V_{in}}$$

où V_{in} et V_{fin} sont les volumes initial et final de la variation isotherm. Appliqué aux deux variations isothermes du cycle de Carnot, ce résultat s'écrit:

$$Q_1 = RT_1 \lg \frac{V_1}{V_4}$$

$$Q_2 = RT_2 \lg \frac{V_3}{V_2}$$

En tenant compte de (4), on trouve ainsi le rapport des chaleurs transférées à T_1 et T_2

$$-\frac{Q_1}{Q_2} = \varepsilon = \frac{T_1}{T_2} \quad (5)$$

On constate que ε exprimé en fonction de la température absolue a une forme très simple.

A partir de la fonction ε nous pouvons définir selon (17.10) du chapitre précédent une température thermodynamique. En remplaçant τ par T , et utilisant (5), nous trouvons:

$$T^* = \frac{a}{\alpha} T$$

Puisque a/α est une constante, nous avons prouvé que la température absolue est une température thermodynamique.

Le rendement d'une machine de Carnot exprimé en température absolue devient simplement

$$\eta \leq \eta_r = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

19 L'entropie

Les chaleurs acceptées ou rejetées par une machine de Carnot réversible lors d'un cycle complet satisfont l'équation (18.5) du chapitre précédent

$$-\frac{Q_1}{Q_2} = \varepsilon = \frac{T_1}{T_2} \quad (1)$$

que l'on peut récrire sous la forme

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (2)$$

Une variation d'état cyclique et réversible (à vitesse nulle) d'un système thermodynamique peut être représentée par une courbe fermée dans l'espace des variables T, x_1, \dots, x_{l-1} . Cette courbe sous-tend une surface σ , Fig. 13, à deux dimensions.

Une telle variation peut être exécutée d'une manière approchée par une suite de variations infinitésimales qui sont alternativement adiabatiques et isothermes, Fig. 14.

Deux variations isothermes infinitésimales qui relient les mêmes courbes adiabatiques peuvent être complétées par un cycle de Carnot fictif, Fig. 14.

Ainsi on se rend compte que les chaleurs δQ_k et δQ_i acceptées pendant les deux variations isothermes satisfont l'équation (2)

$$\frac{\delta Q_i}{T_i} + \frac{\delta Q_k}{T_k} = 0$$

Donc la somme

$$\sum \frac{\delta Q_i}{T_i} = 0$$

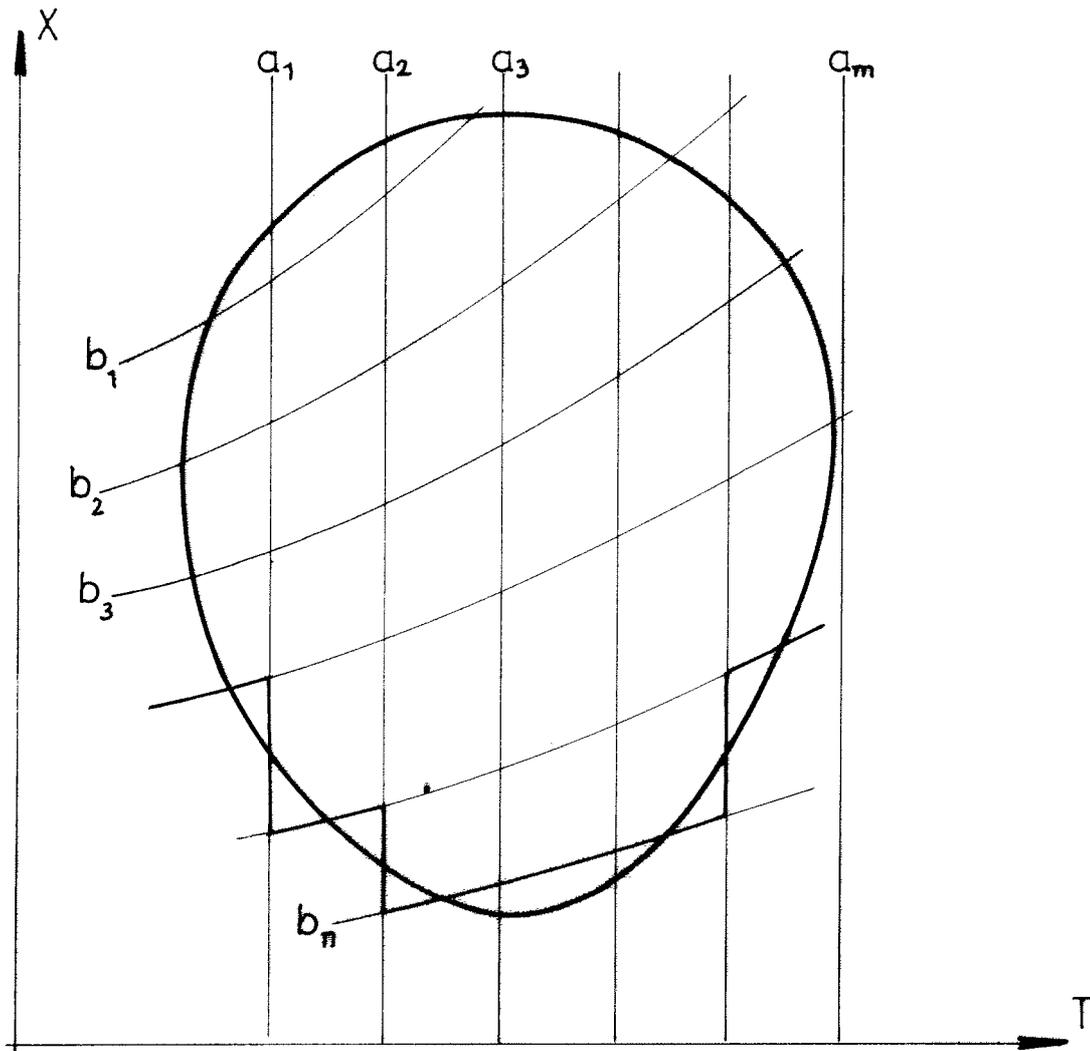


Fig. 13: Variation cyclique quelconque approchée par une succession de variations adiabatiques et isothermes. a_i représente les surfaces isothermes, b_i les surfaces adiabatiques dans l'espace $x_1 \dots x_{\ell-1}, T$.

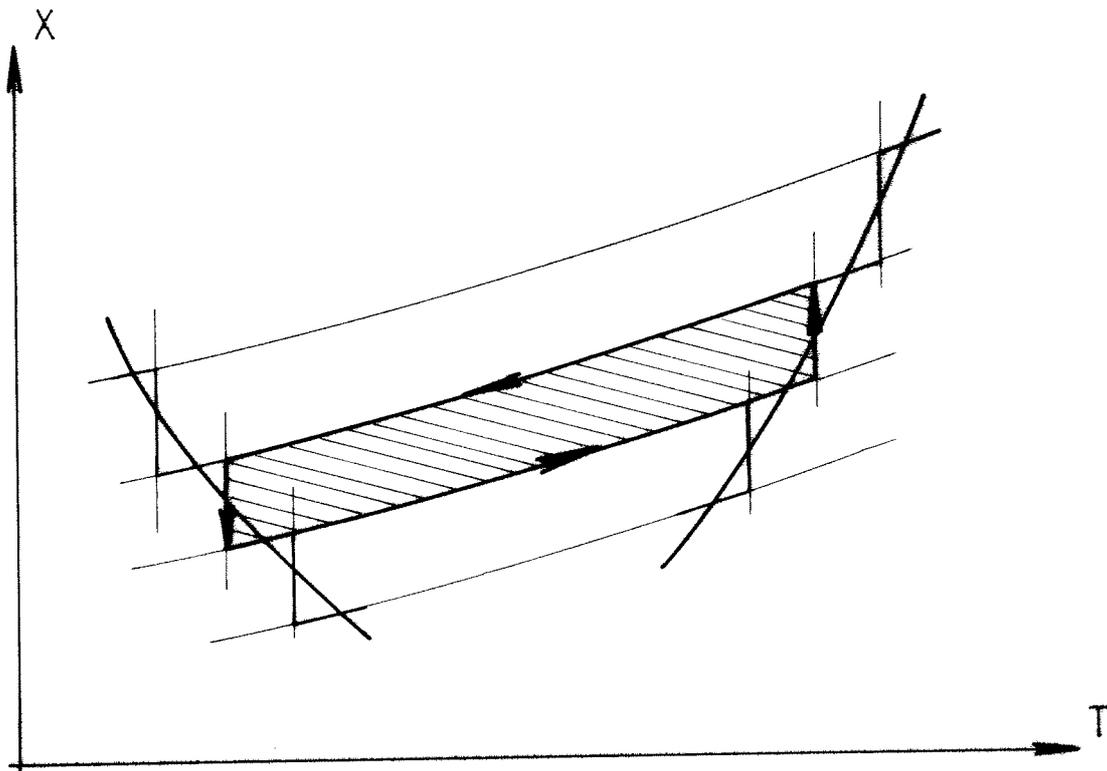


Fig. 14 : Variation cyclique quelconque décomposée en cycles de Carnot.

disparaît. En diminuant l'ampleur des pas adiabatiques et isothermes, on trouve dans la limite:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (3)$$

où l'intégrale s'étend sur n'importe quel parcours fermé.

On arrive ainsi aux conclusions suivantes:

Pour une variation d'état réversible, l'expression

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

est une différentielle parfaite. Par conséquent, il existe une fonction d'état

$$S(T, x_1, x_2, \dots, x_{l-1}) \quad (4)$$

dont la différentielle, pour une variation d'état réversible, est

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (5)$$

L'existence de la fonction S est une des conséquences de la deuxième loi de la thermodynamique. On appelle S l'entropie.

Considérons maintenant deux variations qui se distinguent uniquement par la vitesse dx_1/dt . Pour les deux variations les coordonnées et la température parcourent les mêmes valeurs: T, x_1 , dT et dx_1 sont identiques. Cependant, la première variation est à vitesse nulle $dx_1/dt = 0$, donc réversible et tandis que la deuxième est lente, donc irréversible. La première loi affirme pour la variation lente

$$du = \delta W + \delta W^{\text{diss}} + \delta Q$$

et pour la variation réversible

$$du = \delta W + \delta Q^{\text{rev}}$$

où dans les deux cas

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \sum_i \frac{\partial U}{\partial x_i} dx_i$$

$$\delta W = \sum_i f_i dx_i$$

Donc

$$\delta Q^{\text{rev}} = \delta W^{\text{diss}} + \delta Q$$

Selon l'équation (5), nous trouvons ainsi, pour une variation lente

$$dS = \frac{\delta W^{\text{diss}} + \delta Q}{T} \quad (6)$$

Puisque $\delta W^{\text{diss}} > 0$, il en suit

$$dS > \frac{\delta Q}{T} \quad (7)$$

pour une variation lente. L'équation (5) apparaît maintenant comme un cas particulier et l'inégalité (7) comme une conséquence de (6) qui est valable pour toute variation lente. Nous rappelons que dans une variation lente, par définition, le système possède une température et les coordonnées gardent leur signification habituelle.

Dans certains textes le résultat (7) est présenté sans faire appel ni aux variations à vitesse finie, ni au travail dissipé. On y distingue uniquement les variations réversibles et irréversibles, et l'on définit l'entropie uniquement pour les états d'équilibre. L'inégalité (7) perd alors son sens puisque l'on n'y dit pas ce qu'est l'entropie dans un état de non-équilibre.

Notre développement fait appel aux variations lentes et définit l'entropie pour le quasi-équilibre. On obtient en même temps l'équation (6) qui est précise et contient l'inégalité (7). Nous avons ainsi préparé le terrain pour la "thermodynamique des phénomènes irréversibles", c'est-à-dire du quasi-équilibre en notre terminologie.

Il est bien connu que l'inégalité (7) possède une validité beaucoup plus générale que l'on ne pourrait penser à ce stade du développement. Dans le chapitre 28 nous généraliserons l'équation (6) et l'inégalité (7) pour les équilibres partiels.

20 Résumé

Les résultats obtenus jusqu'ici peuvent être résumés ainsi: l'état de quasi-équilibre d'un système thermodynamique à l degrés de liberté est déterminé par la température T , les coordonnées x_i et leurs vitesses dx_i/dt .

Les équations d'état généralisées donnent les forces

$$\tilde{f}_i = f_i(T, x_1, x_2, \dots, x_{l-1}) + f_i^{\text{diss}}(T, x_1, \dots, x_{l-1}, \frac{dx_1}{dt}, \dots, \frac{dx_{l-1}}{dt}) \quad (1)$$

les f_i s'appellent les forces conjuguées aux x_i et les f_i^{diss} sont les forces dissipatives.

Seules les variations à vitesse nulle sont réversibles, elles maintiennent l'équilibre à tout instant.

Du point de vue expérimental, le système est caractérisé par les \tilde{f}_i et par la capacité de chaleur à coordonnées constantes

$$C_x(T, x_i) = \left. \frac{\delta Q}{dT} \right|_{x_i = \text{const}} \quad (2)$$

où δQ est la chaleur apportée au système par conduction, lors d'une variation d'état à vitesse zéro.

Il existe deux fonctions d'état, l'énergie et l'entropie

$$U(T, x_1, \dots, x_{l-1}) \quad (3)$$

$$S(T, x_1, \dots, x_{l-1}) \quad (4)$$

qui sont définis dans l'état de quasi-équilibre, mais qui ne dépendent pas des vitesses et qui obéissent aux deux lois de la thermodynamique :

$$\text{I} \quad dU = \delta W + \delta W^{\text{diss}} + \delta Q \quad (5)$$

$$\text{II} \quad dS = \frac{\delta W^{\text{diss}} + \delta Q}{T} \quad (6)$$

où

$$\delta W = \sum_{i=1}^{l-1} f_i dx_i \quad (7)$$

$$\delta W^{\text{diss}} = \sum_{i=1}^{l-1} f_i^{\text{diss}} dx_i \quad (8)$$

Les équations (5) et (6) montrent que seules les variations d'énergie et les variations d'entropie ont une signification physique. Les valeurs que l'on attribue à U et à S dans un état donné sont arbitraires. On peut donc fixer arbitrairement les deux constantes d'intégration pour chaque système thermodynamique indépendant. Cette règle acquiert une grande importance lorsque l'on traitera les transformations de phase et les réactions chimiques.

Les deux équations (5) et (6) peuvent être combinées en une seule

$$dU = TdS + \delta W \quad (9)$$

qui est valable pour toutes les variations lentes. Elle ne contient pas les vitesses \dot{x}_i .

L'entropie et l'énergie ont une signification indépendante du jeu particulier de coordonnées utilisées. Lors d'un changement de coordonnées

$$\begin{aligned}\bar{x}_\alpha &= \bar{x}_\alpha(x_1, \dots, x_{l-1}) & \alpha &= 1, \dots, l-1 \\ x_i &= x_i(\bar{x}_1, \dots, \bar{x}_{l-1}) & i &= 1, \dots, l-1\end{aligned}$$

les nouvelles forces conjuguées sont

$$\bar{f}_\alpha = \sum_{i=1}^{l-1} f_i \frac{\partial x_i}{\partial \bar{x}_\alpha}$$

Les nouvelles fonctions \bar{U} et \bar{S} sont obtenues par simple substitution

$$\begin{aligned}\bar{U}(T, \bar{x}_\alpha) &= U(T, x_i(\bar{x}_\alpha)) \\ \bar{S}(T, \bar{x}_\alpha) &= S(T, x_i(\bar{x}_\alpha))\end{aligned}$$

Nous devons insister sur le fait que la transformation des coordonnées ne doit pas dépendre de la température. Sinon $d\bar{x}_\alpha$ dépendrait aussi de dT et le travail n'aurait plus la forme (7), (8).

Si le système Σ peut être décomposé en deux systèmes partiels Σ_1 et Σ_2 on peut définir les énergies U_1, U_2 et les entropies S_1, S_2 appartenant à chaque système partiel.

Puisque

$$\begin{aligned}\delta W &= \delta W_1 + \delta W_2 \\ \delta W^{\text{diss}} &= \delta W_1^{\text{diss}} + \delta W_2^{\text{diss}} \\ \delta Q &= \delta Q_1 + \delta Q_2\end{aligned}$$

il est évident que

$$\begin{aligned}du &= du_1 + du_2 \\ ds &= ds_1 + ds_2\end{aligned}$$

On peut donc choisir les constantes d'intégration telles que

$$U = U_1 + U_2$$

$$S = S_1 + S_2$$

On dit que les fonctions U et S sont additives.

Dans les chapitres précédents, nous avons essayé de montrer comment ces bases sont ancrées dans l'expérience. Mais si l'on accepte d'emblée ces bases de la thermodynamique, on peut commencer le cours avec ce résumé.

21 Les équations différentielles reliant l'énergie et l'entropie aux équations d'état et la capacité de chaleur

L'expérimentateur qui examine un système thermodynamique ne peut mesurer directement ni l'énergie ni l'entropie. Mais il peut déterminer les équations d'état

$$f_j = f_j(T, x_1, \dots, x_{l-1}) \quad (1)$$

et la capacité de chaleur

$$C = C(T, x_i, \frac{dx_j}{dT}) \quad (2)$$

sous une contrainte de son choix. Nous montrons ici que ces fonctions empiriques suffisent à déterminer l'énergie et l'entropie à des constantes additives près.

Nous utilisons l'équation (20.9)

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^{l-1} f_i dx_i \quad (3)$$

Nous exprimons dS et dU par les différentielles dT et dx_i

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} dT + \sum_{i=1}^{l-1} \frac{\partial S}{\partial x_i} dx_i$$

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \sum_{i=1}^{l-1} \frac{\partial U}{\partial x_i} dx_i$$

Ainsi on obtient les équations différentielles partielles:

$$\frac{\partial U}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad (4)$$

$$\frac{\partial U}{\partial x_i} = T \frac{\partial S}{\partial x_i} + f_i \quad (5)$$

Entre les équations (4) et (5), on peut éliminer une fois S et une fois U.

$$\frac{\partial U}{\partial x_i} = - T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{f_i}{T} \right) \quad (6)$$

$$\frac{\partial S}{\partial x_i} = - \frac{\partial f_i}{\partial T} \quad (7)$$

Les dérivées de l'énergie et de l'entropie par rapport aux coordonnées sont ainsi exprimées par les forces f_i . Ces forces sont exprimées par les équations d'état qui sont, en thermodynamique, d'origine empirique.

Il nous manque encore une équation exprimant $\partial U / \partial T$ ou $\partial S / \partial T$ en fonction d'une quantité empirique. La capacité de chaleur définie (pour une variation à vitesse zéro) par l'équation

$$\delta Q = C(T, x_j, \frac{dx_j}{dT}) dT \quad (8)$$

doit être utilisée. En remplaçant δQ par TdS , on obtient l'équation désirée

$$\frac{\partial S}{\partial T} + \sum_{i=1}^{l-1} \frac{\partial S}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dT} = \frac{1}{T} C(T, x_j, \frac{dx_i}{dT}) \quad (9)$$

Dans le cas particulier de la capacité à coordonnées constantes, $dx_i / dT = 0$, la dernière équation se simplifie

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_x(T, x_j)}{T} \quad (10)$$

et à l'aide de (4) on obtient:

$$\frac{\partial U}{\partial T} = C_x(T, x_j) \quad (11)$$

L'équation (5) peut être réécrite sous la forme

$$f_i = \frac{\partial u}{\partial x_i} - T \frac{\partial s}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} [u - Ts] \quad (12)$$

Les équations d'état sont ainsi obtenues par différentiation à partir de l'énergie et de l'entropie. Une conséquence importante de l'équation (12) est l'irrotationalité des forces

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_k} = \frac{\partial f_k}{\partial x_i} \quad (13)$$

Les différentes équations d'état d'un système sont donc liées par la relation (13).

En comparant $\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial x_j}$ calculé une fois à partir de (11) et une autre fois à partir de (6), on arrive à la condition:

$$\frac{\partial C_x}{\partial x_j} = -T \frac{\partial^2 f_i}{\partial T^2} \quad (14)$$

Les capacités de chaleur sous différentes contraintes ne sont pas indépendantes. En effet, après avoir éliminé l'entropie de l'équation (9) à l'aide de (7), (10), on obtient:

$$C(T, x_j, \frac{dx_k}{dT}) = C_x(T, x_j) - T \sum_{i=1}^{l-1} \frac{\partial f_i}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dT} \quad (15)$$

Résumons les résultats de ce paragraphe: (a) nous avons prouvé que des fonctions empiriques (1) et (2) ne sont pas indépendantes, mais qu'elles obéissent aux équations (13), (14) et (15) qui les relient entre elles; (b) nous avons établi les équations différentielles partielles du premier ordre qui relient l'énergie et l'entropie aux quantités empiriques (6), (7), (10) et (11). L'intégration de ces équations détermine l'énergie et l'entropie jusqu'à des constantes additives qui ne dépendent ni de T ni des coordonnées x_j . Ces constantes additives jouent un rôle important dans la théorie des équilibres chimiques. Elles ne sont point arbitraires, et doivent être déterminées plus tard.

22 Le potentiel de Helmholtz

H. von Helmholtz (1821 - 1894) introduisit la fonction

$$F(T, x_i) = U(T, x_i) - TS(T, x_i) \quad (1)$$

qu'il appelait l'énergie libre. Les dérivées de F sont facilement obtenues en tenant compte de (21.4) et de (21.12) :

$$\frac{\partial F}{\partial T} = -S \quad , \quad \frac{\partial F}{\partial x_i} = \mu_i \quad (2)$$

Ces équations représentent le gradient de la fonction F dans l'espace T, x_i . La capacité de chaleur devient :

$$C_x = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \quad (3)$$

Lorsque l'on connaît les équations d'état, $f(T, x_j)$ et la capacité de chaleur $C_x(T, x_j)$, il est souvent plus commode d'intégrer les équations (2) et (3) pour obtenir F au lieu de calculer U et S séparément, selon les équations du chapitre 21. Les équations

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} \quad U = F - T \frac{\partial F}{\partial T} \quad (4)$$

donnent ensuite l'énergie et l'entropie. Inversément, la connaissance de la seule fonction F nous donne l'entropie, l'énergie et les équations d'état.

Puisque U et S ne sont jusqu'ici définis qu'à une constante près, on peut

ajouter à toute solution F une fonction linéaire de la variable T seule sans affecter les équations (2), (3) et (4).

En chimie, le terme énergie libre est utilisé dans un autre sens. Afin d'éviter des confusions, nous appelons F le potentiel de Helmholtz. Il existe d'autres potentiels thermodynamiques que nous connaissons au chapitre 26.

IV SYSTEMES A COMPOSITION VARIABLE

23 Transitions de phase et réactions chimiques

Dans ce chapitre nous généralisons la notion de système thermodynamique pour y inclure les mélanges homogènes. Un tel mélange, liquide, solide ou gazeux est caractérisé par les masses m_h ($h = 1, \dots$) des différentes substances qu'il contient.

Les masses variables représentent de nouveaux degrés de liberté. Ainsi les transformations de phase et les réactions chimiques peuvent être décrites par la variation de masses des différentes substances qui participent aux transformations. Des systèmes considérés jusqu'ici comme indépendants ne sont parfois que représentants d'un même système en différents états. Ainsi la glace, l'eau, la vapeur d'eau, l'oxygène et l'hydrogène sont des états particuliers d'un seul système.

A ces transformations d'état, nous essayons d'appliquer les lois générales de la thermodynamique. Avant de pouvoir le faire, nous devons nous convaincre que, en principe, ces transformations peuvent être faites d'une façon réversible, c'est-à-dire à vitesse nulle, par succession d'états d'équilibre.

Voici les expériences de principe, idéalisées bien sûr, qui rendent possible d'effectuer toutes ces transformations réversiblement.

Afin de décomposer un mélange solide quelconque, on le chauffe sous contraintes quelconques. Il subit alors différentes transformations de phase. Mais si l'on continue à augmenter sa température, le mélange

finit par devenir gazeux, pourvu que son volume soit suffisamment grand. Pendant ce processus, les substances se décomposent de plus en plus pour former finalement un mélange gazeux d'éléments.

Afin de séparer réversiblement les différents gaz élémentaires, on peut exploiter les gradients de concentration des différents gaz dans le champ de gravitation: pour séparer, par exemple, l'hydrogène de l'oxygène, on place le mélange dans un cylindre de très grande hauteur dans le champ de gravitation. On peut alors soustraire réversiblement à la base un mélange enrichi en O, au sommet un mélange enrichi en H. En répétant le procédé, on peut arriver à n'importe quel degré de pureté de séparation. Il importe peu que cette méthode soit mal pratique, l'essentiel est qu'elle soit possible en principe, c'est-à-dire qu'aucune loi de la physique ne l'interdise.

De cette manière, on peut se convaincre qu'il est possible de séparer réversiblement les différents gaz, donc aussi constituer et décomposer réversiblement toutes les substances.

La séparation des gaz décrite ici peut être résumée par l'action de membranes semi-perméables. Une membrane qui est semi-perméable au gaz A est une membrane qui laisse passer librement le gaz A, mais retient tous les autres, Fig. 15. A l'exception peut-être de la feuille de Nickel ou de Palladium chauffée qui ne laisse passer que l'Hydrogène, il n'existe pas de membrane semi-perméable parfaite. La membrane semi-perméable est un dispositif d'expérimentation idéalisée qui permet la séparation des gaz par des moyens simples et purement mécaniques.

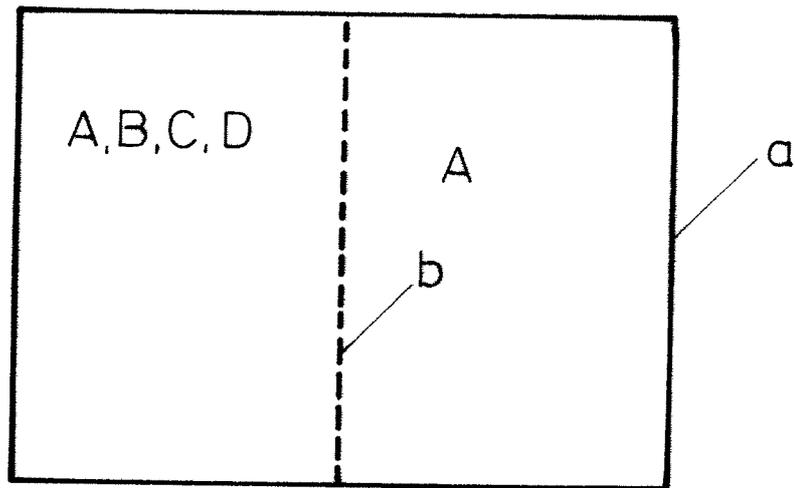


Fig. 15: La membrane semipermeable au gaz A
laisse passer librement le gaz A ,
mais retient tous les autres gaz B,C,D

- a) réceptient
- b) membrane semipermeable

24 Le potentiel chimique

Ce chapitre et les deux suivants, contiennent des développements purement formels, mais utiles à la suite.

Les masses sont donc des nouvelles variables qui s'ajoutent à celles que nous connaissons déjà. L'état du mélange est maintenant spécifié par la température, les coordonnées x_i et les masses m_h . L'énergie et l'entropie du système dépendent donc également des masses m_h

$$U(T, x_i, m_h) \quad (1)$$

$$S(T, x_i, m_h) \quad (2)$$

Le potentiel de Helmholtz, défini par (22.1) dépend également des masses

$$F(T, x_i, m_h) \quad (3)$$

Calculons la différentielle de la fonction de Helmholtz

$$dF = \frac{\partial F}{\partial T} dT + \sum_i \frac{\partial F}{\partial x_i} dx_i + \sum_h \frac{\partial F}{\partial m_h} dm_h \quad (4)$$

$$= -S dT + \sum_i f_i dx_i + \sum_h g_h dm_h \quad (5)$$

Dans la dernière équation nous avons posé

$$\frac{\partial F}{\partial m_h} = g_h \quad (6)$$

En remplaçant dF par $d(U-TS)$, l'équation (5) devient:

$$dU = TdS + \sum_i f_i dx_i + \sum_h g_h dm_h$$

ce qui met en évidence l'apport en énergie nécessaire lors d'une variation des masses. Afin de conserver la forme de l'équation (20.9)

$$dU = TdS + \delta W$$

nous généralisons la notion du travail. Désormais

$$\delta W = \sum_i f_i dx_i + \sum_h g_h dm_h$$

Le terme

$$\sum_h g_h dm_h$$

pourrait être appelé le "travail chimique".

On appelle g_k le potentiel chimique de la substance h . Le choix de ce terme est particulièrement malheureux, puisque g_h n'est pas un potentiel. Mieux vaudrait baptiser g la "force chimique", mais nous allons suivre l'usage général.

Les potentiels chimiques s'avèrent être d'une importance capitale dans la théorie des équilibres chimiques.

25 Systemes homogènes

Un système est homogène s'il possède les mêmes propriétés à chaque point du volume qu'il occupe. Considérons maintenant λ systèmes homogènes identiques $\Sigma_1, \Sigma_2, \dots, \Sigma_\lambda$, chacun étant dans le même état. L'ensemble de ces systèmes peut être considéré comme un seul système thermodynamique Σ . Nous désignons par $m_{\alpha h}$ et m_h la masse de la substance h contenue en Σ_α et Σ respectivement. V_α et V désignent les volumes de Σ_α et de Σ . Evidemment

$$V = \lambda V_1$$

$$m_h = \lambda m_{1h}$$

Imposons maintenant la même variation réversible à chaque système. Les deux premières lois fondamentales s'écrivent alors pour Σ_α

$$du_\alpha = \delta Q_\alpha + \delta W_\alpha$$

$$dS_\alpha = \delta Q_\alpha / T$$

avec

$$\delta Q_\alpha = \delta Q_1 \quad \delta W_\alpha = \delta W_1$$

Le travail et la chaleur que l'on fournit à l'ensemble Σ lors de la variation précitée est

$$\delta W = \sum_\alpha \delta W_\alpha = \lambda \delta W_1$$

$$\delta Q = \sum_\alpha \delta Q_\alpha = \lambda \delta Q_1$$

Il en suit directement que

$$du = \lambda dU,$$

$$dS = \lambda dS,$$

Nous choisissons les mêmes constantes d'intégration pour chaque système partiel Σ_α , si bien que

$$u = \lambda U,$$

$$S = \lambda S,$$

Les variables qui sont proportionnelles à la masse du système s'appellent extensives. Comme nous l'avons vu, les variables U, S, V, m_k sont extensives. Il peut y avoir d'autres comme $f_B = VH, f_D = VE$. Les variables qui sont indépendantes de la masse du système comme T, p, B, D, g_k , s'appellent intensives. U, S sont donc des fonctions homogènes du premier degré des coordonnées extensives et des masses. Il serait faux de penser que toute variable d'état est nécessairement intensive ou extensive.* Mais nous admettons que l'on peut toujours choisir les coordonnées de telle façon qu'elles soient intensives ou extensives.

Lorsqu'il est nécessaire de les distinguer, nous désignerons les coordonnées intensives (comme B) et les coordonnées extensives (comme V) par ξ_i et x_j respectivement, si bien que le travail s'écrira:

$$\delta W = \sum_i \varphi_i d\xi_i + \sum_j f_j dx_j + \sum_R g_R dm_R \quad (1)$$

Evidemment les forces φ_i et f_j sont des fonctions d'état extensives et intensives respectivement.

* La surface d'un système est une variable qui est homogène de degré 2/3. La variable $y = H + V$ n'est même pas homogène.

Les équations des chapitres 21 et 22 restent, bien sûr, valables. Mais leur écriture comporte maintenant une équation supplémentaire en ξ_i et φ_i . En particulier, les équations (22.2) et (24.6) deviennent:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial T} &= -S & \frac{\partial F}{\partial x_j} &= f_j \\ \frac{\partial F}{\partial m_k} &= g_k & \frac{\partial F}{\partial \xi_i} &= \varphi_i \end{aligned} \quad (2)$$

Une fonction d'état extensive

$$\Psi(T, \xi_i, x_j, m_k)$$

satisfait, par définition, la relation d'homogénéité du premier degré

$$\Psi(T, \xi_i, \lambda x_j, \lambda m_k) = \lambda \Psi(T, \xi_i, x_j, m_k)$$

qui entraîne l'équation d'Euler,

$$\sum_j \frac{\partial \Psi}{\partial x_j} x_j + \sum_k \frac{\partial \Psi}{\partial m_k} m_k = \Psi \quad (3)$$

Une telle équation est donc satisfaite par U, S, F qui sont des fonctions de T, ξ_i , x_j , m_k .

La relation d'Euler pour la fonction de Helmholtz s'écrit en vertu de (2)

$$\sum_j f_j x_j + \sum_k g_k m_k = F \quad (4)$$

26 Les potentiels thermodynamiques

Jusqu'ici nous avons toujours utilisé les variables T, ξ_i, x_j, m_k comme variables indépendantes. Mais souvent un autre jeu de variables indépendantes serait préférable. Par exemple, si l'entropie reste constante, il serait pratique d'avoir S comme variable indépendante. En même temps, on aimerait garder les avantages d'un potentiel dont les dérivées sont égales à ses variables conjuguées. La transformation de Legendre satisfait entièrement à toutes ces exigences. Appendice, Chap. 33.

26.1 Le potentiel \hat{U}

L'entropie S est donnée par:

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T}$$

La transformation de Legendre permet "d'échanger" les variables T et S . Elle définit une nouvelle fonction

$$\hat{U}(S, \xi_i, x_j, m_k) = F + TS \quad (1)$$

qui est la transformée de F .

D'après les règles de la transformation, nous avons:

$$\frac{\partial \hat{U}}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial \hat{U}}{\partial \xi_i} = \varphi_i, \quad \frac{\partial \hat{U}}{\partial x_j} = f_j, \quad \frac{\partial \hat{U}}{\partial m_k} = g_k \quad (2)$$

Les dérivées de \hat{U} donnent les variables conjuguées à ses arguments. La fonction \hat{U} est donc un potentiel. En comparant (1) avec la définition de

la fonction de Helmholtz, on constate que \hat{U} n'est rien d'autre que l'énergie exprimée en fonction des variables S, ξ, x, m .*

$$\hat{U}(S, \xi, x, m) = U(T, \xi, x, m)$$

En éliminant F entre (1) et (25.4), on obtient la relation d'Euler pour le potentiel \hat{U} :

$$\hat{U} = TS + \sum_j p_j x_j + \sum_R g_R m_R \quad (3)$$

26.2 Le potentiel de Gibbs

Il est obtenu par la transformation

$$G(T, \xi_i, p_j, m_R) = F - \sum_j p_j x_j \quad (4)$$

qui échange les coordonnées extensives et leurs forces conjuguées. Le gradient de G est

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S \quad \frac{\partial G}{\partial \xi_i} = \varphi_i \quad \frac{\partial G}{\partial p_j} = -x_j \quad \frac{\partial G}{\partial m_R} = g_R \quad (5)$$

Appliquée au potentiel de Gibbs, la relation d'Euler prend la forme particulièrement simple:

$$G = \sum_R g_R m_R \quad (6)$$

* Il est absolument indispensable de distinguer \hat{U} et U qui sont des fonctions différentes.

Cette équation ne veut pas dire que G est une fonction linéaire des masses; les "potentiels" chimiques g_k en dépendent aussi

$$g_R(T, \xi_i, f_j, m_R)$$

Evidemment g_k est une variable intensive; donc une fonction homogène du degré zéro des masses m_k qui en sont les seules variables extensives. Donc les g_k ne dépendent effectivement que des rapports des masses.*

26.3 Le grand potentiel Ω

Le grand potentiel Ω doit son importance au rôle qu'il joue en mécanique statistique. Il est obtenu par la transformation:

$$\Omega(T, \xi_i, x_j, g_R) = F - \sum_R g_R m_R, \quad (7)$$

avec

$$g_R = \frac{\partial F}{\partial m_R}.$$

Le gradient du grand potentiel:

$$\frac{\partial \Omega}{\partial T} = -S \quad \frac{\partial \Omega}{\partial \xi_i} = \psi_i \quad \frac{\partial \Omega}{\partial x_i} = f_i \quad \frac{\partial \Omega}{\partial g_R} = m_R. \quad (8)$$

La relation d'Euler:

$$\Omega = \sum_j f_j x_j. \quad (9)$$

* La définition habituelle du potentiel de Gibbs s'applique uniquement à des systèmes qui possèdent le volume comme unique coordonnée extensive et aucune coordonnée intensive:

$$G(T, p, m_1, m_2, \dots, m_s) = F(T, V, m_1, \dots, m_s) + pV.$$

26.4 Le potentiel Ψ

Il nous reste encore à introduire un dernier potentiel. Nous partons de la différentielle

$$dU = TdS + \sum_i \varphi_i d\xi_i + \sum_j f_j dx_j + \sum_R g_R m_R$$

qui nous permet d'exprimer dS

$$dS = \frac{1}{T} dU - \sum_i \frac{\varphi_i}{T} d\xi_i - \sum_j \frac{f_j}{T} dx_j - \sum \frac{g_R}{T} dm_R \quad (10)$$

L'entropie peut ainsi être considérée comme fonction des variables U , x_j et m_k

$$\hat{S}(U, \xi_i, x_j, m_R) = S(T, \xi_i, x_j, m_R) \quad (11)$$

Le circonflexe est nécessaire pour la distinguer de l'entropie exprimée en fonction de T , ξ_i , x_j , m_k . Selon (1), le gradient de \hat{S} est

$$\frac{\partial \hat{S}}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad \frac{\partial \hat{S}}{\partial \xi_i} = -\frac{\varphi_i}{T} \quad \frac{\partial \hat{S}}{\partial x_j} = -\frac{f_j}{T} \quad \frac{\partial \hat{S}}{\partial m_R} = -\frac{g_R}{T} \quad (12)$$

On appelle $1/T$, $-\varphi_i/T$, $-g_k/T$ les variables conjuguées à U , ξ_i , x_j , m_k par rapport à \hat{S} . La fonction \hat{S} peut donc aussi être considérée comme un potentiel.

On définit les nouvelles variables

$$\hat{\beta} = \frac{1}{T} \quad \hat{\mu}_R = \frac{g_R}{T} \quad (13)$$

Selon (12) et (13)

$$\hat{\beta} = \frac{\partial \hat{S}}{\partial u} \quad \hat{\mu}_k = - \frac{\partial \hat{S}}{\partial m_k} \quad (14)$$

Le potentiel dont nous aurons besoin en statistique est maintenant obtenu par la transformation de Legendre suivante:

$$\Psi(\hat{\beta}, \xi_i, x_j, \mu_k) = \hat{S} - \hat{\beta} u + \sum_k \hat{\mu}_k m_k \quad (15)$$

Le gradient du potentiel Ψ devient alors

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \hat{\beta}} = -u \quad \frac{\partial \Psi}{\partial \xi_i} = -\hat{\beta} \psi_i \quad \frac{\partial \Psi}{\partial x_j} = -\hat{\beta} f_j \quad \frac{\partial \Psi}{\partial \hat{\mu}_k} = m_k \quad (16)$$

La mécanique statistique nous donnera une fonction qui satisfait les mêmes équations. Ce fait nous permettra d'identifier cette fonction comme le potentiel Ψ .

En comparant les définitions de Ψ et de Ω et tenant compte de (14), on obtient une relation entre les deux potentiels Ω et Ψ .

$$\Omega = -T\Psi \quad (17)$$

Evidemment, on peut former un grand nombre de potentiels. En principe, chaque variable peut en être un. En pratique, seulement quelques-uns sont utilisés.

27 Détermination de l'énergie et de l'entropie en fonction des masses

Après les développements purement formels des trois chapitres précédents, nous revenons ici sur le problème évoqué au chapitre 23: Comment peut-on déterminer l'entropie et l'énergie des systèmes à composition variable ? Les équations différentielles du chapitre 21 restent, bien sûr, valables, mais elles ne suffisent plus à déterminer complètement ces deux fonctions.

Si l'on pouvait mesurer directement les potentiels chimiques g_h , le problème se ramènerait à l'intégration des équations

$$\begin{array}{ll} \frac{\partial F}{\partial x_i} = f_i & \frac{\partial F}{\partial m_R} = g_R \\ \frac{\partial F}{\partial \xi_i} = \varphi_i & - \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = \frac{C_x}{T} \end{array}$$

Il serait encore plus simple de former directement l'expression

$$F = \sum_j f_j x_j + \sum g_R m_R$$

qui nous donnerait également l'énergie et l'entropie

$$U = F - T \frac{\partial F}{\partial T} \qquad S = - \frac{\partial F}{\partial T}$$

Mais en fait il n'est pas possible, en pratique, de mesurer directement les potentiels chimiques comme on mesure les forces (la pression ou le champ magnétique par exemple).

Le problème a deux aspects. Du point de vue théorique, on devra montrer comment on peut déterminer, en principe au moins, l'énergie et l'entropie de tout système à composition variable. Ce chapitre sera voué à

cette tâche. Ensuite, il faudra développer des méthodes, approximatives peut-être, mais pratiques pour déterminer les fonctions thermodynamiques. Il en sera question dans les Applications.

27.1 Les substances pures

Nous appelons une substance pure lorsqu'elle est spécifiée par une formule chimique à coefficients stoechiométriques fixes. Une substance pure peut apparaître sous différentes phases: gazeuse, liquide et plusieurs phases solides à structures cristallines différentes. L'état d'une substance pure peut être spécifié par sa phase, sa température, les coordonnées x_i , ξ_j et une seule masse m .*

Appliquons les équations différentielles du chapitre 21 à une phase bien déterminée de la substance pure. L'intégration donne alors l'énergie et l'entropie sous la forme

$$U(T, x_i, \xi_j, m) = m [u(T, x_i, \xi_j) + \omega] \quad (1)$$

$$S(T, x_i, \xi_j, m) = m [\lambda(T, x_i, \xi_j) + \sigma] \quad (2)$$

où ω et σ sont deux constantes d'intégration. La séparation de l'énergie en u et ω et de l'entropie en λ et σ est encore tout à fait arbitraire même si les fonctions U et S sont connues. Afin de déterminer ω et σ , nous adoptons la convention suivante qui est courante en chimie: nous définissons d'abord "Les conditions standards": $T = 298.15^\circ\text{K}$ (25°C), $p = 1.01325 \text{ New m}^{-2}$ (1 atm) et absence de champs électromagnétiques. Ensuite on fixe

* Le plus souvent, il n'y aura qu'une seule coordonnée, le volume V , mais nous désirons maintenir la généralité du développement.

$$u \text{ (cond. stand.)} = 0$$

$$s \text{ (cond. stand.)} = 0$$

Avec cette convention ω et σ deviennent l'énergie et l'entropie par unité de masse sous conditions standards.*

Afin de trouver U et S pour toutes les autres phases possibles de la substance pure, on procède de la façon suivante.

On enfermera la substance dans un récipient dont le volume et la température sont variables. En variant la température et les coordonnées très, très lentement, on peut atteindre réversiblement toutes les phases de la substance par évaporation, condensation, sublimation, fusion et cristallisation. Pendant ces transformations, le récipient contiendra parfois deux ou même trois phases à la fois. Les masses de ces phases varient. Mais, ce qui est important, le système vu depuis l'extérieur est purement thermo-mécanique: les seules variables sont T et V et les deux lois de la thermodynamique prennent les formes

$$dU = \delta Q + \sum f_i dx_i \quad (3)$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (4)$$

qui ne font pas apparaître ni les masses, ni les potentiels chimiques, mais seulement des quantités que nous savons mesurer: T, f_j , x_j et δQ .

Si l'énergie et l'entropie de la substance pure sont connues pour une phase, c'est-à-dire, si l'on a choisi ω et σ pour cette phase, l'intégration des équations (3), (4) permet de déterminer U et S d'une façon unique pour toutes les phases. Pour chaque substance pure, il n'y a que

* En fait, les tables donnent le plus souvent l'enthalpie spécifique $h = H/m$ sous conditions standards. L'enthalpie H et l'énergie U sont liées par $H = U + pV$ c'est-à-dire $h = u + p/\rho$ où ρ est la densité. H exprimé en fonction de S et de p est un potentiel.

deux constantes d'intégration, ω et σ .

Ces constantes peuvent être choisies arbitrairement pour chaque système indépendant. Ceci est évident parce que lors des variations d'état, seules les différences d'énergie et d'entropie ont une signification physique.

Si l'on se limite à des transformations chimiques ordinaires, chaque élément chimique représente un système thermodynamique indépendant. Mais il faut bien être conscient que ce que l'on appelle indépendant est dans une certaine mesure une question d'appréciation: quelles réactions sont importantes ? Lesquelles peuvent être ignorées ? Suivant ce que l'on désire étudier, les isotopes sont ou ne sont pas indépendants. Si l'on veut étudier l'ionisation, les électrons sont à considérer comme système indépendant supplémentaire.

Afin de fixer les idées, nous admettons des réactions chimiques ordinaires et assignons un ω et un σ à chaque élément, dans une phase bien déterminée. En chimie, on choisit pour chaque élément la phase qui est stable, c'est-à-dire en équilibre, sous les conditions standards et l'on pose $\omega = -p/\rho$, où ρ est la densité de l'élément. Ainsi "l'enthalpie standard" $h = u + p/\rho$ est nulle pour tout élément.

Le choix de σ est différé jusqu'au paragraphe 27.4.

27.2 La boîte à réactions de Van't Hoff

Examinons la substance pure spécifiée par la formule chimique

$$\sum_i \nu_i X_i$$

Les X_i désignent les éléments, les ν_i les coefficients stoechiométriques. Cette substance ne représente pas un système indépendant. Ses constantes

ω et σ doivent donc être déterminées par les constantes ω_i et σ_i de chaque élément qui la compose. En principe, cela peut se faire à l'aide d'une expérience idéalisée, inventée par J.H. Van't Hoff (1852 - 1911). Elle utilise un dispositif idéalisé, connu sous le nom de "boîte à réactions de Van't Hoff" qui est représentée schématiquement en Fig. 16. Cette boîte consiste en une chambre centrale qui possède autant de fenêtres que la substance contient d'éléments. Chaque fenêtre connecte la chambre à un cylindre lui-même fermé par un piston. Chaque fenêtre est obturée par une membrane semi-perméable à un des éléments. Le volume de la chambre centrale peut être varié par le piston principal. La chambre centrale contient la substance considérée et tous les éléments qui la composent. Les cylindres ne contiennent chacun que l'élément spécifique à leur membrane.

Dans l'état initial, tous les pistons secondaires sont enfoncés complètement. La chambre centrale est remplie de la substance considérée. On procède ensuite à une variation d'état à vitesse nulle, réversible, de la manière suivante. On élève lentement et réversiblement la température jusqu'à ce que la substance se soit complètement dissociée en formant un mélange de gaz élémentaires. Maintenant, on retire chaque piston secondaire jusqu'à ce que le cylindre i contienne ν_i moles de l'élément X_i . Le piston principal de la chambre centrale est enfoncé juste assez, ΔV , pour maintenir la densité du mélange de la chambre centrale. Pendant cette variation, la température est maintenue constante par le contact avec une source de chaleur qui fournit au système la chaleur ΔQ . Toutes les coordonnées, sauf ΔV , sont maintenues constantes. Soit ΔV_i , p_i , Δm_i , le volume, la pression et la masse de l'élément dans le cylindre i .

Les variations d'entropie et d'énergie sont:

$$\Delta U = -p \Delta V - \sum_i p_i \Delta V_i + \Delta Q$$
$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

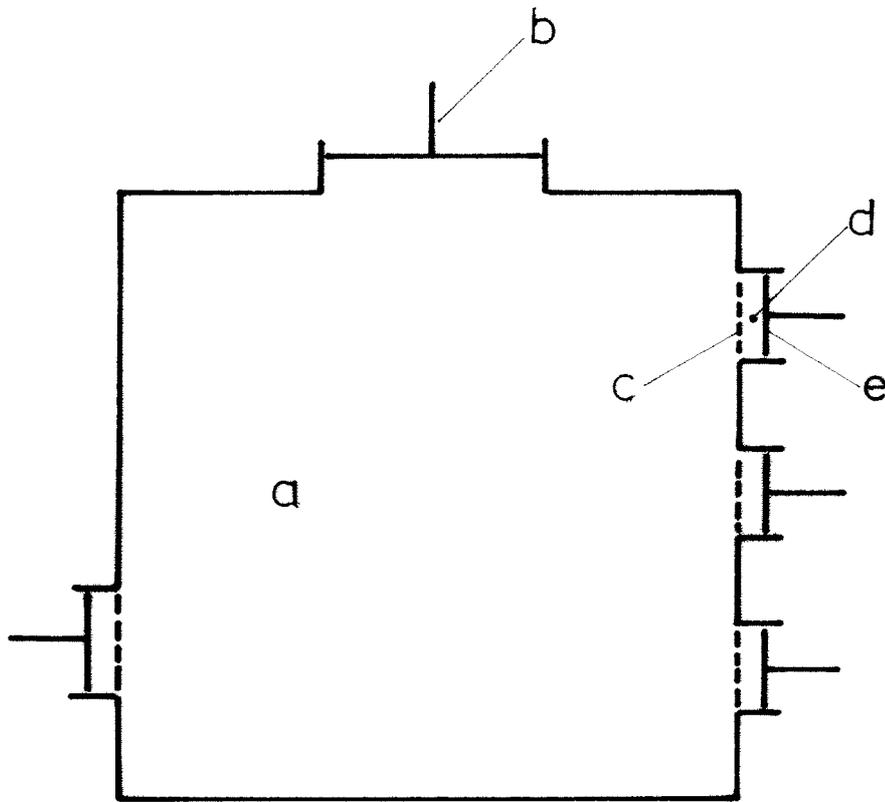


Fig. 16: La boîte à réactions de Vant' Hoff

- a) chambre principale contenant le mélange
- b) piston principal
- c) membrane semipermeable au gaz X_i
- d) cylindre numéro i contient le gaz X_i
- e) piston numéro i

Ces mêmes variations peuvent aussi être calculées à partir de l'entropie et de l'énergie spécifiques de chaque élément :

$$\Delta U = -u(T, x, \xi) + \sum_i v_i A_i u_i(T, x, \xi)$$

$$\Delta S = -s(T, x, \xi) + \sum_i v_i A_i s_i(T, x, \xi)$$

Nous connaissons déjà l'énergie et l'entropie spécifiques u_i, s_i de chaque élément. Nous pouvons mesurer $p, \Delta V, p_i, \Delta V_i, \Delta Q$. En éliminant Δu et Δs , nous obtenons donc l'énergie et l'entropie spécifiques u et s du mélange

$$u(T, x, \xi) = p \Delta V + \sum_i p_i \Delta V_i - \Delta Q + \sum_j v_j A_j u_j$$

$$s(T, x, \xi) = \frac{\Delta Q}{T} + \sum_j v_j A_j s_j$$

Ainsi l'énergie u et l'entropie s spécifiques de la substance sont déterminées. Et par-là aussi les constantes ω et σ .

27.3 Les mélanges homogènes

Il est facile d'imaginer un procédé semblable à celui du paragraphe précédent pour déterminer l'énergie et l'entropie d'un mélange. On doit alors utiliser des membranes semi-perméables aux différentes substances qui se trouvent dans le mélange et l'on doit examiner la variation indépendante

des volumes des différents cylindres. Nous laissons à l'étudiant le soin de s'imaginer en détail ce procédé. L'essentiel est, ici également, que le processus du mélange soit ramené à des variations purement thermo-mécaniques.

27.4 Les hypothèses de Nernst

Le célèbre "théorème de la chaleur" de W. Nernst (1864 - 1941) est souvent mal compris par l'étudiant. Nous l'exposons ici comme deux hypothèses distinctes, espérant ainsi faciliter la compréhension. La première peut être formulée de la façon suivante:

1. L'entropie spécifique, S/m , d'une substance pure cristalline tend vers une constante lorsque la température T tend vers zéro:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{m} S(T, x_i, m) = \sigma_0$$

L'importance de cette hypothèse réside dans les faits suivants: (a) σ_0 n'est pas infinie, ce qui permet la normalisation de l'entropie à la température $T = 0$. (b) σ_0 est indépendante des valeurs des coordonnées; c'est vraiment une constante.

Au lieu d'assigner σ on peut maintenant fixer arbitrairement pour chaque élément chimique la valeur de la constante σ_0 . Préférant le choix le plus simple, on posera $\sigma_0 = 0$. Mais il ne faut pas oublier que cette valeur particulière n'a aucune signification physique spéciale, bien que l'affirmation du contraire se trouve encore assez souvent dans la littérature.

2. Voici la deuxième hypothèse: admettons qu'une substance pure, cristalline possède la formule chimique

$$\sum_i \nu_i X_i$$

où les X_i désignent les éléments au poids atomique A_i et les ν_i les coefficients stoechiométriques. Si les constantes d'entropie des éléments sont σ_{oi} , alors la deuxième hypothèse affirme que

$$\sigma_o = \sum_i \nu_i A_i \sigma_{oi}$$

Nernst, en effet, énonçait son "théorème" de la façon suivante: "Lors d'une réaction chimique entre substances pures cristallines à la température $T = 0$, l'entropie reste constante". Evidemment à $T = 0$, il n'y a pas de réactions chimiques. Mais l'idée est claire: il s'agit de variations réversibles d'état qui commencent et finissent avec des substances pures cristallines à $T = 0$.

Les deux hypothèses sont vérifiées par l'expérience et on les accepte parfois comme troisième loi de la thermodynamique.

Il est bien clair qu'avec notre convention, la constante σ_o est nulle pour toutes les substances pures cristallines et non seulement pour les éléments cristallins.

Deux conséquences immédiates de la troisième loi concernent le comportement de la capacité de chaleur spécifique (substance pure, cristalline) à basse température

$$\lim_{T \rightarrow 0} c(T, x_j, \frac{dx_i}{dT}) = 0$$

pour toute contrainte dx_i/dT et une règle de calcul de l'entropie (substance pure, cristalline) lorsqu'on connaît la capacité de chaleur spécifique

$$S(T, x_j) = m \int_0^T c(T', x_j(T'), \frac{dx_i}{dT}(T')) \frac{dT'}{T'}$$

En particulier:

$$S(T, x_j) = m \int_0^T c_x(T', x_j) \frac{dT'}{T'}$$

La troisième loi est un peu mystérieuse lorsque l'on ne connaît pas ses origines statistiques.

V L'EQUILIBRE PARTIEL

28 L'énergie et l'entropie d'un système en équilibre partiel

Nous considérons ici, des variations rapides qui mettent le système dans un équilibre partiel. Ces variations sont, bien sûr, irréversibles. Dans ce chapitre, nous désignons par x_i toutes les variables sauf T et nous les appelons "coordonnées" pour simplifier le langage. Ces "coordonnées" représentent donc les coordonnées extensives et intensives et les masses

$$x_i \approx \{x_j, \epsilon_k, m_R\} \quad (1)$$

Dans le même esprit, les "forces"

$$\frac{\partial F}{\partial x_i} = f_i \approx \{f_j, \varphi_k, g_R\} \quad (2)$$

représentent les forces intensives et extensives et les potentiels chimiques.

L'état d'équilibre du système Σ dont le degré de liberté est l est spécifié par les variables

$$T, x_j, \quad j = 1, 2, \dots, l-1 \quad (3)$$

que nous appellerons les variables extérieures de Σ .

La température et les "coordonnées" du système partiel Σ_α dont le degré de liberté est l_α sont désignées

$$T_{\alpha}, x_{\alpha i}, \quad i = 1, 2, \dots, l_{\alpha} - 1 \quad (4)$$

que nous appelons les variables internes de Σ .*

Le système Σ_{α} est - par définition - dans un quasi équilibre. Admettons que le nombre de systèmes partiels - qui peut être infini - soit r . Le nombre de paramètres nécessaire à la spécification d'un état d'équilibre partiel est évidemment plus grand que celui qui suffit pour décrire l'équilibre complet:

$$\sum_{\alpha=1}^r l_{\alpha} > l \quad (5)$$

L'ensemble des variables internes (4) donnent une description plus fine, plus détaillée du système Σ . En particulier, elles déterminent aussi les "coordonnées" extérieures x_j qui sont donc des fonctions des "coordonnées" internes $x_{\alpha i}$

$$x_j = x_j(x_{\alpha i}) \quad (6)$$

Dans l'équilibre, la relation entre x_j et $x_{\alpha i}$ est inversée: en équilibre, la température T et les x_j spécifient l'état du système Σ entier, donc aussi les $x_{\alpha i}$. Si l'on désigne les valeurs en équilibre par un trait supérieur on peut écrire:

$$\bar{x}_{\alpha i} = \bar{x}_{\alpha i}(\bar{T}, \bar{x}_j) \quad (7)$$

Pendant une variation quelconque, le système Σ_{α} reçoit un travail $\tilde{\delta W}_{\alpha}$ depuis l'extérieur et un travail $\tilde{\delta W}_{\alpha\beta}$ du système Σ_{β} . Evidemment

* Il serait néfaste de confondre les termes "variable extérieure" et "variable extensive" ou "variable interne" et "variable intensive".

$$\widetilde{\delta W}_{\alpha\beta} + \widetilde{\delta W}_{\beta\alpha} = 0 \quad (8)$$

Le travail total fourni à Σ_α est:

$$\delta W_\alpha + \delta W_\alpha^{\text{diss}} + \sum_{\alpha=1}^r \left\{ \delta W_{\alpha\beta} + \delta W_{\alpha\beta}^{\text{diss}} \right\} \quad (9)$$

Une décomposition analogue peut se faire de la chaleur: δQ_α est la chaleur que le système Σ_α reçoit depuis l'extérieur, $\delta Q_{\alpha\beta}$ est la chaleur qui lui est fournie par le système Σ_β . Evidemment

$$\delta Q_{\alpha\beta} + \delta Q_{\beta\alpha} = 0 \quad (10)$$

La chaleur totale fournie à Σ_α est

$$\delta Q_\alpha + \delta Q_{\alpha\beta} \quad (11)$$

Le travail dissipé n'est jamais négatif

$$\delta W_\alpha^{\text{diss}} \geq 0 \quad \delta W_{\alpha\beta}^{\text{diss}} \geq 0 \quad (12)$$

D'après la première loi (20.5)

$$du_\alpha = \delta Q_\alpha + \delta W_\alpha^{\text{diss}} + \delta W_\alpha + \sum_{\alpha=1}^r \left\{ \delta Q_{\alpha\beta} + \delta W_{\alpha\beta}^{\text{diss}} + \delta W_{\alpha\beta} \right\} \quad (13)$$

où $u_\alpha(T_\alpha, x_{\alpha i})$ est l'énergie du système Σ_α .

En sommant la dernière équation sur tous les systèmes partiels, on obtient:

$$du = \sum_{\alpha=1}^r \left\{ \delta Q_{\alpha} + \delta W_{\alpha}^{\text{diss}} + \delta W_{\alpha} \right\} \quad (14)$$

avec

$$u = \sum_{\alpha=1}^r u_{\alpha}(T_{\alpha}, x_{\alpha i}) \quad (15)$$

La fonction U est l'énergie totale de \sum qui dépend de toutes les variables T_{α} , $x_{\alpha i}$. Les quantités

$$\delta Q_{\alpha\beta}, \quad \delta W_{\alpha\beta}, \quad \delta W_{\alpha\beta}^{\text{diss}} \quad (16)$$

disparaissent de la somme (13) en vertu de (8) et (10). Il est clair que l'équation (14) aurait pu être obtenue directement en appliquant la première loi au système \sum entier. On voit ainsi que:

$$\sum_{\alpha=1}^r \delta W_{\alpha} = \sum_{j=1}^{l-1} f_j dx_j \quad (17)$$

$$\sum_{\alpha=1}^r \delta W_{\alpha}^{\text{diss}} = \sum_{j=1}^{l-1} f_j^{\text{diss}} dx_j \quad (18)$$

Admettons que le système \sum entier évolue d'un état initial au temps t_1 caractérisé par les variables $T_{\alpha}^{(1)}$, $x_{\alpha i}^{(1)}$ à un état final au temps t_2 décrit par $T_{\alpha}^{(2)}$, $x_{\alpha i}^{(2)}$. L'équation (20.6) appliquée à cette variation d'état du système partiel \sum_{α} prend la forme

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta Q_{\alpha} + \delta W_{\alpha}^{\text{diss}}}{T_{\alpha}} + \int_{t_1}^{t_2} \sum_{\beta=1}^r \frac{\delta Q_{\alpha\beta} + \delta W_{\alpha\beta}^{\text{diss}}}{T_{\alpha}} = S_{\alpha}[2] - S_{\alpha}[1], \quad t_2 > t_1 \quad (19)$$

Dans le membre de droite, l'expression $S_{\alpha}[i]$ signifie: entropie du système \sum_{α} dans l'état $T_{\alpha}^{(i)}$, $x_{\alpha j}^{(i)}$:

$$S_{\alpha} [i] = S_{\alpha} (T_{\alpha}^{(i)}, x_{\alpha j}^{(i)}) \quad (20)$$

En sommant l'équation (19) sur tous les systèmes partiels, on obtient:

$$\sum_{\alpha=1}^r \int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta Q_{\alpha} + \delta W_{\alpha}^{diss}}{T_{\alpha}} + \int_{t_1}^{t_2} \sum_{\alpha, \beta=1}^r \frac{\delta W_{\alpha\beta}^{diss}}{T_{\alpha}} + \int_{t_1}^{t_2} \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta=1}^r \left\{ \frac{\delta Q_{\alpha\beta}}{T_{\alpha}} + \frac{\delta Q_{\beta\alpha}}{T_{\beta}} \right\} \quad (21)$$

$$= S [2] - S [1], \quad t_2 > t_1$$

avec

$$S = \sum_{\alpha=1}^r S_{\alpha} (T_{\alpha}, x_{\alpha i}) \quad (22)$$

Ainsi, nous avons défini une entropie S pour un système en équilibre partiel. Elle est la somme des entropies des systèmes partiels. Cette entropie dépend, comme U , de toutes les variables $T_{\alpha}, x_{\alpha i}$.

D'après (12), le deuxième terme de (21) n'est jamais négatif. Il est zéro seulement s'il n'y a pas de dissipation, c'est-à-dire si les variations d'état des \sum_{α} sont à vitesse nulle.

Le troisième terme de (21) est également non négatif. En effet, si $T_{\alpha} > T_{\beta}$ la chaleur passe du système α au système β

$$\delta Q_{\beta\alpha} \geq 0$$

Le signe égal n'est valable que si $T_{\alpha} = T_{\beta}$. Par conséquent:

$$\frac{\delta Q_{\alpha\beta}}{T_{\alpha}} + \frac{\delta Q_{\beta\alpha}}{T_{\beta}} = \delta Q_{\beta\alpha} \left(\frac{1}{T_{\beta}} - \frac{1}{T_{\alpha}} \right) \geq 0 \quad (23)$$

En supprimant les deux derniers termes du membre gauche de (21), on obtient l'inégalité suivante:

$$\int_{t_1}^{t_2} \sum_{\alpha=1}^r \frac{\delta Q_{\alpha} + \delta W_{\alpha}^{diss}}{T_{\alpha}} \leq S [2] - S [1], \quad t_2 > t_1 \quad (24)$$

Le signe = est valable si, et seulement si, la variation est à vitesse zéro, c'est-à-dire réversible.

Résumons les résultats de ce chapitre. Nous avons appelé "rapides" les variations qui entraînent l'équilibre partiel. Par définition, un système Σ est en équilibre partiel s'il peut être divisé en r systèmes partiels Σ_{α} dont chacun est dans un état de quasi équilibre subissant des variations lentes.

L'énergie et l'entropie de chaque système partiel sont désignées par

$$U_{\alpha}(T_{\alpha}, x_{\alpha i}) \quad S(T_{\alpha}, x_{\alpha i}) \quad (25)$$

respectivement. L'énergie et l'entropie du système entier sont

$$U = \sum_{\alpha=1}^r U_{\alpha}(T_{\alpha}, x_{\alpha i}), \quad S = \sum_{\alpha=1}^r S_{\alpha}(T_{\alpha}, x_{\alpha i}) \quad (26)$$

Pour toute variation rapide, les deux lois de la thermodynamique s'expriment par

$$dU = \sum_{\alpha=1}^r \left\{ \delta Q_{\alpha} + \delta W_{\alpha}^{diss} + \delta W_{\alpha} \right\} \quad (27)$$

$$S [2] - S [1] \geq \sum_{\alpha=1}^r \int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta Q_{\alpha} + \delta W_{\alpha}^{diss}}{T_{\alpha}} \quad (28)$$

Le signe = est valable uniquement pour les variations à vitesse zéro, c'est-à-dire réversibles. L'équation (27) et l'inégalité (28) généralisent (20.5) et (20.6) qui sont, eux, uniquement valables pour les systèmes en quasi équilibre.

Il importe d'insister ici sur l'interprétation correcte de ces équations.

L'énergie et l'entropie sont des fonctions des variables internes T_α et $x_{\alpha i}$ tandis que le travail

$$\sum_{\alpha=1}^r \left\{ \delta W_\alpha + \delta W_\alpha^{diss} \right\} = \sum_{j=1}^{l-1} (f_j + f_j^{diss}) dx_j \quad (29)$$

est dû uniquement aux variations des "coordonnées" extérieures x_j . La somme $\sum_{\alpha=1}^r \delta Q_\alpha$ ne comprend que les chaleurs apportées au système depuis l'extérieur.

L'expérimentateur peut imposer à son gré les variations des "coordonnées" extérieures $x_j(t)$ et l'apport de chaleur $\delta Q_\alpha / dt$. Il peut donc évaluer les membres de droite de (27), (28). Mais les membres de gauche de (27) et de (28) dépendent de toutes les variables internes $T_\alpha, x_{\alpha i}$. Ces deux relations doivent être respectées par les variations des variables internes, mais elles ne suffisent pas à les déterminer.

L'évolution $T_\alpha(t), x_{\alpha i}(t)$ d'un système dans le temps est gouvernée par des équations dynamiques (lois de Newton, Maxwell) et les deux lois de la thermodynamique exprimées pour chaque système partiel. Ce sujet sort du cadre que nous nous sommes donné.

Cependant, les relations (27) et (28) permettent de déterminer l'équilibre d'un système lorsqu'il est soumis à des contraintes constantes. Sans équations dynamiques, on ne pourra rien dire sur le temps nécessaire du système pour atteindre son équilibre. Ce temps peut être infini.

29 Les conditions d'équilibre

Comme dans le chapitre précédent, nous désignons ici par x_i les coordonnées extensives et intensives et les masses, et nous appelons x_i les "coordonnées" afin de simplifier le langage. L'état d'équilibre d'un système Σ est spécifié par l variables, par exemple T, x_1, \dots, x_{l-1} . Si le système est suffisamment simple, notre travail s'arrête ici. Mais, si le système se décompose naturellement en plusieurs systèmes partiels, Σ_α , le problème se pose de déterminer les variables $T_\alpha, x_{\alpha i}$ de ces systèmes Σ_α lorsque Σ est en équilibre. Comme on l'a vu dans le chapitre précédent, les "coordonnées" extérieures sont fonctions des "coordonnées" internes

$$x_j = x_j(x_{\alpha i}) \quad (1)$$

Un exemple suffira pour illustrer le problème. Un cylindre à volume variable contient un liquide et sa vapeur. Comme variables extérieures du système, on peut prendre la température T , le volume V et la masse totale m .

Il y a deux systèmes partiels, le liquide et la vapeur. Les températures T_1, T_2 les volumes V_1, V_2 et les masses m_1, m_2 du liquide et de la vapeur sont les variables internes. Les relations

$$V = V_1 + V_2, \quad m = m_1 + m_2, \quad (2)$$

entre les "coordonnées" extérieures et internes sont des cas spéciaux de (1). En équilibre, comment sont répartis les masses et les volumes entre les deux phases ? Nous répondrons à ce problème dans le chapitre 30.

Nous revenons au cas général en admettant que le système Σ a subi des variations rapides pour $t < 0$. Au temps $t = 0$ il se trouve donc dans un équilibre partiel. A partir de $t \geq 0$, on impose l contraintes constantes.

Le système Σ évolue alors spontanément, donc irréversiblement, vers un état d'équilibre. Les relations (28.27) et (28.28) sont applicables avec le signe $>$.

Considérons l'état d'équilibre désigné par

$$\bar{x}_{\alpha i} \quad , \quad \bar{T}_{\alpha} = T \quad (3)$$

(à l'équilibre toutes les températures sont égales), et un état voisin, [1], décrit par

$$x_{\alpha i} = \bar{x}_{\alpha i} - dx_{\alpha i} \quad , \quad T_{\alpha} = T - dT_{\alpha} \quad (4)$$

A l'évolution irréversible qui amène le système de l'état [1] à l'état d'équilibre [eq], nous appliquons maintenant les relations (28.27) et (28.28) que nous développons jusqu'aux termes du premier ordre en $dx_{\alpha i}$, dT_{α} . On peut donc d'abord remplacer T_{α} par T et ensuite éliminer $\sum_{\alpha} (\delta Q_{\alpha} + \delta W_{\alpha})$ entre (28.27) et (28.28). Ainsi, on obtient:

$$\sum_{\alpha i} \frac{\partial S}{\partial x_{\alpha i}} dx_{\alpha i} + \sum_{\alpha} \frac{\partial S}{\partial T_{\alpha}} dT_{\alpha} \geq \frac{1}{T} \left[\sum_{\alpha i} \frac{\partial u}{\partial x_{\alpha i}} dx_{\alpha i} + \frac{\partial u}{\partial T_{\alpha}} dT_{\alpha} - \sum_{j \neq i} f_j \frac{\partial x_j}{\partial x_{\alpha i}} dx_{\alpha i} \right], \quad (5)$$

ou bien

$$\sum_{\alpha i} \left[\frac{\partial S}{\partial x_{\alpha i}} - \frac{1}{T} \frac{\partial u}{\partial x_{\alpha i}} + \frac{1}{T} \sum_j f_j \frac{\partial x_j}{\partial x_{\alpha i}} \right] dx_{\alpha i} + \sum_{\alpha} \left[\frac{\partial S}{\partial T_{\alpha}} - \frac{1}{T_{\alpha}} \frac{\partial u}{\partial T_{\alpha}} \right]_{T_{\alpha}=T} dT_{\alpha} \geq 0. \quad (6)$$

En tenant compte de (21.4), le deuxième terme de (6) disparaît.

Il reste donc la relation

$$\sum_{\alpha i} \left\{ \frac{\partial}{\partial x_{\alpha i}} [u - TS] - \sum_j f_j \frac{\partial x_j}{\partial x_{\alpha i}} \right\} dx_{\alpha i} \geq 0 \quad (7)$$

à satisfaire. Deux possibilités se présentent:

1. Toutes les valeurs dx_{α_i} représentent des états voisins à l'équilibre. Dans ce cas, dx_{α_i} peut être aussi bien positif que négatif. Par conséquent, seulement le signe = est possible. Cela veut dire que l'inégalité se manifeste seulement dans les termes d'ordre supérieur.

2. Certains des dx_{α_i} ne peuvent admettre des valeurs négatives (ou positives). C'est le cas, par exemple, d'une masse dm_{α_i} lorsque en équilibre $m_i = 0$. Dans la relation (7) on ne peut alors plus exclure le signe $>$. Ce que l'on peut faire par contre, c'est ignorer ces variables en les considérant comme constantes et leurs différentielles comme nulles. Nous reviendrons à ce cas tout à l'heure.

Pour l'instant considérons le premier cas où nous devons imposer le signe = . Puisque tous les x_{α_i} sont indépendants, (7) entraîne les conditions

$$\frac{\partial}{\partial x_{\alpha_i}} [U - TS] = \sum_j p_j \frac{\partial x_j}{\partial x_{\alpha_i}} \quad (8)$$

Ces conditions sont nécessaires à l'équilibre puisqu'elles en sont une conséquence. Le membre de gauche n'est autre que le gradient du potentiel de Helmholtz, égal aux forces conjuguées:

$$\frac{\partial F}{\partial x_{\alpha_i}} = \frac{\partial F_{\alpha}}{\partial x_{\alpha_i}} = p_{\alpha_i} \quad (9)$$

Les conditions (8) prennent maintenant la forme:

$$p_{\alpha_i} = \sum_j p_j \frac{\partial x_j}{\partial x_{\alpha_i}} \quad (10)$$

Les équations (3) et (10) sont en nombre suffisant pour déterminer un état.

L'état ainsi obtenu peut correspondre à un "équilibre" instable qui n'est en pratique pas un équilibre. Afin d'assurer la stabilité, c'est-à-dire l'existence de cet état d'équilibre, il est nécessaire et suffisant que l'inégalité (28.28)

$$S[eq] - S[l] > \int_{t_1}^{t_{eq}} \sum_{\alpha=1}^r \frac{\delta Q_{\alpha} + \delta W_{\alpha}^{diss}}{T_{\alpha}} \quad (11)$$

soit satisfaite pour tout état voisin. Nous appelons (3) et (10) les conditions d'équilibre et (11) la condition de stabilité. Mais on doit se souvenir qu'un "équilibre" instable n'est pas un équilibre.

Il convient de revenir au cas 2 mentionné plus haut. Chaque "coordonnée" est définie dans un certain domaine (par exemple: $-\infty < B < \infty, V > 0, 0 < m < M$). Il se peut que les équations (10) n'admettent pas de solution pour lesquelles tous les $\bar{x}_{\alpha i}$ tombent dans leurs domaines. Dans ce cas, une solution satisfaisant l'inégalité (7) pourra être obtenue lorsque certaines "coordonnées" ont une valeur à la limite de leur domaine. Les équations (10) qui correspondent à ces "coordonnées" sont à ignorer.*

Afin d'exploiter l'inégalité (11), nous définissons l'état d'équilibre par l contraintes constantes. Nous traitons deux cas particuliers.

*Voici deux exemples qui illustrent bien les deux cas: nous avons deux variables x, y restreintes à l'intervalle $0 \leq x, y \leq 1$.

Cas 1: Trouvez les valeurs x, y pour lesquelles la fonction $f = 1 - x^2 - y^2$ atteint son maximum. Solution: $\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial y} = 0$; $x = y = 0$.

Cas 2: Trouvez les valeurs x, y pour lesquelles la fonction $f = 1 - x - y^2$ atteint son maximum. Solution: $\frac{\partial f}{\partial y} = 0$; $x = -1, y = 0$; x est à la limite, $\frac{\partial f}{\partial x} = 0$ doit être ignoré.

29.1 Le système fermé

Par définition, un système est fermé si ses coordonnées sont maintenues constantes, $dx_j = 0$, et si aucun apport de chaleur n'est permis $\delta Q_\alpha = 0$. D'après les équations (28.27) et (28.29)

$$dU = \sum_\alpha \delta Q_\alpha + \sum_i \tilde{f}_i dx_i = 0 \quad (12)$$

donc l'énergie est constante. Le système fermé satisfait les l contraintes

$$U(T_\alpha, x_{\alpha i}) = \bar{U} = \text{const} \quad (13)$$

$$x_j(x_{\alpha j}) = \bar{x}_j = \text{const} \quad j = 1, 2, \dots, l-1 \quad (14)$$

L'inégalité (11) nous informe que

$$S[\text{eq}] > S[1] \quad (15)$$

L'entropie d'un système fermé en équilibre partiel est toujours plus petite que l'entropie à l'état d'équilibre. L'entropie d'un système fermé tend spontanément vers sa valeur maximale.

La détermination de l'équilibre revient donc à trouver le maximum de la fonction S sous les contraintes (13) et (14). Nous introduisons là la fonction de Lagrange comportant les multiplicateurs indéterminés β et α_i :

$$\Psi = S - \beta U - \sum_{i=1}^{l-1} \alpha_i x_i \quad (16)$$

Les conditions d'équilibre sont:

$$d\Psi = 0, \quad d^2\Psi < 0 \quad (17)$$

La première s'écrit en détail

$$\frac{\partial \Psi}{\partial T_\alpha} = \frac{\partial S}{\partial T_\alpha} - \beta \frac{\partial U}{\partial T_\alpha} = 0$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x_{\alpha i}} = \frac{\partial S}{\partial x_{\alpha i}} - \beta \frac{\partial U}{\partial x_{\alpha i}} - \sum_j \alpha_j \frac{\partial x_j}{\partial x_{\alpha i}}$$

En consultant les équations (21.4) et (21.5) on constate d'abord que

$$T_\alpha = 1/\beta$$

donc toutes les températures sont égales à $T = 1/\beta$

$$T_\alpha = T \tag{18}$$

ce qui est fort rassurant. Ensuite, on peut introduire les forces des systèmes partiels

$$f_{\alpha i} = \frac{\partial}{\partial x_{\alpha i}} (U - TS) \tag{19}$$

et l'on obtient:

$$f_{\alpha i} + T \sum_{j=1}^{l-1} \alpha_j \frac{\partial x_j}{\partial x_{\alpha i}} = 0 \tag{20}$$

On constate que (20) et (10) sont, heureusement, identiques si l'on pose

$$\alpha_j = -f_j / T$$

Les multiplicateurs de Lagrange sont ainsi tous évalués.

Nous renonçons à expliciter la condition de stabilité $d^2\Psi < 0$.

29.2 Le système isotherme à coordonnées fixes

Dans ce cas, nous maintenons toutes les températures T_α égales à une température T fixe*

$$T_\alpha = T = \text{const} \quad (1)$$

Les coordonnées extérieures restent également constantes

$$x_j = \text{const} \quad j = 1, \dots, l-1 \quad (2)$$

Les l contraintes (1), (2) suffisent à déterminer l'équilibre. Nous pouvons éliminer le terme

$$\sum_{\alpha=1}^r \left\{ \delta Q_\alpha + \delta W_\alpha^{\text{diss}} \right\}$$

entre les équations (28.27) et (28.28):

$$S[\text{eq}] - S[1] > \int_{t_1}^{t_{\text{eq}}} \frac{dU - \sum_{\alpha} \delta \tilde{W}_\alpha}{T}$$

Mais puisque

$$\sum_{\alpha} \delta \tilde{W}_\alpha = \sum_{j=1}^{l-1} \tilde{f}_j dx_j = 0$$

et $T = \text{const}$, on peut intégrer le membre de droite et obtenir

$$S[\text{eq}] - S[1] > \frac{1}{T} \left\{ U[\text{eq}] - U[1] \right\}$$

* Il semble que l'on ait imposé autant de contraintes qu'il y a de systèmes partiels. Cependant, on sait par avance qu'en équilibre toutes les températures sont égales. Pour cet état d'équilibre (1) représente donc une seule contrainte: $T = \text{const}$.

C'est-à-dire

$$F [eq] < F [i] \quad (3)$$

Autrement dit, dans l'état d'équilibre, le potentiel de Helmholtz prend sa valeur minimale, compatible avec les contraintes $T = \text{const}$ et $x_j = \text{const}$. Les conditions d'équilibre peuvent être formulées à l'aide d'une fonction de Lagrange Ψ :

$$\Psi = F - \sum_{j=1}^l \gamma_j x_j$$

Puisque F est une fonction de T , on tient compte de la condition $T = \text{const}$ en différenciant uniquement par rapport aux coordonnées. Les conditions d'équilibre nécessaires et suffisantes sont (1) et

$$d\Psi = 0, \quad d^2\Psi > 0$$

La première condition nous donne l'équation

$$f_{\alpha i} = \sum_{j=1}^{l-1} \gamma_j \frac{\partial x_j}{\partial x_{\alpha i}}$$

qui est identique avec (10). Les multiplicateurs de Lagrange sont

$$\gamma_j = f_j$$

Il convient d'attirer l'attention au fait suivant: les conditions d'équilibre (10) sont toujours valables. Nous les avons retrouvées dans les deux cas spéciaux. Par contre, la condition de stabilité (11) prend des formes différentes suivant les contraintes imposées aux systèmes. La thermodynamique à elle seule ne peut rien dire sur le temps nécessaire au système pour atteindre son équilibre. On rencontre des cas dans lesquels le système n'atteint jamais son état d'équilibre. Le temps d'équilibration est alors infiniment grand.

30 L'équilibre entre phases

Considérons un récipient qui contient s substances. A l'équilibre, le contenu du récipient se sépare en différentes phases. Puisque tous les gaz se mélangent, il y a au plus une phase gazeuse; en revanche, plusieurs phases liquides et solides sont possibles. Une phase peut contenir plusieurs ou même toutes les substances.

Les variables extérieures du système Σ sont la température T , le volume du récipient et les masses m_h des différentes substances. Chaque phase représente un système partiel Σ_α dépendant des variables internes T_α , V_α et $m_{\alpha h}$. La phase Σ_α est caractérisée par son potentiel de Helmholtz

$$F_\alpha(T_\alpha, V_\alpha, m_{\alpha 1}, m_{\alpha 2}, \dots, m_{\alpha s}) \quad (1)$$

Les variables extérieures et les variables internes sont liées par les relations

$$V = \sum_{\alpha=1}^r V_\alpha \quad (2)$$

$$m_h = \sum_{\alpha=1}^r m_{\alpha h} \quad (3)$$

qui sont évidentes. Il en suit

$$\frac{\partial V}{\partial V_\alpha} = \frac{\partial m_h}{\partial m_{\alpha h}} = 1$$

L'équilibre est caractérisé, selon le chapitre précédent, par

$$T_\alpha = T$$

et par l'équation (29.10):

$$f_{\alpha i} = \sum f_i \frac{\partial x_i}{\partial x_{\alpha i}}$$

Dans le présent contexte, les variables extérieures et internes ont la signification suivante:

$$\begin{array}{ll} x_j = \{V, m_R\} & x_{\alpha i} = \{V_{\alpha}, m_{\alpha R}\} \\ f_j = \{-p, g_R\} & f_{\alpha i} = \{-p_{\alpha}, g_{\alpha R}\} \end{array}$$

Les équations (5) se transcrivent par

$$p_{\alpha} = p \quad (5)$$

$$g_{\alpha R} = g_R \quad (6)$$

Que les pressions de chaque système partiel soient égales (5) n'a rien de surprenant. Mais la condition (6) est un résultat nouveau et très intéressant: dans un équilibre entre phases, le potentiel chimique de chaque substance a la même valeur dans toutes les phases.

Les résultats (5),(6) peuvent être obtenus directement en minimisant (1) sous les conditions (2) et (3) par la méthode de Lagrange. Ils sont évidents, sans aucun calcul, si l'on se souvient de la théorie de la transformée de Legendre (Appendice, chapitre 33).

Puisque toutes les températures et pressions partielles sont identiques, il est commode d'exprimer les potentiels chimiques en fonction de T, p et des $m_{\alpha R}$. Ainsi les conditions d'équilibre se ramènent à:

$$g_{\alpha R} \left(T, p, \frac{m_{\alpha 1}}{m_{\alpha S}}, \frac{m_{\alpha 2}}{m_{\alpha S}}, \dots, \frac{m_{\alpha S-1}}{m_{\alpha S}} \right) = g_R \quad (7)$$

Nous avons utilisé le fait que le potentiel qui est homogène du degré zéro ne peut dépendre que des rapports des masses.

Le jeu (7) comporte rs équations. Les inconnues sont T , p , $m_{\alpha_i}/m_{\alpha_s}$ et g_h dont le nombre est, respectivement 2, $r(s-1)$ et s .

Le degré de liberté du système en équilibre est donc

$$l = 2 + r(s-1) + s - rs$$

ou

$$l = 2 + s - r$$

Nous avons retrouvé ainsi la célèbre règle des phases de Gibbs.

Appliquons cette règle au système le plus simple qui consiste d'une seule substance $s = 1$. Le degré de liberté de ce système est donc $l = 3 - r$. Si il y a une seule phase, $r = 1$, le système possède $l = 2$ degrés de liberté: effectivement, on peut choisir T et p indépendamment. Avec $r = 2$ phases, l'équilibre possède un seul degré de liberté, $l = 1$: si, par exemple, un liquide et sa vapeur sont en équilibre, l'expérimentateur peut imposer la température T . La pression de vapeur p est alors une fonction de T . Dans ce cas, les équations (7) se ramènent à une seule

$$g_{\text{vap}}(T, p) = g_{\text{liq}}(T, p)$$

Enfin si trois phases, solide, liquide et gazeuse coexistent

$$g_{\text{vap}}(T, p) = g_{\text{liq}}(T, p) = g_{\text{sol}}(T, p)$$

la température et la pression sont complètement déterminées: T_0 , p_0 . La règle de Gibbs nous donne effectivement le degré de liberté $l = 0$.

Les conditions d'équilibre de ce système sont représentées en Fig. 17.

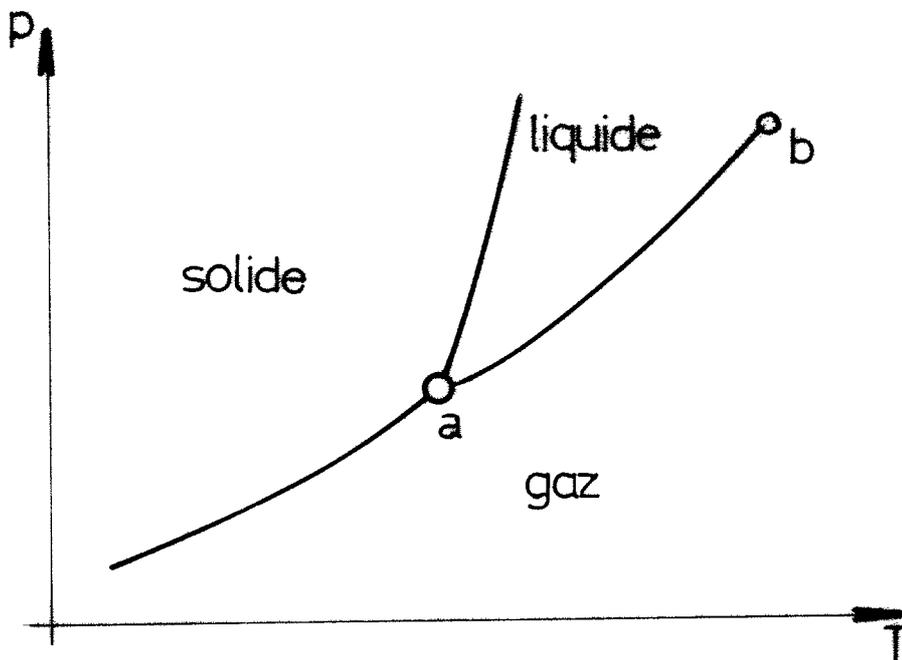


Fig. 17

Diagramme des phases d'une substance simple

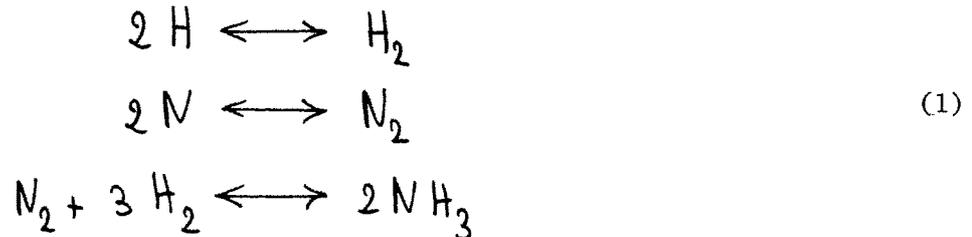
a) point triple,

b) point critique.

La détermination d'un équilibre entre phases nécessite la connaissance des potentiels chimiques de toutes les phases ou bien leurs potentiels de Helmholtz. En pratique, il est rare que l'on possède une équation explicite de la fonction de Helmholtz pour les différentes phases impliquées. Même pour le système le plus simple, consistant en un liquide et sa vapeur on ne connaît que des expressions très approchées.

31 L'équilibre chimique dans une seule phase

Dans le chapitre 2 nous avons évoqué les 3 réactions



qui peuvent se produire en même temps. Si les nombres de moles impliqués dans chaque réaction sont désignés par $d\mu$, $d\nu$ et $d\lambda$ nous pouvons exprimer les variations de masses des cinq substances qui sont présentes par les équations:

$$\begin{aligned} dm_{H_2} &= + A_{H_2} (d\mu - 3d\lambda) \\ dm_{N_2} &= + A_{N_2} (d\nu - d\lambda) \\ dm_H &= - 2A_H d\mu \\ dm_N &= - 2A_N d\nu \\ dm_{NH_3} &= 2A_{NH_3} d\lambda \end{aligned} \tag{2}$$

A désigne le poids moléculaire.

Ces équations peuvent être intégrées:

$$\begin{aligned} m_{H_2} &= A_{H_2} (\mu - 3\lambda) \\ m_{N_2} &= A_{N_2} (\nu - \lambda) \end{aligned} \tag{3}$$

$$\begin{aligned}m_H &= M_H - 2 A_H \mu \\m_N &= M_N - 2 A_N \nu \\m_{NH_3} &= 2 A_{NH_3} \lambda\end{aligned}$$

Les masses et par conséquent les membres de droite des équations (3) ne peuvent être négatifs.

Nous avons fixé les constantes d'intégration de façon à ce que la dissociation complète soit décrite par

$$\mu = \nu = \lambda = 0$$

et

$$m_H = M_H, \quad m_N = M_N$$

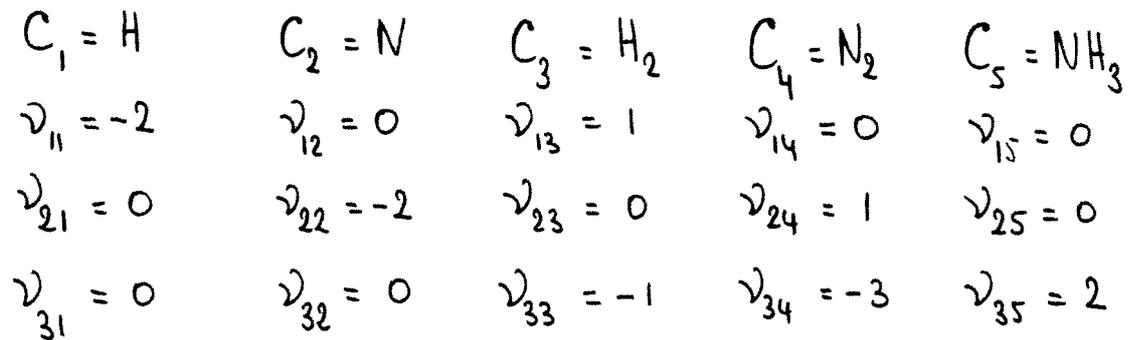
L'expérimentateur peut imposer la température T , le volume V et les masses M_H , M_N qui sont les variables extérieures. Le degré de liberté du système est $\mathcal{L} = 4$.

On appelle les μ , ν , λ des paramètres de réaction; ce sont les variables internes.

Dans le cas général n réactions chimiques peuvent être symbolisées par la formule

$$\sum_{h=1}^s \nu_{ih} C_h \quad i = 1, \dots, n \quad (4)$$

où les C_h désignent les s substances et les ν_{ih} des coefficients entiers positifs ou nuls ou négatifs. Ainsi, dans l'exemple mentionné on a:



On appelle ν_{ik} la matrice des coefficients stoechiométriques de la réaction.

Dans le cas général, nous désignons par λ_i ($i = 1 \dots n$) les paramètres de réaction. Les variations des masses deviennent ainsi

$$dm_h = \sum_{i=1}^n d\lambda_i \nu_{ih} A_R \quad (5)$$

dont l'intégration donne

$$m_h = \sum_{i=1}^n \lambda_i \nu_{ih} A_R + M_h \quad (6)$$

avec des constantes M_h que l'expérimentateur fixe dans chaque cas. Les variables T, x_j, ξ_j, M_h sont les variables extérieures, les paramètres de réaction λ_i sont les variables internes. Il s'agit maintenant d'établir les conditions d'équilibre.

Nous admettons que le système se trouve dans un quasi équilibre lorsque les masses possèdent des valeurs quelconques et qu'il est caractérisé par un potentiel de Helmholtz.

$$F(T, x_j, \xi_R, m_1, \dots, m_s) \quad (7)$$

Si l'expérimentateur impose la constance des variables extérieures

$$T = \text{const} \quad , \quad x_j = \text{const} \quad , \quad \xi_k = \text{const} \quad , \quad M_h = \text{const} \quad (8)$$

le système évolue vers un état d'équilibre. Selon le chapitre 29.2 une condition nécessaire de l'équilibre est

$$\delta F = 0 \quad (9)$$

pour toute variation des paramètres de réaction. Explicitement

$$\sum_{R=1}^s \frac{\partial F}{\partial m_R} \frac{\partial m_R}{\partial \lambda_i} = \sum_{R=1}^s \nu_{iR} A_R g_R = 0, \quad i=1, \dots, n \quad (10)$$

L'expression au membre de gauche de l'équation (10) s'appelle l'affinité de la substance i . Les $n + s$ équations (6) et (10) suffisent à déterminer les $n + s$ inconnues λ_i et m_R .

VI A P P E N D I C E S

32 Différentielles

Désignons ν variables indépendantes ξ_1, \dots, ξ_ν . Une expression de la forme

$$a_1 d\xi_1 + a_2 d\xi_2 + \dots + a_\nu d\xi_\nu = \sum_{j=1}^{\nu} a_j(\xi_1, \dots, \xi_\nu) d\xi_j \quad (1)$$

dont les coefficients a_j sont des fonctions des variables ξ_k s'appelle une différentielle. Elle est parfaite si l'intégrale

$$\oint \sum_j a_j d\xi_j$$

est nulle sur tout circuit fermé (sinon, elle est imparfaite). Si la différentielle est parfaite l'intégrale

$$\int_0^{\xi_j} \sum a_j d\xi_j' = A(\xi_j)$$

ne dépend pas du chemin d'intégration, mais seulement des ξ_j : elle représente donc une fonction $A(\xi_j)$ qui satisfait les équations

$$\frac{\partial A}{\partial \xi_j} = a_j$$

On désigne la différentielle parfaite par:

$$dA = \sum_{j=1}^{\nu} a_j d\xi_j \quad (2)$$

Une condition nécessaire et suffisante pour que (1) soit une différentielle parfaite est

$$\frac{\partial a_i}{\partial \xi_k} = \frac{\partial a_k}{\partial \xi_i} \quad i, k = 1, \dots, \nu$$

Si la différentielle n'est pas parfaite, il n'existe pas de fonction A qui satisfasse les relations (2). On désigne une différentielle imparfaite par le symbole δA

$$\delta A = \sum_{j=1}^{\nu} a_j d\xi_j$$

Mais il faut alors bien se rappeler que l'on ne peut attacher aucune signification au symbole A tout seul.

33 La transformation de Legendre

Soit $A(x)$ une fonction différentiable de x et

$$\frac{dA}{dx} = y \quad (1)$$

Limitons l'intervalle en x de telle sorte que l'équation

$$y = f(x) \quad (2)$$

puisse être résolue avec une valeur unique

$$x = g(y) \quad (3)$$

Donc $A(x)$ ne peut pas être une fonction linéaire de x . La quantité

$$B = A - xy \quad (4)$$

sera considérée comme une fonction de y . Exprimée explicitement, elle s'écrit:

$$B(y) = A(g(y)) - y g(y)$$

La dérivée de B devient:

$$\frac{dB}{dy} = \frac{dA}{dx} \frac{dx}{dy} - y \frac{dx}{dy} - x$$

Selon (1) les deux premiers termes s'annulent et on obtient:

$$\frac{dB}{dy} = -x \quad (5)$$

On appelle $B(y)$ la transformée de $A(x)$ d'après Legendre. Elle est caractérisée par les équations

$$\frac{dA}{dx} = y, \quad B = A - xy, \quad \frac{dB}{dy} = -x$$

Nous insistons sur un point essentiel: la première et la dernière équation représentent la même relation entre x et y . Evidemment $A(x)$ est la transformée de $B(y)$. La transformée de

$$A(x) = \frac{i}{2} x^2 \quad \text{est} \quad B(y) = \frac{i}{2} y^2$$

C'est le seul cas où la fonction et la transformée ont la même forme.

Une interprétation géométrique est obtenue si l'on considère deux plans (x,A) et (y,B) . La transformation de Legendre ne donne pas une application ponctuelle d'un plan sur l'autre. Elle fait correspondre à chaque courbe $A(x)$ dans le premier plan une courbe $B(y)$ dans le second. A un point et une direction $(x,A,dA/dx)$ correspondent un point et une direction $(y,B, dB/dy)$. Donc les images de deux courbes tangentes sont deux courbes tangentes. Une telle transformation s'appelle transformation de contact. La transformation de Legendre en est un cas spécial. Toutefois, en thermodynamique, ce n'est pas cette propriété géométrique que l'on exploite.

La transformée de Legendre se généralise facilement pour les fonctions de plusieurs variables $A(x_1, x_2, \dots, x_\nu)$. On peut alors définir la transformée par rapport à une ou plusieurs variables, par exemple:

$$B(y_1, y_2, \dots, y_\beta, x_{\beta+1}, \dots, x_\nu) = A - \sum_1^\beta x_i y_i \quad (6)$$

avec

$$y_i = \frac{\partial A}{\partial x_i} \quad (7)$$

On suppose que l'on puisse résoudre les équations (7) pour les variables x_i , $i = 1 \dots \beta$.

$$x_i = x_i(y_1, \dots, y_\beta, x_{\beta+1}, \dots, x_\nu)$$

Calculons

$$\frac{\partial B}{\partial y_i} = \sum_{j=1}^{\beta} \frac{\partial A}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial y_i} - x_i - \sum_{j=1}^{\beta} y_j \frac{\partial x_j}{\partial y_i}, \quad i=1, \dots, \beta$$

Le premier et le deuxième terme du membre droit s'annulent. Donc

$$\frac{\partial B}{\partial x_i} = -x_i \quad i=1, \dots, \beta$$

Ensuite

$$\frac{\partial B}{\partial x_k} = \sum_{j=1}^{\beta} \frac{\partial A}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial x_k} + \frac{\partial A}{\partial x_k} - \sum_{j=1}^{\beta} y_j \frac{\partial x_j}{\partial x_k}, \quad k=\beta+1, \dots, \nu$$

Donc

$$\frac{\partial B}{\partial x_k} = y_k \quad k = \beta+1, \dots, \nu$$

En résumé: les relations

$$\frac{\partial A}{\partial x_i} = y_i \quad i = 1, \dots, \nu \quad (8)$$

et les relations

$$\begin{aligned} \frac{\partial B}{\partial y_i} &= -x_i, & i &= 1, \dots, \beta \\ \frac{\partial B}{\partial x_i} &= y_i, & i &= \beta+1, \dots, \nu \end{aligned} \quad (9)$$

sont équivalentes si B est la transformée de Legendre de A

$$B(y_1, \dots, y_\beta, x_{\beta+1}, \dots, x_\nu) = A(x_j) - \sum_{j=1}^{\beta} x_j y_j \quad (10)$$

L'importance pour les applications réside dans le fait que les deux jeux d'équations (8), (9) représentent les mêmes relations entre les x_i et les y_i .

La transformation de Legendre est aussi utilisée en mécanique analytique pour passer de la fonction de Lagrange à la fonction de Hamilton et vice-versa.

Le problème suivant se pose souvent en thermodynamique lorsqu'on cherche un équilibre. Une fonction

$$A(x_1, \dots, x_k)$$

est donnée. Les arguments sont soumis aux contraintes

$$x_1 + x_2 + x_3 = \alpha$$

$$x_4 + x_5 = \beta$$

Le problème est de trouver les valeurs x_i pour lesquelles A est stationnaire. Selon la méthode de Lagrange, les valeurs x_i satisfont l'équation

$$\frac{\partial}{\partial x_i} [A - \lambda_\alpha (x_1 + x_2 + x_3) - \lambda_\beta (x_4 + x_5)] = 0$$

Explicitement:

$$\frac{\partial A}{\partial x_1} - \lambda_\alpha = 0$$

$$\frac{\partial A}{\partial x_4} - \lambda_\beta = 0$$

$$\frac{\partial A}{\partial x_2} - \lambda_\alpha = 0$$

$$\frac{\partial A}{\partial x_5} - \lambda_\beta = 0$$

$$\frac{\partial A}{\partial x_3} - \lambda_\alpha = 0$$

$$\frac{\partial A}{\partial x_\nu} = 0 \quad \nu = 6, \dots, k$$

Transformons A selon Legendre par rapport aux variables $x_1 \dots x_5$.

$$B(y_1 \dots y_5, x_6 \dots x_k) = A - \sum_1^5 x_i y_i$$

avec

$$y_i = \frac{\partial A}{\partial x_i} \quad i = 1, \dots, 5$$

Dans les nouvelles variables, la maximisation s'exprime maintenant de la façon très simple

$$y_1 = y_2 = y_3 = \lambda_\alpha$$

$$y_3 = y_4 = \lambda_\beta$$

$$\frac{\partial B}{\partial x_i} = 0 \quad i = 6 \dots k$$

Les valeurs $\lambda_\alpha, \lambda_\beta$ peuvent être exprimées par α et β en utilisant les contraintes.

34 Les fonctions homogènes

On dit qu'une fonction de k variables $y(x_1 \dots x_k)$ est homogène de degré α si elle satisfait l'équation

$$y(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k) = \lambda^\alpha y(x_1, \dots, x_k) \quad (1)$$

Lorsqu'on différencie cette équation de définition par rapport à λ on obtient :

$$\sum_{i=1}^k \frac{\partial y}{\partial (\lambda x_i)} \frac{d(\lambda x_i)}{d\lambda} = \alpha \lambda^{\alpha-1} y(x_1, \dots, x_k)$$

Puisque $d(\lambda x_i)/d\lambda = x_i$, on obtient en posant $\lambda = 1$ l'équation différentielle

$$\sum_{i=1}^k \frac{\partial y}{\partial x_i} x_i = \alpha y \quad (2)$$

qui s'appelle la relation d'Euler.

Admettons pour le moment que $y(x_1 \dots x_k)$ ne soit pas nécessairement homogène. Nous pouvons l'exprimer avec une nouvelle fonction Y de la façon suivante :

$$\begin{aligned} y(x_1, \dots, x_k) &= y\left(\frac{x_1}{x_k} \cdot x_k, \frac{x_2}{x_k} \cdot x_k, \dots, \frac{x_{k-1}}{x_k} \cdot x_k, x_k\right) \\ &= Y\left(\frac{x_1}{x_k}, \frac{x_2}{x_k}, \dots, \frac{x_{k-1}}{x_k}, x_k\right) \end{aligned} \quad (3)$$

Si la fonction y est homogène, elle doit satisfaire (1). Cette équation exprimée en Y devient

$$Y\left(\frac{x_1}{x_k}, \dots, \frac{x_{k-1}}{x_k}, \lambda x_k\right) = \lambda^\alpha Y\left(\frac{x_1}{x_k}, \dots, \frac{x_{k-1}}{x_k}, x_k\right)$$

ou bien

$$Y(\xi_1, \dots, \xi_{k-1}, \lambda) = \lambda^\alpha Y(\xi_1, \dots, \xi_{k-1}, 1) \quad (4)$$

Nous posons

$$Y(\xi_1, \dots, \xi_{k-1}, 1) = \Psi(\xi_1, \dots, \xi_{k-1})$$

A l'aide de cette nouvelle fonction à $k-1$ variables, nous pouvons exprimer y . Nous introduisons (4) en (3) en utilisant (5) :

$$y(x_1, \dots, x_k) = x_k^\alpha \cdot \Psi\left(\frac{x_1}{x_k}, \dots, \frac{x_{k-1}}{x_k}\right) \quad (6)$$

Un cas spécial est la fonction homogène de degré $\alpha = 0$ qui ne dépend que des rapports des variables

$$y(x_1, \dots, x_k) = \Psi\left(\frac{x_1}{x_k}, \dots, \frac{x_{k-1}}{x_k}\right) \quad (7)$$

Si la fonction homogène n'a qu'une seule variable, elle est simplement proportionnelle à la puissance α de cette variable

$$y(x) = C x^\alpha \quad (8)$$

Finalement, il est facile à voir que $\partial f / \partial x_i$ est homogène de degré $\alpha - 1$ si $f(x_1 \dots x_k)$ est homogène de degré α .

35 L'énergie

Le concept de l'énergie a son origine en mécanique qui lui donne d'abord une signification très restreinte. Au cours du développement de la physique, ce concept est généralisé sans cesse et aujourd'hui l'énergie joue un rôle essentiel dans toutes les théories physiques.

La mécanique définit d'abord l'énergie cinétique d'une particule ponctuelle de masse m et dont la vitesse est \vec{v} par l'expression

$$\frac{1}{2} m \vec{v}^2$$

Lorsque la particule est soumise à une force \vec{F} , on montre que le travail

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{x}$$

est égal à l'accroissement de l'énergie cinétique

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{x} = d\left(\frac{1}{2} m \vec{v}^2\right) \quad (1)$$

Si la force \vec{F} est telle que la différentielle δW est parfaite, il existe une fonction $\phi(\vec{x})$ qui satisfait

$$d\phi = -\delta W, \quad (2)$$

c'est-à-dire

$$\vec{F} = -\text{grad } \phi$$

C'est le cas, par exemple, du champ de gravitation et du champ de force électrostatique.

En éliminant δW de (1) et (2), on obtient:

$$d\left(\frac{1}{2} m \vec{v}^2 + \phi\right) = 0$$

On voit ainsi que la quantité

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} m v^2 + \phi(\vec{x})$$

reste constante pendant le mouvement. On appelle $\phi(\vec{x})$ l'énergie potentielle. L'énergie totale $\mathcal{E}(\vec{x}, \vec{v})$ est une fonction de la position et de la vitesse de la particule. Lors du mouvement, il y a donc sans cesse transformation d'énergie cinétique en énergie potentielle, telle que l'énergie totale est conservée.

Ce résultat se généralise facilement pour n particules. L'état au temps t d'un tel système est donné par les positions \vec{x}_i et les vitesses \vec{v}_i de ces particules. Le travail total fourni par les forces F_i devient:

$$\delta W = \sum_{i=1}^n \vec{F}_i d\vec{x}_i = d\left(\frac{1}{2} m \vec{v}_i^2\right)$$

Si les forces sont telles que δW est une différentielle parfaite, il existe un potentiel $\phi(\vec{x}_i)$ qui satisfait

$$\vec{F}_i = - \frac{\partial \phi}{\partial \vec{x}_i}$$

$$\delta W = d\phi = - \sum_{i=1}^n \frac{\partial \phi}{\partial \vec{x}_i} d\vec{x}_i$$

On constate de nouveau que

$$\mathcal{E}(x_j, v_j) = \sum \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 + \phi(x_j) = \text{const.}$$

Il est important d'insister sur les points essentiels: l'énergie totale existe, elle est une fonction des positions et des vitesses, donc une fonction de l'état du système. Elle ne dépend pas du chemin parcouru.

Nous décomposons alors les forces F_i en deux classes: dans la première se trouvent les forces non-conservatrices, dans la deuxième les forces qui possèdent un potentiel Ψ .

$$\vec{F}_i = \vec{F}_i^{nc} - \frac{\partial \Psi}{\partial x_i}$$

Le travail devient:

$$\delta W = \sum \vec{F}_i^{nc} dx_i - d\Psi$$

En éliminant δW à l'aide de (1) on obtient:

$$\sum \vec{F}_i^{nc} dx_i = d \left[\sum \frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 + \Psi \right]$$

Le membre de gauche est le travail des forces non-conservatrices

$$\delta W^{nc} = \sum \vec{F}_i^{nc} dx_i$$

qui est égal à l'accroissement de l'énergie

$$\delta W^{nc} = d\varepsilon$$

L'électrodynamique élargit de nouveau le concept de l'énergie. Lorsque l'on considère un système composé de n particules portant des charges électriques et soumises au champ électromagnétique E, B , variable dans le temps et au champ de gravitation, on peut démontrer que la quantité

$$\mathcal{E} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m_i \vec{V}_i^2 + \phi(x_i) + \frac{k_0}{2} \int E^2 dV + \frac{1}{2\mu_0} \int B^2 dV = \text{const}$$

est l'énergie du système. $\phi(\vec{x}_i)$ est le potentiel de gravitation et les deux intégrales qui s'étendent sur le volume du système représentant les énergies électriques et magnétiques distribuées dans l'espace. L'énergie totale \mathcal{E} de ce système est de nouveau une fonction de son état qui est caractérisé par les positions et les vitesses des particules et par le champ électromagnétique. Lorsque le système est soumis à des forces non-conservatrices, on trouve de nouveau

$$\sum_{i=1}^n \vec{F}_i^{nc} d\vec{x}_i = \delta W^{nc} = d\mathcal{E}$$

Si $\vec{F}_i^{nc} = 0$, on dit que le système est fermé. Son énergie reste alors constante. On arrive aux mêmes conclusions en théorie quantique.

La matière est composée de noyaux et d'électrons qui obéissent aux lois quantiques et qui interagissent par l'intermédiaire du champ électromagnétique et du champ de gravitation. Un système macroscopique possède donc une énergie \mathcal{E} qui est une fonction de son état. La variation de cette énergie est égale au travail fourni par les forces non-conservatrices.

$$d\mathcal{E} = \delta W^{nc} \quad (3)$$

Du point de vue macroscopique, le travail δW^{nc} est composé du travail des forces macroscopiques $\delta \tilde{W}$ et de la chaleur δQ

$$\delta W^{nc} = \delta \tilde{W} + \delta W^{diss} + \delta Q \quad (4)$$

Une partie de l'énergie cinétique des particules peut être attribué au mouvement macroscopique, c'est-à-dire à la vitesse du centre d'inertie, \vec{V} , et à la vitesse de rotation, $\vec{\omega}$.

C'est l'énergie cinétique macroscopique:

$$K = \frac{1}{2} M V^2 + \frac{1}{2} \sum I_{ik} \omega_i \omega_k$$

où M est la masse du système et I_{ik} ses moments d'inertie.

Le potentiel Ψ contient l'énergie potentielle de position ϕ . Ce qui reste de l'énergie cinétique et du potentiel Ψ doit être attribué à l'énergie interne.

$$\mathcal{E} = U + K + \phi \quad (5)$$

En utilisant (4) et (5), nous pouvons récrire (3) sous la forme:

$$d(U + K + \phi) = \delta W^{diss} + \delta Q$$

que nous avons établies en chapitre 10.

A P P L I C A T I O N E T E X E R C I C E S

Nous examinons ici des modèles mathématiques simples de divers systèmes thermodynamiques. Ces modèles ne sont que des approximations de la réalité. Il est important de se rappeler que la validité de ces modèles est presque toujours restreinte à des régions limitées de l'espace de configuration.

VII CALCUL DES FONCTIONS $U(T,x)$, $S(T,x)$ A PARTIR DES EQUATIONS
D'ETAT ET DE LA CAPACITE DE CHALEUR

36 Le gaz de van der Waals

Van der Waals a trouvé la forme de son équation d'état par le raisonnement suivant: si les molécules possèdent un volume propre, on ne peut comprimer indéfiniment le gaz. Il existe un volume minimal b et l'on doit remplacer V par $V-b$ dans l'équation d'état du gaz parfait. De plus, il existe une attraction entre les molécules qui réduit la pression dont on a besoin pour confiner le gaz. Cette réduction de la pression doit être proportionnelle au carré de la densité si elle est due à une interaction binaire. On en tient compte en réduisant dans l'équation d'état du gaz parfait, la pression de a/V^2 . Ainsi van der Waals a obtenu:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

Lorsque l'on désire traiter un mélange de gaz de van der Waals par le même raisonnement, on doit attribuer à chaque gaz son propre volume minimal et sa propre constante d'attraction a . Mais il faut en général aussi admettre une attraction entre différents gaz.

Puisque p est homogène du degré zéro, les constantes R , b et a doivent avoir la forme

$$R = \frac{R_0 m}{A} \quad b = \frac{b_0 m}{A} \quad a = \frac{a_0 m^2}{A^2}$$

La capacité de chaleur à volume constant est donnée

$$C_v = \frac{c_0 m}{A}$$

Dans la dernière équation c_0 est la capacité de chaleur par mole.

L'énergie et l'entropie satisfont les équations différentielles (chap.21)

$$\frac{\partial u}{\partial v} = \frac{a}{v^2} \quad , \quad \frac{\partial u}{\partial T} = T \frac{\partial S}{\partial T} \quad , \quad \frac{\partial S}{\partial v} = \frac{R}{v-b}$$

L'intégration donne

$$u(T, v) = g(T) - \frac{a}{v}$$
$$S(T, v) = R \lg(V-b) + \int \frac{g'(T) d\tau}{\tau} + S_0$$

La fonction $g(T)$ peut être déterminée si l'on connaît la capacité de chaleur à volume constant.

$$\frac{\partial u}{\partial T} = g'(T) = C_v$$

Ainsi l'énergie et l'entropie deviennent

$$u(T, v) = \int_{T_0}^T C_v(\tau) d\tau - \frac{a}{v} + u_0 \quad (1)$$

$$S(T, v) = \int \frac{C_v(\tau) d\tau}{\tau} + R \lg(V-b) + S_0 \quad (2)$$

L'énergie et l'entropie du gaz sont utilisées sous des formes diverses suivant le problème à résoudre. Lorsque l'on devra déterminer des équilibres chimiques, on doit exprimer explicitement la dépendance de ces fonctions de la masse m . Puisque U et S sont des fonctions homogènes en

V et m les constantes d'intégration doivent avoir la forme

$$u_0 = \frac{u_0 m}{A}, \quad S = -\frac{R_0 m}{A} \lg \frac{m}{A} + \frac{s_0 m}{A}$$

On trouve ainsi

$$U(T, V, m) = \frac{m}{A} \left\{ \int_0^T c_0(\tau) d\tau - \frac{a_0 m}{AV} + u_0 \right\} \quad (3)$$

$$S(T, V, m) = \frac{m}{A} \left\{ \int_0^T \frac{c_0(\tau) d\tau}{\tau} + R_0 \lg \left(\frac{AV}{m} - b_0 \right) + s_0 \right\} \quad (4)$$

et

$$F(T, V, m) = \frac{m}{A} \left\{ \psi(T) - R_0 T \lg \left(\frac{AV}{m} - b_0 \right) - \frac{a_0 m}{AV} + u_0 - s_0 T \right\} \quad (5)$$

avec

$$\psi(T) = \int_0^T c_0 d\tau + T \int_0^T \frac{c_0 d\tau}{\tau} \quad (6)$$

La quantité m/A s'appelle le nombre de moles, nous la mesurons en kg puisque nous considérons A comme un nombre pur.

Si le gaz est parfait $b_0 = a_0 = 0$, et polytropique, $c_0 = \text{const}$, les formules peuvent être écrites sous une forme plus compacte: la fonction de Helmholtz est:

$$\begin{aligned} F &= \frac{m}{A} \left[c_0 (T - T \lg T) - R_0 T \lg \frac{AV}{m} + u_0 - s_0 T \right] \\ &= \frac{R_0 m}{A} \left\{ -T \lg \left[T^{c_0/R} \frac{AV}{m} \right] + \frac{u_0}{R} + \left[\frac{c_0}{R_0} - \frac{s_0}{R_0} \right] T \right\} \end{aligned}$$

Nous posons

$$s_0 = c_0 + R_0 \lg \frac{e\sigma}{A}$$

et F prend la forme

$$F(T, V, m) = \frac{R_0 m}{A} \left[\frac{u_0}{R_0} - T \lg \left(e\sigma T^{c_0/R_0} \frac{V}{m} \right) \right] \quad (7)$$

Lorsque l'on connaît les constantes A, σ et c_0 , le potentiel F détermine toutes les propriétés thermodynamiques du gaz.

36.1 La densité comme coordonnée

Au lieu de calculer directement S et U, il est parfois plus simple d'évaluer la fonction de Helmholtz F. Nous montrons cette méthode pour le même système: le gaz de van der Waals. Mais, pour éviter des répétitions, nous choisissons $\vartheta = m/AV$ comme coordonnée. La force f conjuguée à ϑ se calcule d'après le travail

$$\delta W = -p dV = f d\vartheta$$

donc

$$f = \frac{mp}{A\vartheta^2} = \frac{m}{A} \left[\frac{R_0 T}{\vartheta(1-b_0\vartheta)} - a_0 \right]$$

La fonction F satisfait l'équation différentielle

$$\frac{\partial F}{\partial \vartheta} = f = \frac{m}{A} \left[R_0 T \left(\frac{1}{\vartheta} + \frac{b_0}{1-b_0\vartheta} \right) - a_0 \right]$$

donc

$$F = \frac{m}{A} \left[R_0 T (\lg \vartheta - \lg (1-b_0\vartheta)) - a_0 \vartheta + \varphi(T) \right] \quad (8)$$

où $m\psi(T)$ est la "constante" d'intégration. A première vue, cette constante est une fonction arbitraire de m et de T . Mais puisque F est homogène du premier degré en m , la constante doit être indépendante de m . A partir de F l'énergie et l'entropie se calculent selon les relations

$$U = F - T \frac{\partial F}{\partial T}, \quad S = - \frac{\partial F}{\partial T}$$

qui donnent

$$U(T, \vartheta) = \frac{m}{A} \left[\psi - T\psi' - a_0 \vartheta \right] \quad (9)$$

$$S(T, \vartheta) = \frac{m}{A} \left[R_0 \lg \frac{1 - b_0 \vartheta}{\vartheta} - \psi \right] \quad (10)$$

Selon (22.3) la fonction $\psi(T)$ satisfait

$$\psi'' = - \frac{1}{T} c_0$$

par intégration

$$\psi - T\psi' = \int c_0 d\tau + u_0$$

et

$$\psi' = - \int \frac{c_0 d\tau}{\tau} + s_0$$

$$U(T, \vartheta) = m \left[\int c_0 d\tau + u_0 - a_0 \vartheta \right] \quad (11)$$

$$S(T, \vartheta) = \frac{m}{A} \left[\int \frac{c_0 d\tau}{\tau} + R_0 \lg \frac{1 - b_0 \vartheta}{\vartheta} + s_0 \right] \quad (12)$$

On vérifie facilement que l'on retrouve les fonctions (3) et (4) lorsque l'on substitue $\vartheta = AV/m$ dans (11) et (22).

Dans le cas spécial où C_v peut être considéré comme constante, ces fonctions se simplifient:

$$\psi - T \psi' = c_0 T + u_0$$

$$-\psi' = c_0 \lg T + s_0$$

et

$$F = m \left[\frac{R_0 T}{A} \lg \frac{s}{1-b_0 s} - a_0 s + c_0 (T - T \lg T) \right]$$

$$U = m \left[c_0 T - a_0 s + u_0 \right]$$

$$S = m \left[\frac{R_0}{A} \lg \frac{1-b_0 s}{s} + c_0 \lg T + s_0 \right]$$

37 Le mélange de gaz parfaits

Par définition le mélange s'appelle parfait s'il est caractérisé par une fonction de Helmholtz qui est la somme des fonctions F_j appartenant à chaque composante

$$F = \sum_j \frac{n_j m_j}{A_j} \left\{ \frac{u_j}{R_0} - T \lg \left[e \sigma_j T^{c_j/R_0} \frac{A_j V}{m_j} \right] \right\} \quad (1)$$

Exercice:

Montrez que la pression d'un mélange de gaz parfaits est égal à

$$P = \sum p_j$$

où p_j est la pression de la composante j lorsqu'elle remplit seule le volume V . C'est la "règle des pressions partielles".

38 Le mélange de plusieurs gaz de van der Waals

Le raisonnement de van der Waals peut être appliqué également aux mélanges gazeux. Dans l'équation d'état du mélange, on devrait tenir compte du volume propre de chaque gaz. Ceci nous amène à remplacer b par

$$\sum \frac{b_i m_i}{A_i}$$

De plus, des forces attractives de van der Waals se manifesteront entre différents gaz. Le terme correspondant comprendra donc l'interaction

$$- \frac{a_{ik} m_i m_k}{A_i A_k V^2}$$

Par ces arguments on arrive à l'équation d'état du mélange

$$p = \frac{R_0 \sum_i \frac{m_i}{A_i} T}{V - \sum \frac{b_i m_i}{A_i}} - \sum_{ik} \frac{a_{ik} m_i m_k}{A_i A_k V^2}$$

Le potentiel de Helmholtz est obtenu par intégration de l'équation

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -p$$

$$F = -R_0 \sum_i \frac{m_i}{A_i} T \lg \left\{ \frac{V - \sum \frac{b_i m_i}{A_i}}{\sum \frac{m_i}{A_i}} \right\} - \sum \frac{a_{ik} m_i m_k}{A_i A_k V} + \varphi(T, m_i)$$

La "constante" d'intégration φ peut être obtenue en passant à la limite $V = \infty$. On doit alors obtenir l'équation (37.1) du chapitre précédent.

Ainsi on trouve

$$F = \sum_j \frac{R_0 m_j}{A_j} \left\{ u_j - T \lg \left[e^{\sigma_j} T^{c_j/R_0} \frac{V - \sum \frac{b_i m_i}{A_i}}{\sum \frac{m_i}{A_i}} \right] \right\} - \sum \frac{a_{ik} m_i m_k}{A_i A_k V}$$

Si le mélange ne se trouve pas très près de la condensation, on peut poser $b_i = 0$, ce qui simplifie considérablement l'expression des potentiels chimiques.

Exercice:

Calculez le potentiel chimique du gaz i du mélange. Lorsqu'une membrane semi-perméable sépare le mélange du gaz pur 1, calculez la pression du gaz 1.

Exercice:

Deux gaz de van der Waals différents sont mélangés réversiblement à l'aide de deux membranes semi-perméables. Les volumes et températures initiales sont $V_1 = V_2 = V$, $T_1 = T_2 = T$. Le volume final est V . Quelle est la température finale T_f ?

39 Système avec l'équation d'état $f = \alpha + \beta T^r + \gamma x^s$

Il s'agit ici d'un système hypothétique. Le liquide dans l'approximation linéaire est un cas spécial avec $f = -p$, $x = V$, $r = s = 1$. Le rayonnement thermique en est un autre avec $f = -p$, $x = V$, $\alpha = \gamma = 0$, $\beta = a/3$ et $r = 4$.

On obtient la fonction de Helmholtz directement selon l'équation

$$\frac{\partial F}{\partial x} = f$$

$$F = \alpha x + \beta T^r x + \frac{\gamma}{s+1} x^{s+1} + \varphi$$

$$S = -\beta r T^{r-1} x - \varphi'$$

$$U = \alpha x + \beta(1-r)T^r x + \frac{\gamma}{s+1} x^{s+1} + \varphi - T \varphi'$$

La "constante" d'intégration $\varphi(T)$ est de nouveau liée à la capacité de chaleur à coordonnée constante

$$C_x = \beta(1-r)r T^{r-1} - T \varphi''$$

Cas spécial du liquide linéaire:

$$F = (\alpha + \beta T)V + \frac{1}{2} \gamma V^2 + \varphi$$

$$S = -\beta V - \varphi'$$

$$U = \alpha V + \frac{1}{2} \gamma V^2 + \varphi - T \varphi'$$

Cas spécial du rayonnement thermique:

$$F = -\frac{a}{3} T^4 V$$

$$S = \frac{4}{3} a T^3 V$$

$$U = a T^4 V$$

Puisque l'on sait qu'à température fixe l'énergie et l'entropie du rayonnement sont proportionnelles au volume, nous avons posé $\varphi = 0$.

40 Le rayonnement thermique

Dans ce qui précède, nous avons supposé connaître l'équation d'état. En fait, elle peut être obtenue difficilement par une expérience, puisque la pression du rayonnement est très faible à des températures ordinaires. Cependant, la théorie électromagnétique (classique ou quantique), appliquée au rayonnement thermique montre que l'énergie est proportionnelle au volume

$$U(T, V) = e(T) V$$

où $e(T)$ est la densité d'énergie, et que la pression est égale à un tiers de la densité d'énergie

$$p = \frac{1}{3} e(T)$$

Ces deux équations ensemble avec les relations thermodynamiques du chapitre (21) nous permettent d'obtenir l'équation d'état, l'énergie et l'entropie du rayonnement thermique. L'équation (21.6) donne

$$\frac{e}{T^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{e'}{T} - \frac{e}{T^2} \right)$$

ou bien

$$\frac{4}{T} = \frac{e'}{e}$$

donc

$$e = a T^4$$

et

$$p = \frac{1}{3} a T^4$$

Comme auparavant, on obtient maintenant

$$U = aT^4V \qquad S = \frac{4}{3} aT^3V$$

la valeur de la constante a ne peut être obtenue que par l'expérience.

41 Le solide élastique anisotrope linéaire

Dans l'approximation linéaire, les équations d'état du solide anisotrope sont:

$$\tau_{ij} = \sum_{k\ell} Y_{ijk\ell} \epsilon_{k\ell} + (T - T_0) Z_{ij} \quad (1)$$

Le travail de déformation pour un volume V_0 est

$$\delta W = V_0 \sum_{i\ell} \tau_{i\ell} d\epsilon_{i\ell} \quad (2)$$

La fonction de Helmholtz devient selon (22.2)

$$\begin{aligned} F &= V_0 \left[\frac{1}{2} \sum Y_{ijk\ell} \epsilon_{ij} \epsilon_{k\ell} + (T - T_0) \sum Z_{ij} \epsilon_{ij} + \varphi(T) \right] \\ U &= V_0 \left[\frac{1}{2} \sum Y_{ijk\ell} \epsilon_{ij} \epsilon_{k\ell} - T_0 \sum Z_{ij} \epsilon_{ij} + \varphi - T \varphi' \right] \\ S &= V_0 \left[- \sum Z_{ij} \epsilon_{ij} - \varphi' \right] \end{aligned} \quad (3)$$

L'équation (21.13) impose les conditions

$$Y_{ijk\ell} = Y_{\ell eij} \quad (4)$$

Dans l'absence de champs électromagnétiques le tenseur des tensions mécaniques est symétrique

$$\tau_{ij} = \tau_{ji}$$

Cette symétrie se transmet au tenseur Y

$$Y_{ijke} = Y_{jike} \quad (5)$$

le tenseur Y possède en tout $3^4 = 81$ coefficients. Mais il n'est pas difficile à voir que les symétries (4) et (5) limitent le nombre de coefficients Y indépendants à 21. Les solides possédant 21 constantes élastiques indépendantes appartiennent à la classe des cristaux tricliniques. L'unique symétrie qu'ils possèdent est celle de translation. Les corps plus symétriques possèdent un nombre plus petit de coefficients indépendants. Chaque symétrie supplémentaire se traduit par une relation entre les coefficients Y, donc une réduction du nombre de coefficients indépendants.

Le corps avec la plus grande symétrie, le corps isotrope, possède exactement deux coefficients indépendants.

42 Le solide isotrope

42.1 Déformations arbitraires

Les équations d'état sont:

$$\tau_{ij} = \frac{Y}{1+\nu} \epsilon_{ij} + \left[\frac{\nu Y}{(1+\nu)(1-2\nu)} \sum_{\mathbb{R}} \epsilon_{\mathbb{R}\mathbb{R}} - \frac{\alpha Y}{1-2\nu} (T-T_0) \right] \delta_{ij} \quad (1)$$

Le travail de déformation pour un volume V_0 est

$$\delta W = V_0 \sum \tau_{ij} d\epsilon_{ij} \quad (2)$$

Les coordonnées sont donc les ϵ_{ij} , les forces conjuguées sont les quantités $V_0 \tau_{ij}$. Nous admettons une capacité de chaleur à ϵ_{ij} constants qui est une constante

$$C_\epsilon = V_0 \alpha$$

où α est la capacité de chaleur par unité de volume.

L'intégration des équations (22.2) et (22.3) donne le potentiel de Helmholtz

$$F = V_0 \left\{ \frac{Y}{2(1+\nu)} \sum_{ij} \epsilon_{ij}^2 + \frac{\nu Y}{2(1+\nu)(1-2\nu)} \left(\sum_{\mathbb{R}} \epsilon_{\mathbb{R}\mathbb{R}} \right)^2 - \frac{\alpha Y}{1-2\nu} (T-T_0) \sum_{\mathbb{R}} \epsilon_{\mathbb{R}\mathbb{R}} + \alpha (T-T_0 - T \log T/T_0) + \omega - \sigma T \right\} \quad (3)$$

ω et σ sont des constantes d'intégration.

42.2 Déformations isotropes

Lorsque l'on considère uniquement les déformations isotropes on doit poser

$$\varepsilon_{ik} = \frac{1}{3} \frac{V - V_0}{V_0} \delta_{ik} \quad (4)$$

Selon (1) les tensions deviennent hydrostatiques

$$\tau_{ik} = -p \delta_{ik} \quad (5)$$

avec

$$p = -\frac{\gamma}{3(1-2\nu)} \frac{V - V_0}{V_0} + \frac{\alpha \gamma}{1-2\nu} (T - T_0) \quad (6)$$

Le potentiel de Helmholtz devient

$$F = V_0 \left\{ \frac{\gamma}{6(1-2\nu)} \left(\frac{V - V_0}{V_0} \right)^2 - \frac{\alpha \gamma}{1-2\nu} (T - T_0) \frac{V - V_0}{V_0} + \varkappa (T - T_0 - T \lg T/T_0) + \omega - \sigma T \right\} \quad (7)$$

avec les constantes d'intégration ω et σ .

On vérifie que l'équation

$$-\frac{\partial F}{\partial V} = p = -\frac{\gamma}{3(1-2\nu)} \frac{V - V_0}{V_0} + \frac{\alpha \gamma}{1-2\nu} (T - T_0)$$

est identique à (6). Elle a la forme de l'équation d'état d'un fluide linéaire.

Si l'on veut traiter la réaction chimique entre un solide et un liquide ou un gaz, on doit introduire explicitement la masse m du solide. Nous désignons sa densité, pour $T = T_0$ et $\varepsilon_{ij} = 0$ par ρ_0 . Donc

$$\rho_0 = \frac{m}{V_0} \quad (8)$$

A l'aide de cette dernière équation, on peut éliminer V_0 de la fonction de Helmholtz ce qui fera apparaître la masse

$$\begin{aligned}
 & F(T, V, m) \\
 &= \frac{m}{\rho_0} \left\{ \frac{\gamma}{6(1-2\nu)} \left(\rho_0 \frac{V}{m} - 1 \right)^2 - \frac{\alpha \gamma}{1-2\nu} (T-T_0) \left(\rho_0 \frac{V}{m} - 1 \right) \right. \\
 &\quad \left. + \alpha (T-T_0 - T \lg T/T_0) + \omega - \sigma T \right\} \quad (9)
 \end{aligned}$$

Exercice:

Déterminez le potentiel de Gibbs, $G(T, p, m)$ par les deux méthodes suivantes. a) En effectuant la transformation de Legendre $F + pV$. b) En intégrant les équations

$$\frac{\partial G}{\partial p} = V \qquad \frac{\partial G}{\partial T} = S$$

Résultat:

$$\begin{aligned}
 & G(T, p, m) \\
 &= \frac{m}{\rho_0} \left\{ p - \frac{3(1-2\nu)}{2\gamma} p^2 + 3\alpha (T-T_0) p - \frac{3\alpha^2 \gamma}{2(1-2\nu)} (T-T_0)^2 \right. \\
 &\quad \left. + \alpha (T-T_0 - T \lg T/T_0) + \omega - \sigma T \right\} \quad (10)
 \end{aligned}$$

Exercice:

Calculez les capacités de chaleur à déformations constantes, C_ϵ et à tensions constantes, C_τ .

Résultat:

$$C_{\varepsilon} = \frac{m}{\rho_0} \alpha \quad (11)$$

$$C_{\tau} = \frac{m}{\rho_0} \left[\alpha + \frac{3\alpha^2 \gamma T}{2(1-2\nu)} \right] \quad (12)$$

Exercice:

Prouvez que la capacité de chaleur à pression p constante est égale à

$$C_p = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$$

Calculez le rapport C_p/C_v pour 1 kg de cuivre.

Résultat:

$$C_v = C_{\varepsilon} \quad , \quad C_p = C_{\tau}$$

$$C_p/C_v = 1 + \frac{3\alpha^2 \gamma T}{2(1-2\nu)\alpha}$$

On constate que la différence entre ces capacités de chaleur est négligeable. Cela est vrai pour la plupart des liquides et solides.

Exercice:

Évaluez les différents termes qui composent le potentiel de Gibbs du cuivre pour $p = 10^5 \text{ New/m}^2$ (≈ 1 atmosphère), $T_0 = 0^\circ\text{C}$, $T = 100^\circ\text{C}$.

Résultat:

$$p = 10^5 \text{ New/m}^2$$

$$\frac{3(1-2\nu)}{2Y} p^2 = 3.10 \cdot 10^{-2}$$

$$3\alpha(T-T_0)p = 4.83 \cdot 10^2$$

$$\frac{3\alpha^2 Y}{2(1-2\nu)} (T-T_0)^2 = 1.87 \cdot 10^5$$

$$\alpha(T-T_0) = 3.2 \cdot 10^8$$

$$\alpha T \lg T/T_0 = 1.47 \cdot 10^9$$

On constate que les ordres de grandeur de ces termes se situent entre -2 et +9 ! La prépondérance des termes proportionnels à α se manifeste dans les observations suivantes.

Puisque α est grand, le solide maintient approximativement sa température même dans les variations adiabatiques. On pourrait dire que le solide est son propre thermostat. Les compressibilités isothermes et adiabatiques sont presque identiques. En calculant les déformations dues aux forces, on peut considérer T comme constant, ce qui est pratique courante dans le calcul de rigidité des structures.

Le grand rapport entre les termes en α et les termes en α a pour conséquence l'égalité approximative des capacités de chaleur.

La condition d'équilibre d'une réaction chimique impliquant le solide fait intervenir le potentiel chimique $g = G/m$. Il est alors clair que les termes en α jouent un rôle prépondérant. C'est pourquoi en chimie le potentiel de Gibbs d'un solide (et aussi d'un fluide) est souvent utilisé sous la forme approximative

$$G = mg \cong \frac{m}{\rho_0} \left[\omega + \alpha T (1 - \lg T/T_\sigma) \right]$$

où nous avons posé

$$T_\sigma = T_0 e^{-\sigma/\alpha}$$

La température T_σ est en général entre 100° et 1000° pour la plupart des solides.

Il est parfois important de tenir compte du fait que la capacité de chaleur α dépend de la température $\alpha(T)$: alors le potentiel de Gibbs prend la forme:

$$G = mg \cong \frac{m}{\rho_0} \left[\int_0^T \alpha(\tau) d\tau - T \int_0^T \frac{\alpha(\tau) d\tau}{\tau} + \omega \right]$$

Dans ces approximations, G ne dépend plus de la pression.

43 Le milieu magnétique

Tout système thermodynamique qui comprend un champ électromagnétique et un milieu polarisable possède une caractéristique particulière dont il faut absolument tenir compte: les champs électrique et magnétique s'étendent en général au-delà du volume occupé par le milieu polarisable. Le volume occupé par l'échantillon polarisable ne peut être considéré comme délimitant le système thermodynamique. Ceci devient évident lorsqu'on se rappelle qu'une variation de l'état de l'échantillon influence le champ non seulement à l'endroit de l'échantillon, mais dans tout l'espace. Or, cette variation du champ est accompagnée d'un travail dont on doit tenir compte.

Les milieux polarisables seront revus d'une façon plus générale au chapitre 51 . Dans ce chapitre, une théorie simple des milieux magnétiques est présentée.

43.1 Forces magnétiques parallèles au champ

Afin de simplifier les calculs, on s'imagine un dispositif idéal qui produit des champs homogènes par domaines et qui est montré en fig. 18. Il comprend un solénoïde rectangulaire, formé d'une seule spire d'une feuille conductrice. On s'imagine la longueur L du solénoïde très grande, si bien que les déformations du champ aux extrémités sont négligeables. Le solénoïde entoure un échantillon de matière magnétisable également rectangulaire aux arrêtes X, Y, Z . A l'entrée du solénoïde, on applique une tension électrique \emptyset qui fait circuler un courant I distribué dans la feuille du solénoïde. Les dimensions $X Y Z$ sont variables en appliquant des forces f_x, f_y, f_z

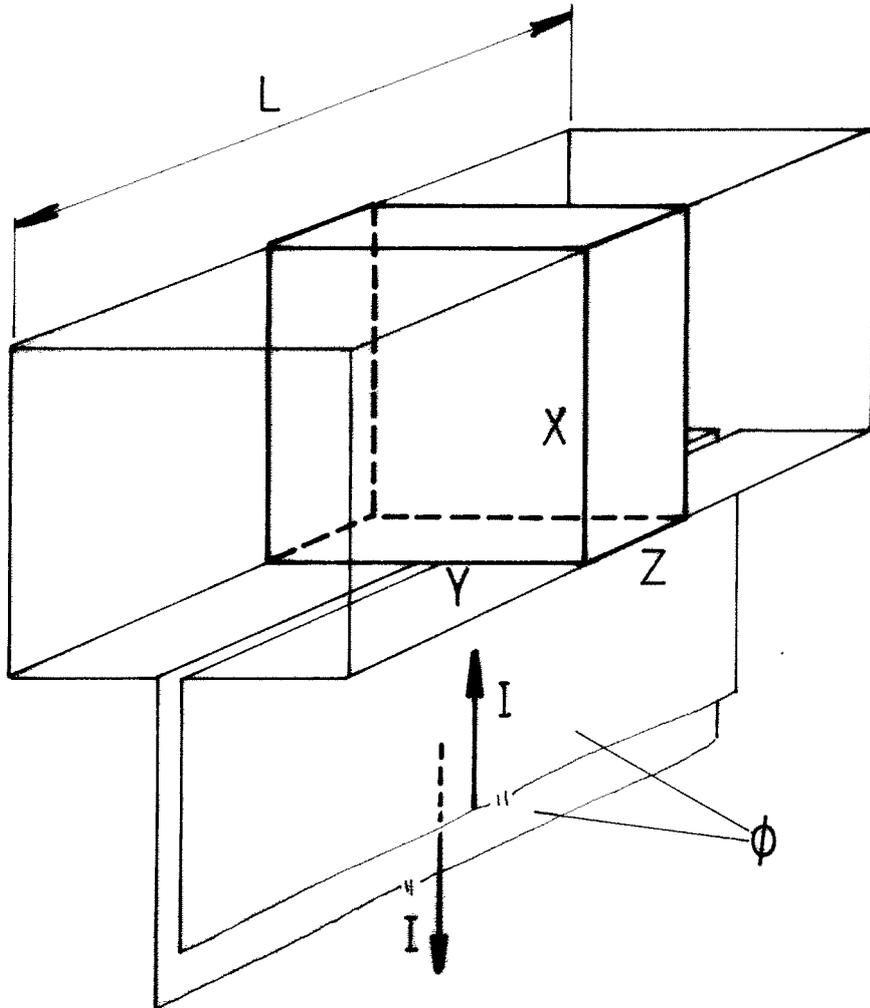


Fig. 18

Solénoïde rectangulaire à une spire entourant un échantillon d'une matière magnétique. L longueur de la spire, X , Y , Z , dimensions de l'échantillon. I , courant circulant dans la spire, Φ , tension à l'entrée de la spire.

perpendiculaires aux faces. Le travail total que l'on peut fournir au système est:

$$\delta W = f_x dx + f_y dy + f_z dz + \phi I dt$$

Nous supposons que la relation entre B et H est linéaire

$$B = \mu(T, V) H$$

avec une perméabilité qui dépend de la température et du volume. Si l'échantillon est comprimé, μ subit une variation.

Nous devons maintenant établir la connexion entre le courant I et la tension ϕ en utilisant les lois de l'électrodynamique. Désignons le champ magnétique dans la matière et dans le vide par H et H_0 , et l'induction par B et B_0 . A la surface XY l'induction est continue

$$B = B_0$$

Donc le champ magnétique devient:

$$H = \frac{1}{\mu} B \qquad H_0 = \frac{1}{\mu_0} B$$

La loi d'induction de Faraday nous donne:

$$\phi = \frac{d}{dt} (X Y B),$$

et la loi de Biot-Savart:

$$\begin{aligned} I &= (L - Z) H_0 + Z H \\ &= \left[\frac{1}{\mu_0} (L - Z) + \frac{1}{\mu} Z \right] B. \end{aligned}$$

Le travail s'exprime maintenant par:

$$\begin{aligned} \delta W &= \left[\frac{1}{\mu_0} (L - Z) + \frac{1}{\mu} Z \right] B \frac{d}{dt} (X Y B) dt + f_x dx + f_y dy + f_z dz \\ &= \left[\frac{1}{\mu_0} (L - Z) + \frac{1}{\mu} Z \right] B d(X Y B) + f_x dx + f_y dy + f_z dz \end{aligned}$$

Les coordonnées sont donc

$$X, Y, Z \quad \text{et} \quad \Psi = XYB \quad (1)$$

et les forces conjuguées

$$f_x, f_y, f_z \quad \text{et} \quad f_\Psi = \left[\frac{1}{\mu_0} (L-z) + \frac{1}{\mu} z \right] \frac{\Psi}{XY} \quad (2)$$

L'intégration de l'équation

$$\frac{\partial F}{\partial \Psi} = f_\Psi$$

nous donne le potentiel de Helmholtz

$$F = \frac{\Psi^2}{2XY} \left[\frac{1}{\mu_0} (L-z) + \frac{1}{\mu} z \right] + F_0(T, X, Y, Z) \quad (3)$$

où F_0 est une constante d'intégration. Si les champs sont absents, $\Psi = 0$ et F devient F_0 qui doit être le potentiel d'un solide que nous connaissons (4.2.3):

$$F_0 = V_0 \left\{ \frac{Y}{2(1+\nu)} \sum \varepsilon_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{\nu Y}{2(1+\nu)(1-2\nu)} \left(\sum \varepsilon_{kk} \right)^2 - \frac{\alpha Y}{1-2\nu} (T-T_0) \sum \varepsilon_{kk} + \alpha (T-T_0 - T_0 \ln T/T_0 + \omega - \sigma T) \right\} \quad (4)$$

Le potentiel F contient toutes les informations sur le système.

On obtient, par exemple, l'entropie et l'énergie

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} = - \frac{\Psi^2 z}{2XY} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\mu} \right) - \frac{\partial F_0}{\partial T}$$

$$U = \frac{\Psi^2}{2XY} \left[\frac{1}{\mu_0} (L-z) + \left(\frac{1}{\mu} - T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\mu} \right) \right) z \right] + F_0 - T \frac{\partial F_0}{\partial T}$$

En particulier, il doit nous fournir la tension mécanique

$$\tau_{zz} = \frac{f_z}{XY} = \frac{1}{XY} \frac{\partial F}{\partial z}$$

D'où la tension

$$\tau_{zz} = \frac{f_z}{XY} = \frac{1}{2} \left(\frac{\psi}{XY} \right)^2 \left[-\frac{1}{\mu_0} + \frac{1}{\mu} + z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\mu} \right) \right] + \tau_{zz}^0 \quad (5)$$

Le dernier terme de la parenthèse peut être réécrit sous la forme suivante:

$$z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\mu} \right) = -\frac{1}{\mu^2} z \frac{\partial \mu}{\partial z} = -\frac{1}{\mu} \cdot \frac{\mu_0}{\mu} z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right) \quad (6)$$

Nous introduisons la quantité

$$\sigma_z = z \frac{\partial}{\partial z} \lg \frac{\mu}{\mu_0}$$

qui permet de récrire (6) sous la forme

$$z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{\mu} \right) = -\frac{1}{\mu} \sigma_z$$

Dans l'équation (5) nous ferons aussi les substitutions

$$\frac{\psi}{XY} = B, \quad \frac{B^2}{\mu_0} = B_0 H_0, \quad \frac{B^2}{\mu} = BH$$

Elle prend alors la forme

$$\tau_{zz} = \tau_{zz}^0 + \frac{1}{2} (1 - \sigma_z) BH - \frac{1}{2} B_0 H_0 \quad (7)$$

D'après la forme de F les déformations ϵ de l'échantillon n'interviennent que dans F_0 donc seulement en τ_{zz}^0 qui est donné par (42.1). Lorsque l'on veut calculer la déformation causée par l'application d'une force f_z et

et d'un champ magnétique, on doit d'abord exprimer τ_{zz}° :

$$\tau_{zz}^{\circ} = \tau_{zz} + \frac{1}{2} B_0 H_0 - \frac{1}{2} (1 - \sigma_z) BH \quad (8)$$

Cette équation permet l'interprétation suivante: la tension intrinsèque τ_{zz}° qui déforme l'échantillon a quatre composantes: la tension mécanique appliquée, τ_{zz} . La tension de Maxwell exercée par le champ du côté vide, $\frac{1}{2} B_0 H_0$. La tension de Maxwell exercée par le champ à l'intérieur $\frac{1}{2} BH$ et une tension $-\frac{1}{2} \sigma_z BH$ que l'on appelle "magnéto-strictive" s'établissant à l'intérieur de la matière.

On est tenté d'obtenir la tension

$$\varepsilon_{xx} = \frac{p_x}{YZ} = \frac{1}{YZ} \frac{\partial F}{\partial X}$$

en utilisant l'expression (3) pour F. Mais le résultat serait faux car l'accroissement dX ne varie non seulement la dimension X de l'échantillon magnétique, mais également la dimension X du solénoïde. On obtiendrait ainsi une force combinée agissant et sur l'échantillon et sur le solénoïde.

Afin de calculer des tensions mécaniques perpendiculaires au champ, nous devons découpler la dimension transversale de l'échantillon des dimensions du solénoïde.

43.2 Forces magnétiques perpendiculaires au champ

Afin de calculer les tensions magnétiques qui sont transmises perpendiculairement à la direction du champ, nous examinons le dispositif de la fig. 19. La plaque de matière magnétique est parallèle au champ. Cette fois, c'est le champ magnétique H qui est continu sur les surfaces YZ . ce qui nous donne les équations

$$H_0 = H$$

$$B_0 = \mu_0 H \quad B = \mu H$$

La tension ϕ et le courant I :

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{d}{dt} [(A-X)Y B_0 + XY B] \\ &= \frac{d}{dt} \left\{ [\mu_0 (A-X) + \mu X] Y H \right\} \\ I &= ZH \end{aligned}$$

Le travail:

$$\begin{aligned} \delta W &= f_x dX + f_y dY + f_z dz \\ &\quad + ZH d \left\{ [\mu_0 (A-X) + \mu X] Y H \right\} \end{aligned}$$

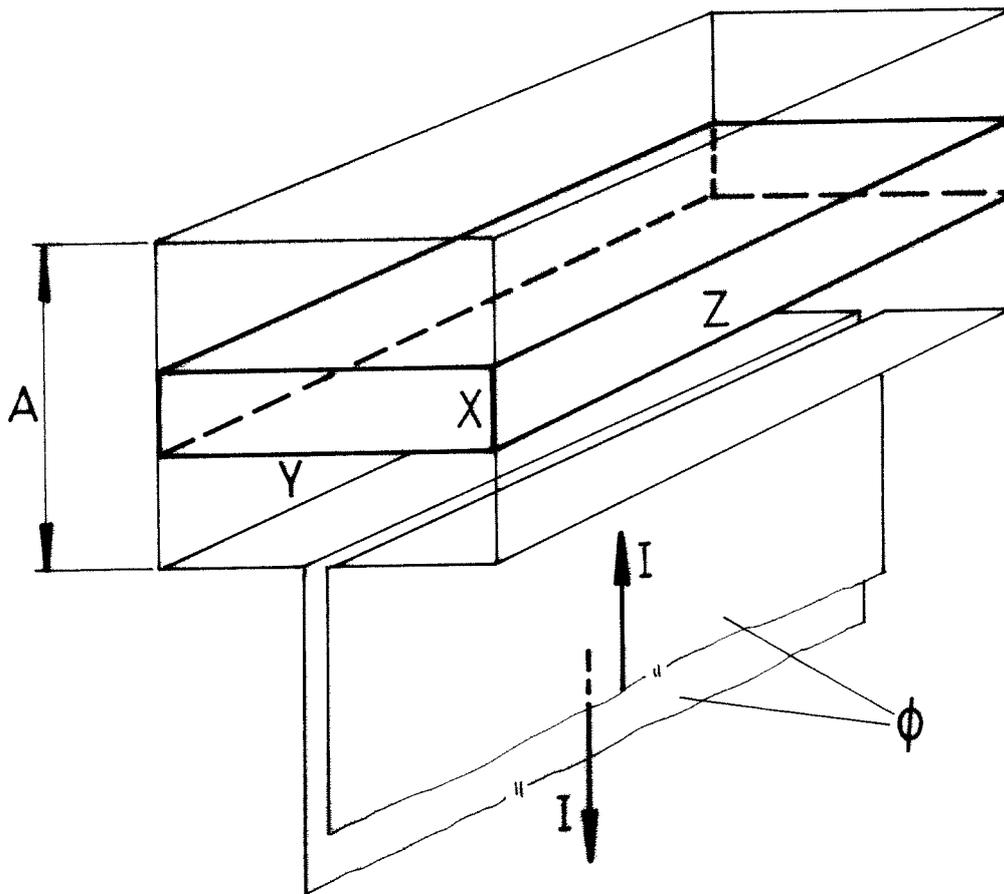


Fig. 19

Solénoïde rectangulaire à une spire entourant un échantillon d'une matière magnétique. X, Y, Z dimensions de l'échantillon. A, Y diamètres de la spire. I courant circulant dans le solénoïde. ϕ tension à l'entrée de la spire.

Les coordonnées sont

$$X \quad Y \quad Z \quad \text{et} \quad \psi = [\mu_0 (A-X) + \mu X] Y H$$

et les forces

$$f_x \quad f_y \quad f_z \quad \text{et} \quad f_\psi = Z H = \frac{Z \psi}{[\mu_0 (A-X) + \mu X] Y}$$

Le potentiel de Helmholtz satisfait

$$\frac{\partial F}{\partial \psi} = f_\psi$$

dont l'intégration donne

$$F = \frac{\psi^2}{2} \frac{Z}{[\mu_0 (A-X) + \mu X] Y} + F_0(T, X, Y, Z)$$

La constante d'intégration F_0 est de nouveau le potentiel ().

L'énergie et l'entropie sont

$$S = \frac{\psi^2 Z}{2 [\mu_0 (A-X) + \mu X]^2 Y} X \frac{\partial \mu}{\partial T} - \frac{\partial F_0}{\partial T}$$

$$U = \frac{\psi^2 Z}{2 [\mu_0 (A-X) + \mu X]^2 Y} \left\{ \mu_0 (A-X) + X \left(\mu + T \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) \right\} + F_0 - T \frac{\partial F_0}{\partial T}$$

Calculons maintenant les tensions mécaniques:

$$\tau_{xx} = \frac{1}{YZ} \frac{\partial F}{\partial X}$$

$$= \frac{\psi^2}{2Y^2} \frac{-1}{[\mu_0 (A-X) + \mu X]^2} \left[-\mu + \mu + X \frac{\partial \mu}{\partial X} \right] + \tau_{xx}^0$$

$$= \frac{1}{2} H^2 \left[\mu_0 - \mu - X \frac{\partial \mu}{\partial X} \right] + \tau_{xx}^0$$

Le dernier terme dans la parenthèse peut s'écrire de nouveau sous la forme

$$\begin{aligned} -X \frac{\partial \mu}{\partial X} &= -\mu X \frac{1}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial X} = -\mu X \frac{\mu_0}{\mu} \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\mu}{\mu_0} \right) \\ &= -\mu X \frac{\partial}{\partial X} \lg \frac{\mu}{\mu_0} = -\mu \sigma_x \end{aligned}$$

Ainsi on peut exprimer la tension intrinsèque

$$\tau_{xx}^0 = \tau_{xx} - \frac{1}{2} B_0 H_0 + \frac{1}{2} BH + \frac{1}{2} BH \sigma_x \quad (9)$$

En comparant cette formule avec (8), on constate que les tensions de Maxwell ont changé de signe. Le champ magnétique transmet donc une tension $-\frac{1}{2} BH$ dans les directions perpendiculaires aux lignes de force, c'est-à-dire une pression.

Si le solide est isotrope μ ne dépend que du volume. Dans ce cas

$$\sigma_x = \sigma_z = V \frac{\partial}{\partial V} \lg \frac{\mu}{\mu_0}$$

et la tension de magnéto-striction est alors isotrope, elle aussi.

Nous avons étudié le milieu magnétique dans deux géométries différentes. Dans ces deux cas, la fonction de Helmholtz prend des formes analytiques très différentes. Il est instructif d'évaluer F , S et U dans les deux cas en fonction de B_0 et de B . On constate alors que dans les deux cas

$$\begin{aligned} F &= \frac{\Omega_0 B_0^2}{2\mu_0} + \frac{\Omega B^2}{2\mu} + F_0 \\ S &= \frac{\Omega B^2}{2\mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\mu \partial T} + S_0 \\ U &= \frac{\Omega_0 B_0^2}{2\mu_0} + \frac{\Omega B^2}{2\mu} \left(1 + \frac{T}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial T} \right) + U_0 \end{aligned}$$

Dans ces formules Ω est le volume du milieu magnétique, Ω_0 le volume vide du solénoïde. F_0 , U_0 , S_0 sont les fonctions thermodynamiques du solide lorsque $B = 0$:

$$S_0 = - \partial F_0 / \partial T \qquad U_0 = F_0 + T S_0$$

On confirme ainsi que les valeurs de l'énergie, l'entropie et par conséquent le potentiel de Helmholtz ne dépendent pas du choix des variables. Il est cependant important d'insister sur le fait que le potentiel F donne les équations d'état

$$\frac{\partial F}{\partial x_i} = f_i$$

seulement s'il est exprimé en fonction des bonnes coordonnées.

43.3 Le milieu paramagnétique

Un cas particulier des milieux magnétisables est le milieu paramagnétique qui obéit à la loi de Curie.

$$M = \frac{\alpha_0 p B}{T} = \frac{\alpha_0 m B}{VT}$$

En général

$$B = \mu_0 (H + M)$$

donc

$$H = \frac{B}{\mu_0} - \frac{\alpha_0 m B}{VT} = \left(\frac{1}{\mu_0} - \frac{\alpha_0 m}{VT} \right) B$$

L'expression entre parenthèses est l'inverse de la perméabilité:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_0} - \frac{\alpha_0 m}{VT}$$

Exercice:

Considérez le volume comme constant, ce qui permet d'ignorer les efforts mécaniques. Calculez F , S , U . Montrez que le milieu se refroidit lorsque l'on fait décroître B adiabatiquement et à vitesse nulle.

Déterminez les capacités de chaleur sous la contrainte $B = \text{const}$, ou la contrainte $M = \text{const}$.

Solution:

$$\delta W = VH dB$$

donc la force conjuguée à B est $f_B = VH$

$$\frac{\partial F}{\partial B} = f_B = VH = \frac{VB}{\mu_0} - \frac{\alpha_0 m B}{T}$$

$$F = \frac{VB^2}{2\mu_0} - \frac{\alpha_0 m B^2}{2T} + F_0(T)$$

$$S = -\frac{\alpha_0 m B^2}{2T^2} + S_0(T)$$

$$U = \frac{VB^2}{2\mu_0} - \frac{\alpha_0 m B^2}{T} + U_0(T)$$

Une variation adiabatique à vitesse nulle est caractérisée par $S = S_c = \text{const}$:

$$B^2 = \frac{2}{\alpha_0 m} T^2 (S_0(T) - S_c)$$

Le membre droit est une fonction monotone croissante de T (puisque $S_0(T)$ a cette propriété). Donc si B augmente (décroît) T doit également augmenter (décroître).

$$C = \frac{\delta Q}{dT} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} + \frac{\partial S}{\partial B} \frac{dB}{dT} \right)$$

$$C_B = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\alpha_0 m B^2}{T^2} + T S'_0(T)$$

$$C_M = T S'_0(T)$$

La magnétisation ne donne pas de contribution à C_M puisque $M = \text{const}$ implique $B \sim T$; donc la partie magnétique de S reste constante.

Exercice:

Obtenez les résultats de l'exercice précédent en spécialisant les résultats des paragraphes précédents. Montrez que le milieu paramagnétique ne subit pas de magnéto-striction.

Exercice:

Développez la thermodynamique du milieu diélectrique selon les idées de ce chapitre.

Exercice:

Utilisant l'équation d'état de Curie pour le milieu paramagnétique

$$M = \frac{\alpha_0 m B}{VT}$$

et la fausse expression du travail*

$$\delta W = \mu_0 V H dM \quad (\text{faux})$$

montrez que l'on obtient des expressions pour l'énergie et l'entropie qui sont en contradiction avec l'expérience.

Résultat:

$$\frac{\partial F}{\partial M} = \mu_0 V H = \left[\frac{V^2 T}{\alpha_0 m} - \mu_0 V \right] M \quad (\text{faux})$$

$$F = \frac{V^2 T M}{2 \alpha_0 m} - \frac{\mu_0 V M^2}{2} + F_0(T) \quad (\text{faux})$$

* R. Kubo, Thermodynamics, North Holland 1968, p. 19. En admettant que V soit constant, la première équation y est correcte: $\delta W = V H dB$ (en notre notation). Ensuite, on y remplace dB par $\mu_0 (dH + dM)$ pour former $\delta W = \mu_0 V H dH + \mu_0 V H dM$. Ceci est inadmissible puisque M et H ne sont pas indépendantes. Ces deux variables sont liées par l'équation d'état, $M = M(T, B)$ et par $B = \mu_0 (H + M)$. D'ailleurs, ce travail qui comporte deux différentielles - en l'occurrence dH et dM - représenterait un système avec trois degrés de liberté. Le système considéré n'en a que deux.

Cette même erreur se trouve dans bien d'autres textes, par exemple, chez P.M. Morse, Thermal Physics, Benjamin 1964, p. 37.

$$S = - \frac{V^2 M^2}{2\alpha_0 m} + S_0(T) \quad (\text{faux})$$

$$U = - \frac{\mu_0 V M^2}{2} + U_0(T) \quad (\text{faux})$$

L'entropie et l'énergie associées à la magnétisation deviennent indépendantes de la température ! Ces résultats aberrants sont dus à la forme incorrecte du travail magnétique.

Exercice:

Considérez le condensateur de la Fig. 20 qui consiste de deux électrodes et d'une plaque diélectrique qui glisse librement entre les électrodes.

On considère comme connues les dimensions A , B , h du condensateur et la constante diélectrique $\mathbf{K}(T)$. Quelles sont les coordonnées du système et les forces conjuguées ? Calculez F , U et S .

Déterminez la force f qui est nécessaire pour maintenir la plaque dans une position excentrique.

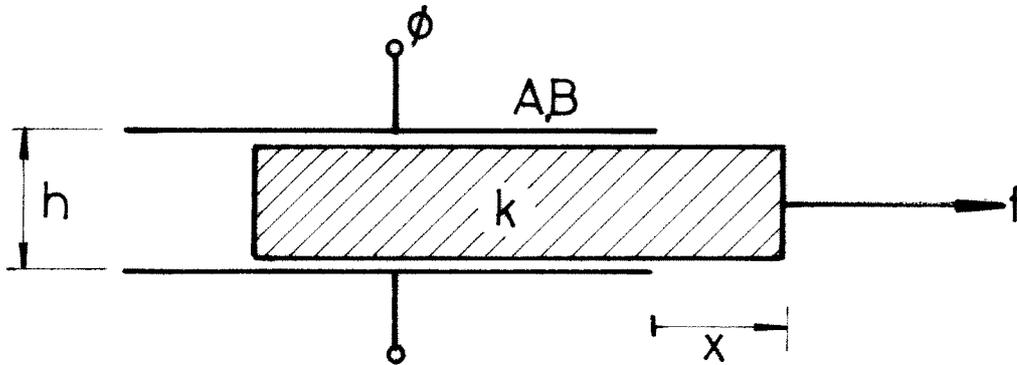


Fig. 20

Condensateur avec plaque diélectrique mobile:

- A,B dimension des électrodes rectangulaires
- h distance entre électrodes
- κ constante diélectrique
- ϕ tension électrique
- f force
- x position de la plaque diélectrique

44 Cristaux piezo- et pyro-électriques

Certains cristaux acquièrent une polarisation lorsqu'on les soumet à une tension mécanique. D'autres cristaux se polarisent lorsqu'ils sont chauffés.

Les variables thermodynamiques nécessaires à la description de ces cristaux sont les températures T , les déformations ϵ_{ik} , les tensions mécaniques τ_{ik} , le champ électrique E_i et le déplacement D_i . Nous admettons que ces grandeurs sont exprimées en coordonnées cartésiennes.

Considérons un échantillon d'un cristal piezo-pyro-électrique, ayant le volume V_0 . Nous admettons que les déformations et les champs soient uniformes. Le travail est:

$$\delta W = V_0 \left\{ \sum_i E_i dD_i + \sum_{jk} \tau_{jk} d\epsilon_{jk} \right\}$$

Les coordonnées thermodynamiques sont donc D_i , ϵ_{jk} , les forces conjuguées sont $V_0 E_i$, $V_0 \tau_{jk}$. Si l'on admet que les relations entre tensions, déformations et champs soient linéaires, on montre facilement que le potentiel de Helmholtz doit avoir la forme

$$F(T, \epsilon_{jk}, D_i) = F_0(T, \epsilon_{jk}) + V_0 \left\{ \sum_{ijk} \pi_{ijk} D_i \epsilon_{jk} - \sum_i \beta_i (T - T_0) D_i + \frac{1}{2} \sum_{jk} (K^{-1})_{jk} D_j D_k \right\} \quad (1)$$

Dans cette expression $F_0(T, \epsilon_{jk})$ est la fonction de Helmholtz (43.4) $\pi_{ijk} = \pi_{ikj}$ sont les coefficients piezo-électriques, β_i les coefficients pyro-électriques et $(K^{-1})_{jk}$ est l'inverse du tenseur diélectrique.

Les équations d'état sont:

$$\frac{1}{V_0} \frac{\partial F}{\partial \epsilon_{jk}} = \tau_{jk} = \tau_{jk}^0 + \sum_i \pi_{ijk} D_i \quad (2)$$

$$\frac{1}{V_0} \frac{\partial F}{\partial D_i} = \sum_{jk} \pi_{ijk} \epsilon_{jk} - \beta_i (T - T_0) + \sum_j (\kappa^{-1})_{ij} D_j \quad (3)$$

Dans l'équation (2) τ_{jk}^0 est donné par l'équation d'état (41.1)

$$\tau_{jk}^0 = \sum_{lm} \gamma_{jk\ell m} \epsilon_{\ell m} + \sum_{jk} \beta_{jk} (T - T_0)$$

Il est évident que même avec $\beta_i = 0$ on peut observer un effet pyro-électrique puisque τ_{ij}^0 dépend de la température. On parlait autrefois d'un "vrai" et d'un "faux" effet de pyro-électricité. La thermodynamique a permis de démêler ces effets. Elle a également montré que les coefficients de ϵ_{jk} et de D_i dans les équations d'état sont rigoureusement identiques.

Puisqu'il n'y a pas de tenseurs invariants ni du premier ni du troisième ordre, il est évident qu'un corps isotrope ne peut être ni piezo- ni pyro-électrique.

Il est probable qu'en réalité les équations d'état ne soient pas linéaires. Si l'on voulait en tenir compte - ce qui n'a d'ailleurs jamais été fait en pratique - on devrait considérer les coefficients comme étant des fonctions des coordonnées ϵ_{jk} , D_i et de la température. Si κ dépendait de ϵ un effet d'électro-striction se superposerait.

VIII EQUILIBRE DE DEUX PHASES D'UNE SUBSTANCE PURE

45 La pression de vapeur d'une substance pure

Selon la théorie du chapitre 28, nous savons qu'en équilibre les potentiels chimiques du liquide et du gaz sont égaux

$$g_1(T, p) = g_2(T, p) \quad (1)$$

La pression est donc une fonction $p_0(T)$ de la température seule. Lorsque l'on ne connaît pas explicitement ces fonctions g_i , on peut néanmoins déduire de (1) une relation entre $p_0(T)$, les densités ρ_1 , ρ_2 et la chaleur latente λ .

Cette chaleur latente est définie ainsi: lorsqu'on évapore réversiblement la quantité Δm du liquide à la pression $p = p_0(T)$ constante

$$\Delta Q = \lambda \Delta m$$

on doit fournir une quantité de chaleur qui est proportionnelle à la masse évaporée. Pendant cette variation d'état le volume du système augmente

$$\Delta V = \frac{\Delta m}{\rho_2} - \frac{\Delta m}{\rho_1}$$

On fournit donc le travail

$$\Delta W = -p \Delta V = -p \Delta m \left(\frac{1}{\rho_2} - \frac{1}{\rho_1} \right)$$

au système. La variation de l'énergie et de l'entropie du système est

$$\Delta U = \left[\lambda - p \left(\frac{1}{s_2} - \frac{1}{s_1} \right) \right] \Delta m \quad (2)$$

$$\Delta S = \frac{\lambda}{T} \Delta m \quad (3)$$

Mais l'énergie et l'entropie du système s'expriment par les énergies et entropies des systèmes partiels.

$$U = U_1 + U_2$$

$$S = S_1 + S_2$$

$$\Delta U = \left[-\frac{U_1}{m_1} + \frac{U_2}{m_2} \right] \Delta m \quad \Delta S = \left[-\frac{S_1}{m_1} + \frac{S_2}{m_2} \right] \Delta m \quad (4)$$

En éliminant ΔU et ΔS

entre (2), (3) et (4), on obtient

$$\frac{U_2}{m_2} - \frac{U_1}{m_1} = \lambda - p \left(\frac{1}{s_2} - \frac{1}{s_1} \right) \quad (5)$$

$$\frac{S_2}{m_2} - \frac{S_1}{m_1} = \frac{\lambda}{T} \quad (6)$$

Ces deux équations expriment déjà la condition d'équilibre. En effet, en formant (5) - T(6) on obtient (1).

Nous revenons à l'équation (1) que nous différencions

$$\frac{\partial g_1}{\partial T} dT + \frac{\partial g_1}{\partial p} dp = \frac{\partial g_2}{\partial T} dT + \frac{\partial g_2}{\partial p} dp$$

Cette équation est transformée par étapes successives en:

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{\frac{\partial g_2}{\partial T} - \frac{\partial g_1}{\partial T}}{\frac{\partial g_2}{\partial p} - \frac{\partial g_1}{\partial p}}$$

Puisque

$$g_i = \frac{G_i}{m_i}$$

avec

$$G_i = F_i + pV_i = U_i - TS_i + pV_i$$

on peut écrire

$$\frac{\partial g_i}{\partial p} = \frac{1}{m_i} \frac{\partial G_i}{\partial p} \quad \frac{\partial g_i}{\partial T} = \frac{1}{m_i} \frac{\partial G_i}{\partial T}$$

Mais

$$\frac{\partial G_i}{\partial p} = V_i \quad , \quad \frac{\partial G_i}{\partial T} = -S_i$$

Donc

$$\frac{dp}{dT} = - \frac{\frac{S_2}{m_2} - \frac{S_1}{m_1}}{\frac{V_2}{m_2} - \frac{V_1}{m_1}} = \frac{\lambda}{T \left(\frac{1}{s_2} - \frac{1}{s_1} \right)}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T \left(\frac{1}{s_2} - \frac{1}{s_1} \right)} \quad (7)$$

C'est la célèbre équation de Clapeyron. Au point critique $\lambda = 0$, $s_1 = s_2$, Fig. 16. L'équation (7) s'applique évidemment aussi à la sublimation (solide-gaz) et à la fusion (solide-liquide). Pour la plupart des substances, le rapport

$$\frac{\lambda}{\frac{1}{s_2} - \frac{1}{s_1}}$$

est positif et p est une fonction croissante de T . La fusion de la glace est une exception à cette règle, puisque $s_{\text{eau}} > s_{\text{glace}}$: la pression de fusion de la glace décroît avec la température.

46 L'équilibre entre le liquide et le gaz de van der Waals

Nous avons déjà vu que l'équation de van der Waals

$$p = \frac{R_0 m T}{AV - b_0 m} - a_0 \left(\frac{m}{AV}\right)^2 \quad (1)$$

ne peut représenter un système thermodynamique dans le domaine entier de ses variables. En effet, les isothermes $p(V,T)$, $T = \text{const}$, possèdent un maximum et un minimum lorsque la température T est inférieure à la température critique T_c , Fig. 21 a. Les points extrêmes divisent la courbe en trois branches, numérotées de 1 à 3 dans la Figure. Pour certaines pressions il y a donc trois valeurs du volume V_1 , V_2 et V_3 . Mais il est évident que la branche 3 ne peut représenter des états stables du système puisque la pression y diminue avec le volume. Cette situation peut être interprétée de la manière suivante.

On admet que l'équation représente un gaz pour les grandes valeurs de V et un liquide pour les petites valeurs de V . Pour certaines valeurs intermédiaires, le système se sépare en deux phases, une liquide et une gazeuse. Cet équilibre est caractérisé par une pression de vapeur $p_0(T)$ qui est représentée, dans le diagramme des isothermes, par une droite

$$p = p_0(T) \quad (2)$$

Cette droite doit relier les deux branches 1 et 2. Chaque point de la droite correspond à un certain rapport des masses liquide et gazeux. Lorsque l'on passe de V_1 à V_2 la masse du liquide m_1 varie de m à zéro, tandis que la masse du gaz m_2 croît de zéro à m .

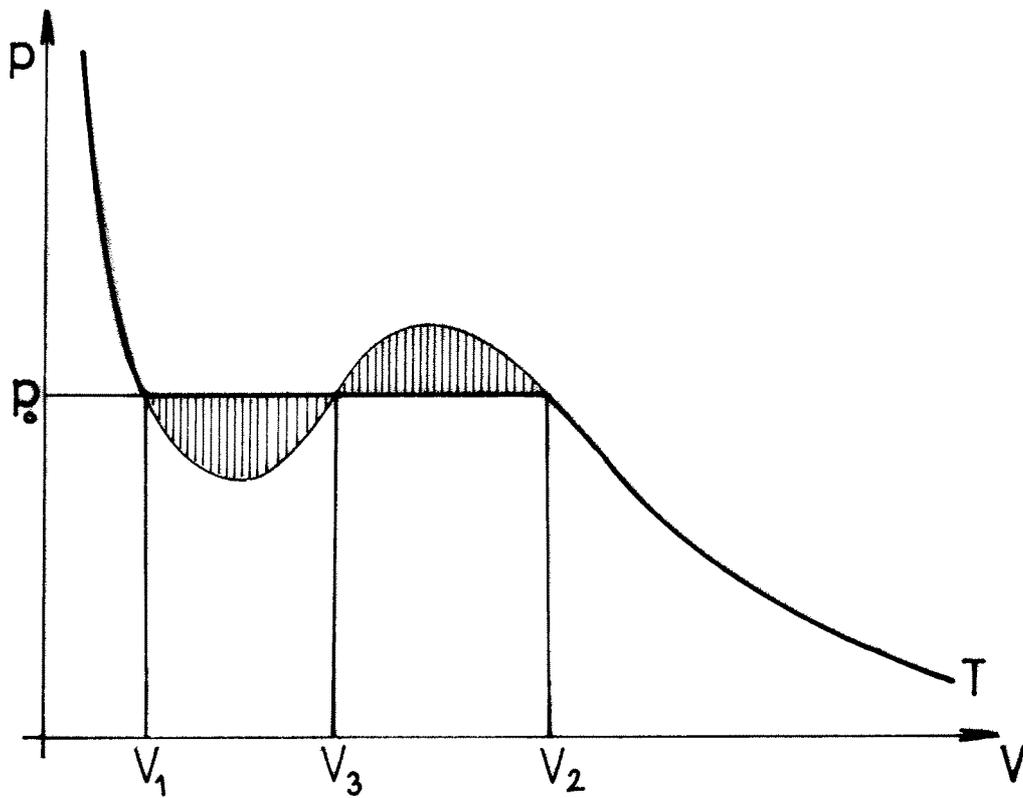
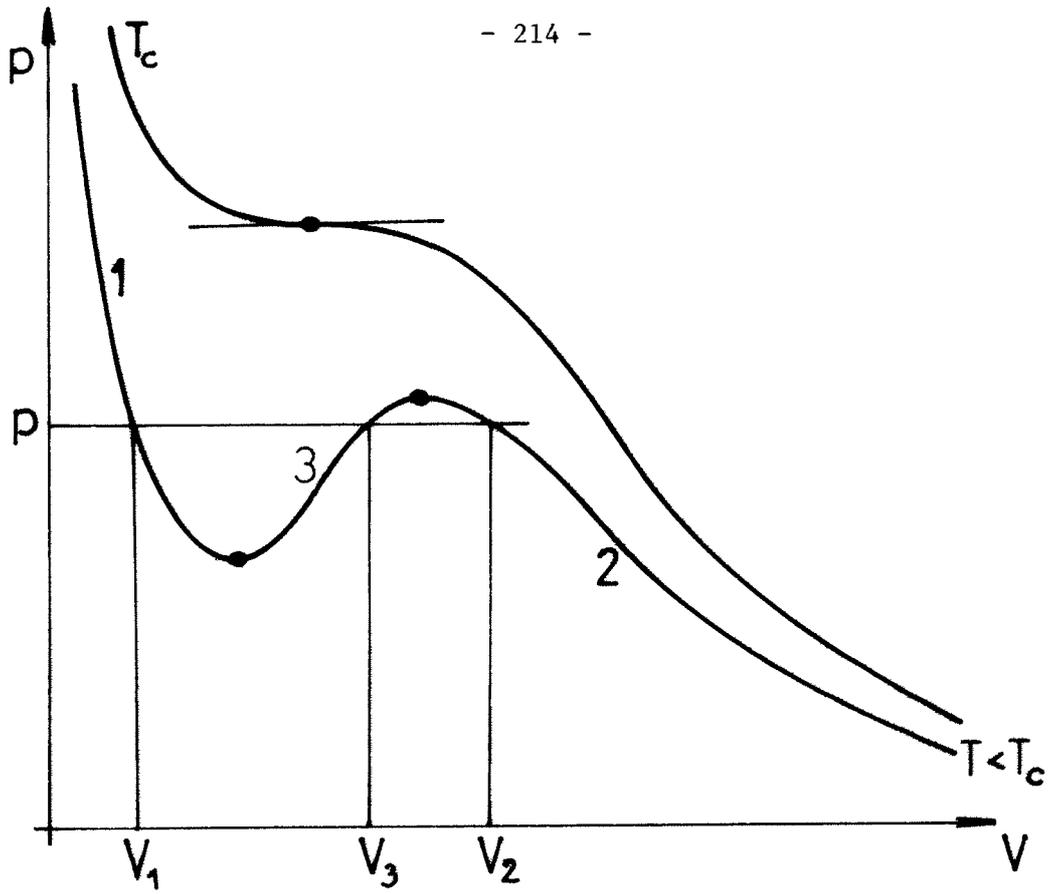


Fig. 21 Isothermes du gaz de Van der Waals

Fig. 22 Gaz de Van der Waals. Isotherme de la pression de vapeur, $p = p_o(T)$ reliant la branche liquide et la branche gazeuse

La condition d'équilibre

$$g_1(T, p) = g_2(T, p), \quad (3)$$

nous permettra de calculer p_0 . Nous récrivons (3) à l'aide des potentiels de Gibbs.

$$\frac{1}{m_1} G_1(T, p, m_1) = \frac{1}{m_2} G_2(T, p, m_2),$$

ou

$$\frac{1}{m} G_i(T, p, m) = \frac{1}{m} G_j(T, p, m). \quad (4)$$

Le potentiel G_i de la phase i est calculé selon l'équation d'état de van der Waals pour la branche i :

$$G_i(T, p, m) = F(T, V_i) + p_0 V_i.$$

La fonction F possède une expression unique pour toutes les branches de (1). L'équation (4) devient donc

$$F(T, V_1) - F(T, V_2) + p_0 (V_1 - V_2) = 0$$

ce que l'on peut écrire

$$- \int_{V_1}^{V_2} \frac{\partial F}{\partial V} dV - p_0 \int_{V_1}^{V_2} dV = 0,$$

ou

$$\int_{V_1}^{V_2} (p - p_0) dV = 0. \quad (5)$$

Cette équation détermine p_0 . Elle a une signification très simple: les deux surfaces hachurées de la Fig. 21 b sont égales.

Exercices:

Calculez la chaleur latente λ pour l'évaporation selon van der Waals. Montrez que le potentiel de Helmholtz $F = F_1 + F_2$ prend sa valeur minimale en équilibre. Quelles sont les variables extérieures et internes ?

47 La pression de sublimation

La mécanique statistique permet en principe de calculer l'énergie et l'entropie d'un système thermodynamique. Elle détermine également les constantes U_0 et S_0 . Appliquée au gaz idéal mono-atomique et au solide, elle donne en première approximation les expressions suivantes

gaz:

$$U_1 = \frac{3R_0 m T}{2A}$$

$$S_1 = \frac{R_0 m}{A} \lg \left[\sigma_1 \left(\frac{R_0 T}{A} \right)^{3/2} \frac{V}{m} \right] \quad \sigma_1 = \frac{(2\pi)^{3/2} e^{5/2} m_0^4}{h^3}$$

solide:

$$U_2 = \frac{3R_0 m}{A} T - \frac{m}{A} u_0$$

$$S_2 = \frac{R_0 m}{A} \lg \left[e^4 \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \right]$$

Dans ces expressions m_0 est la masse de l'atome, A son poids atomique, Θ la température de Debye, h la constante de Planck et u_0 l'énergie de liaison du cristal par mole.

Dans les fonctions du solide, nous avons négligé les termes qui dépendent des coordonnées, conformément aux discussions du chapitre 42 concernant le solide isotrope.

Exercice:

Exprimez la condition d'équilibre entre le gaz et le solide. Déterminez la pression de sublimation en fonction de la température (Formule de Sackur et Tetrode) et la chaleur latente de sublimation.

IX L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE

48 La loi d'action des masses

On dit qu'un mélange de gaz contenu dans un volume V est parfait si chaque gaz peut être traité comme un système partiel caractérisé par sa fonction de Helmholtz (36.7)

$$F_j = \frac{R_0 m_j}{A_j} \left\{ \frac{u_0}{R_0} - T \lg \left[e^{\sigma_j} T^{c_j/R_0} \frac{V}{m} \right] \right\}$$

Le potentiel de Helmholtz du mélange est alors

$$F(T, V, m_1, \dots, m_s) = \sum_{j=1}^s F_j(T, V, m_j)$$

Admettons que n réactions peuvent se produire entre les λ gaz, et que ces réactions sont caractérisées par la matrice de coefficients stoechiométriques

$$v_{ij} \quad i = 1, \dots, n \quad j = 1, \dots, \lambda$$

qui sont définis dans le chapitre 31. La condition d'équilibre chimique s'exprime par (31.10)

$$\sum_{j=1}^s v_{ij} A_j g_j = 0$$

avec

$$g_j = \frac{\partial F}{\partial m_j} = \frac{R_0}{A_j} \left\{ \frac{u_0}{R_0} - T \lg \left[\sigma_j T^{c_j/R_0} \frac{V}{m} \right] \right\}$$

Explicitement

$$\sum_{j=1}^s \nu_{ij} A_j g_j = R_0 T \sum_{j=1}^s \nu_{ij} \left\{ \frac{u_j}{R_0 T} - \lg \left[\sigma_j T^{c_j/R_0} \frac{V}{m} \right] \right\} = 0$$

ou

$$e^{\sum_{j=1}^s \nu_{ij} u_j / R_0 T} = \prod_{j=1}^s \left[\sigma_j T^{c_j/R_0} \frac{V}{m_j} \right]^{\nu_{ij}}$$

ou encore

$$\prod_{j=1}^s \left[\frac{m_j}{V} \right]^{\nu_{ij}} = \prod_{j=1}^s \left[\sigma_j T^{c_j/R_0} \right]^{\nu_{ij}} \exp \left[- \sum_{j=1}^s \frac{\nu_{ij} u_j}{R_0 T} \right] \quad i=1, \dots, n$$

Ces équations sont connues sous le nom de la "loi d'action des masses".
Conjointement avec les équations

$$m_j = M_j + \sum \lambda_i \nu_{ij} A_j$$

elles permettent de calculer les masses m_j de chaque gaz lorsque l'équilibre est atteint.

En thermodynamique classique, la constante d'entropie σ_j , l'énergie de liaison par mole u_j et la capacité de chaleur c_j doivent être déterminées par l'expérience. L'expression

$$\sum \nu_{ij} u_j$$

est l'énergie libérée par la réaction i qui peut être mesurée par un calorimètre. Les constantes σ_j peuvent être déterminées en mesurant les densités $\rho_j = m_j/V$ en équilibre à une température donnée. La loi d'action

des masses permet alors de calculer l'équilibre à tout autre température.

Exercice:

Comment la loi d'action est-elle modifiée si l'on tient compte des forces de van der Waals : Chapitre 36 , $a_{iR} \neq 0$, $b_i = 0$.

X L ' EQUILIBRE LOCAL

49 Conduction de la chaleur

Examinons un système homogène dont l'état d'équilibre est spécifié par la température T , le volume V et la masse m . On suppose connues l'énergie et l'entropie

$$U(T, V, m) \quad S(T, V, m)$$

Lorsque la température T et la densité m/V varient d'un endroit à l'autre, on dit que le système se trouve dans un équilibre local. Il est alors utile d'introduire la densité

$$\rho = m/V$$

et les densités d'énergie et d'entropie

$$u = U/m \quad s = S/m$$

On voit tout de suite que u et s sont des fonctions de T et de ρ seulement:

$$u = \frac{1}{m} U\left(T, \frac{m}{\rho}, m\right) = U\left(T, \frac{1}{\rho}, 1\right) = u(T, \rho)$$

$$s = s(T, \rho)$$

Les équations

$$\frac{\partial u}{\partial s} = T \quad \frac{\partial u}{\partial v} = -p$$

entraînent immédiatement

$$\frac{\partial u}{\partial \Delta} = T \quad , \quad \frac{\partial u}{\partial \rho} = \frac{p}{\rho^2}$$

L'état du milieu dans un point est donc spécifié par T et ρ .

Un gradient de température $\vec{\nabla} T$, provoque un transport de chaleur qui peut être décrit par le flux \vec{q} . La quantité de chaleur qui passe à travers un élément de surface $d\vec{\sigma}$ dans le temps dt est alors

$$\delta Q = \vec{q} \cdot d\vec{\sigma} \quad dt \quad (1)$$

Très souvent le flux de chaleur obéit à la loi de Fourier

$$\vec{q} = - \lambda \vec{\nabla} T$$

où λ est la conductivité de chaleur qui est une fonction de l'état du milieu.

$$\lambda (T, \rho)$$

Dans un milieu anisotrope λ peut être un tenseur. Dans ce qui suit, nous admettons que la densité ρ reste constante, ce qui est souvent une très bonne approximation lorsqu'il s'agit d'un solide.

Imaginons maintenant une surface σ fermée et appliquons la première loi au système qui est défini comme l'intérieur de σ . Puisque ρ est constant, $\delta W = 0$; δQ est donné par (1) et u est égal à l'intégrale de ρu dans le volume τ fermé par σ .

$$dU = d \int_{\tau} \rho u \, d\tau = - dt \int_{\sigma} \vec{q} \cdot d\vec{\sigma}$$

La seconde intégrale s'étend sur la surface σ . Puisque ρ est constant, on peut transformer le membre de gauche

$$\frac{d}{dt} \int \rho u \, d\tau = \int \rho \frac{\partial u}{\partial t} \frac{\partial T}{\partial t} \, d\tau$$

tandis que le théorème de Gauss donne pour le membre de droite

$$- \int_{\sigma} \vec{q} \, d\sigma = - \int_{\tau} \vec{\nabla} \cdot \vec{q} \, d\tau$$

ce qui nous amène à l'équation

$$\int_{\tau} \left[\rho \frac{\partial u}{\partial t} \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{q} \right] d\tau = 0$$

Puisque la surface σ est arbitraire, l'intégrant doit être nul

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{q} = 0$$

Mais $\partial u / \partial T$ est la capacité de chaleur c_p à densité constante. L'équation devient donc

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{q} = 0$$

Si la loi de Fourier est applicable, on obtient

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\lambda \vec{\nabla} T) = 0$$

En pratique, la capacité de chaleur c_p et la conductivité λ sont très

souvent constantes et l'équation se simplifie considérablement

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{\lambda}{\rho c_p} \nabla^2 T = 0$$

C'est l'équation de la conduction de la chaleur établie pour la première fois par J. Fourier (1768 - 1830) dans son traité célèbre de la chaleur.

50 Les équations de la dynamique des fluides

Le fluide en mouvement est un système thermodynamique en équilibre local. Les équations de mouvement peuvent être obtenues à partir des trois lois de conservation concernant la masse, l'impulsion et l'énergie. Le fluide sera caractérisé par la densité d'énergie $u(s, \varrho)$ en fonction de la densité de l'entropie et de la densité de masse, ϱ .

Le mouvement du fluide est décrit par le champ de vitesse $\vec{v}(\vec{r}, t)$. Nous nous imaginons une surface σ fermée qui se déplace avec le fluide: chaque point de la surface possède toujours la même vitesse que le fluide en ce point. La surface contient donc toujours le même fluide bien qu'elle se déforme et se déplace. On applique à ce fluide les lois de conservation:

$$\frac{d}{dt} \int_{\tau} \varrho \, d\tau = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt} \int_{\tau} (\varrho v_j) \, d\tau = \int_{\sigma} \tau_{jk} \, d\sigma_k \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt} \int_{\tau} \left[\frac{1}{2} \varrho v^2 + \varrho u \right] d\tau = \int_{\sigma} [v_j \tau_{jk} - q_k] \, d\sigma_k \quad (3)$$

Les intégrales des membres gauches de ces équations signifient respectivement, la masse, l'impulsion et l'énergie totale du fluide contenu dans le volume τ . Le membre de droite de (2) est la force totale exercée sur le fluide par le fluide à l'extérieur de σ , force qui est transmise par les tensions mécaniques τ_{jk} . Le membre de droite de (3) représente le travail

fourni et l'apport de chaleur par le fluide qui entoure le volume considéré. Le vecteur q_k est le flux de chaleur qui est souvent proportionnel au gradient de la température (loi de Fourier)

$$\vec{q} = -\lambda \vec{\nabla} T$$

Les tensions mécaniques se décomposent en la pression à l'équilibre et les tensions visqueuses

$$\tau_{jk} = -p \delta_{jk} + \sigma_{jk} \quad (4)$$

Les équations (1), (2), (3) restent valables même en présence d'ondes de choc. Le développement suivant cependant suppose que toutes les variables restent différentiables.

Nous aurons besoin d'une identité intégrale qui est valable pour tout champ $A(r,t)$ différentiable.

$$\frac{d}{dt} \int_{\tau} A d\tau = \int_{\tau} \left[\frac{\partial A}{\partial t} + \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} (v_i A) \right] d\tau \quad (5)$$

En appliquant l'identité (5) aux équations (1), (2) et (3), on obtient l'équation de continuité

$$\dot{\rho} + \vec{\nabla} \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad (6)$$

l'équation du mouvement de Navier Stokes

$$\rho \left[\frac{\partial v_k}{\partial t} + v_j \frac{\partial v_k}{\partial x_j} \right] = \frac{\partial \tau_{jk}}{\partial x_j} \quad (7)$$

et l'équation de l'énergie

$$\rho \frac{Du}{Dt} = \rho \left[\frac{\partial u}{\partial t} + v_j \frac{\partial u}{\partial x_j} \right] = \tau_{jk} \frac{\partial v_j}{\partial x_k} - \frac{\partial q_k}{\partial x_k} \quad (8)$$

Il y a donc deux équations scalaires et une équation vectorielle pour déterminer les fonctions inconnues $\varrho(\vec{r}, t)$, $\vec{v}(\vec{r}, t)$ et $s(\vec{r}, t)$. On peut aussi exprimer u en fonction de T et de ϱ . Les fonctions inconnues sont alors $\varrho(\vec{r}, t)$, $\vec{v}(\vec{r}, t)$ et $T(\vec{r}, t)$. La deuxième loi n'est donc pas nécessaire à l'établissement de ces équations.

Il est instructif d'introduire la densité d'entropie s au lieu de la densité d'énergie u

$$du = T ds + \frac{p}{\varrho^2} d\varrho \quad (9)$$

En substituant (9) en (8), on obtient

$$T \varrho \frac{D\lambda}{Dt} = T \varrho \left[\frac{\partial \lambda}{\partial t} + v_j \frac{\partial \lambda}{\partial r_j} \right] = \sigma_{jk} \frac{\partial v_j}{\partial r_k} - \frac{\partial q_k}{\partial r_k} \quad (10)$$

On constate ainsi qu'en absence de dissipation visqueuse, $\sigma_{jk} = 0$, et de conduction de chaleur, $q_k = 0$, l'entropie reste constante le long d'une trajectoire du fluide

$$\frac{D\lambda}{Dt} = 0$$

Dans ce cas, il est évidemment avantageux d'utiliser λ comme variable et non pas T .

L'équation (10) peut être écrite sous la forme

$$\varrho \frac{D\lambda}{Dt} = - \frac{\partial}{\partial r_k} \left(\frac{q_k}{T} \right) + \frac{1}{T} \sigma_{jk} \frac{\partial v_j}{\partial r_k} - \frac{q_k}{T^2} \frac{\partial T}{\partial r_k} \quad (11)$$

qui permet l'interprétation suivante: l'augmentation de l'entropie dans un certain volume est due à un "flux d'entropie"

$$\frac{q_k}{T}$$

qui apporte une entropie depuis l'extérieur, et à une "production d'entropie"

$$\frac{1}{T} \sigma_{jk} \frac{\partial v_j}{\partial r_k} - \frac{q_k}{T^2} \frac{\partial T}{\partial r_k}$$

L'équation (11), valable pour l'équilibre local, est un cas spécial de l'équation (28.21), qui elle est valable pour le cas plus général d'un équilibre partiel. La comparaison détaillée montre les correspondances suivantes:

$$\begin{aligned} \frac{\delta Q_\alpha}{T_\alpha} &\longrightarrow - \frac{\partial}{\partial r_k} \left(\frac{q_k}{T} \right) \\ \sum_{\beta=1}^r \frac{\delta Q_{\alpha\beta}}{T_\alpha} &\longrightarrow - \frac{q_k}{T^2} \frac{\partial T}{\partial r_k} \\ \sum_{\beta=1}^r \frac{\delta W_{\alpha\beta}^{diss}}{T_\alpha} &\longrightarrow \frac{\sigma_{jk}}{T} \frac{\partial v_j}{\partial r_k} \end{aligned}$$

Le terme δW_{α}^{diss} est nul puisque toute dissipation se fait par la viscosité qui se manifeste dans le volume et non à la surface.

51 La matière polarisable dans un champ électromagnétique

Le champ électromagnétique E, B obéit aux équations de Maxwell

$$\nabla \times B - \frac{1}{c^2} \dot{E} = \mu_0 j \quad (1)$$

$$\nabla \times E + \dot{B} = 0 \quad (2)$$

$$\nabla \cdot E = \frac{1}{\kappa_0} \rho \quad (3)$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (4)$$

Dans la matière un champ E, B provoque en général un courant électrique j. Dans une grande classe de milieux, ce courant peut être décomposé en un courant de conduction j_c , un courant de polarisation j_p et un courant de magnétisation j_m ,

$$j = j_c + j_p + j_m \quad (5)$$

Les courants j_p et j_m sont liés à la polarisation P et la magnétisation M par les équations

$$j_p = \dot{P} \quad j_m = \nabla \times M \quad (6)$$

Il n'est pas nécessaire, pour ce qui suit, de spécifier comment j_c , P et M dépendent des champs E et B. En utilisant (5) et (6), la première des équations de Maxwell peut être réécrite

$$\nabla \times \frac{1}{\mu_0} B - \kappa_0 \dot{E} = j_c + \dot{P} + \nabla \times M$$

ou

$$\nabla \times \left(\frac{1}{\mu_0} B - M \right) - (\kappa_0 E + P) = j_c \quad (7)$$

Des 4 équations (2,3 ,4 ,7), on tire les conditions qui doivent être satisfaites à une surface σ qui sépare deux milieux. Si l'on désigne par les indices n et t les composantes normales et tangeantes à la surface, les conditions à la limite s'expriment de la façon suivante: les quantités

$$E_t, B_n, \left(\frac{1}{\mu_0} B - M\right)_t, \left(\kappa_0 E + P + \int j_c dt\right)_n \quad (8)$$

doivent être continues à travers la surface.

Multiplions (2) par $\left(\frac{1}{\mu_0} B - M\right)$ et (7) par $-E$ et formons ensuite la somme, on obtient

$$E(\kappa_0 \dot{E} + \dot{P}) + \left(\frac{1}{\mu_0} B - M\right) \dot{B} + E j_c = -\nabla [E \times \left(\frac{1}{\mu_0} B - M\right)] \quad (9)$$

Considérons maintenant un échantillon de matière délimité par une surface fermée σ et entourée d'un vide. Le champ électromagnétique dans le vide est désigné par E^0, B^0 , l'élément de surface par $d\sigma$ et l'élément de volume par $d\Omega$.

A l'aide des conditions (8), on établit facilement les équations

$$\left[E^0 \times \frac{1}{\mu_0} B^0\right] d\sigma = \left[E_t^0 \times \frac{1}{\mu_0} B_t^0\right] d\sigma = \left[E_t \times \left(\frac{1}{\mu_0} B - M\right)_t\right] d\sigma = \left[E \times \frac{1}{\mu_0} B - M\right] d\sigma \quad (10)$$

Intégrons maintenant l'équation (9) sur tout le volume Ω en utilisant (10)

$$\int_{\Omega} \left[E(\kappa_0 \dot{E} + \dot{P}) + \left(\frac{1}{\mu_0} B - M\right) \dot{B} + j_c E \right] d\Omega = - \int_{\sigma} \left[E^0 \times \frac{1}{\mu_0} B^0 \right] d\sigma \quad (11)$$

Le second membre représente le flux d'énergie électromagnétique qui entre dans la matière depuis l'extérieur, donc le travail électromagnétique

$$\frac{\delta \tilde{W}}{dt} = \int_{\Omega} \left[E (\kappa_0 \dot{E} + \dot{P}) + \left(\frac{1}{\mu_0} B - M \right) \dot{B} + j_c E \right] d\Omega \quad (12)$$

Pour un petit volume $\Delta \Omega$ dans lequel on peut considérer le champ comme uniforme, on obtient

$$\delta \tilde{W} = \Delta \Omega \left\{ E d(\kappa_0 E + P) + \left(\frac{1}{\mu_0} B - M \right) dB + j_c E dt \right\}$$

En introduisant les champs

$$D = \kappa_0 E + P \quad H = \frac{1}{\mu_0} B - M \quad (13)$$

le travail s'écrit

$$\delta \tilde{W} = \Delta \Omega \left\{ E dD + H dB + j_c E dt \right\} \quad (14)$$

Cette forme du travail est légèrement plus générale que la forme standard que nous avons utilisée pour développer la théorie (chapitre 20, équations (7), (8), (1)). Cependant, dans certains cas particuliers, le travail assume la forme standard.

51.1 Equations d'état particulières

Nous admettons que le milieu est en équilibre local et qu'il existe des équations d'état de la forme

$$\begin{aligned} E &= E(T, D, x_j) \\ H &= H(T, B, x_j) \\ j_c &= j_c(T, E, x_j) \end{aligned} \quad (15)$$

Les x_j sont les coordonnées thermodynamiques du milieu en absence du champ électromagnétique.

Nous pouvons récrire

$$\delta \tilde{W} = \delta W + \delta W^{\text{diss}}$$

avec

$$\delta W = \Delta \Omega (E dD + H dB) \quad (16)$$

$$\delta W^{\text{diss}} = \Delta \Omega j_e E dt \quad (17)$$

Le potentiel de Helmholtz satisfait les équations

$$\frac{\partial F}{\partial D} = \Delta \Omega E, \quad \frac{\partial F}{\partial B} = \Delta \Omega H \quad (18)$$

Dans beaucoup de milieux, les équations d'état ont la forme

$$\begin{aligned} E &= \frac{D}{\kappa(T, x_j)} \\ H &= \frac{B}{\mu(T, x_j)} \\ j_e &= \frac{E}{\eta(T, x_j)} \end{aligned} \quad (19)$$

Les coefficients κ, μ, η sont la constante diélectrique, la perméabilité et la résistivité du milieu. Les coordonnées x_j sont les coordonnées caractérisant le milieu en l'absence des champs; ce sont, par exemple, les déformations.

Les équations (18) peuvent maintenant être intégrées directement par rapport à B et D

$$\Delta F = \Delta \Omega \left(\frac{D^2}{2\kappa} + \frac{B^2}{2\mu} \right) + \Delta F_0(T, x_j)$$

où ΔF_0 est la "constante" d'intégration qui représente le milieu en l'absence des champs.

Cette fonction de Helmholtz se rapporte au volume $\Delta \Omega$ de l'échantillon. Le potentiel du système entier est obtenu en intégrant ΔF sur tout l'espace

$$F = \int \left(\frac{D^2}{2\kappa} + \frac{B^2}{2\mu} \right) d\Omega + \int (\Delta F_0 / \Delta \Omega) d\Omega$$

Le développement de ce chapitre confirme et généralise les résultats obtenus dans le chapitre 43 concernant les milieux magnétiques.

Si l'on désire, on peut distinguer une énergie appartenant au "champ" d'une énergie propre au "milieu". On adopte tout simplement l'expression

$$F^{cl} = \frac{V}{2} \left(\frac{D^2}{\kappa_0} + \frac{B^2}{\mu_0} \right)$$

comme potentiel de Helmholtz du champ dans le volume V. La différence

$$\begin{aligned} F^{mat} &= F - F^{cl} \\ &= \frac{V}{2} \left[\left(\frac{1}{\kappa} - \frac{1}{\kappa_0} \right) D^2 + \left(\frac{1}{\mu} - \frac{1}{\mu_0} \right) B^2 \right] \end{aligned}$$

représente alors le potentiel de la matière.

Evidemment

$$\int \delta h = 0 \quad U \delta h = F \delta h$$

D'autre part, les forces conjuguées à D et à B de la matière sont

$$f_D^{\text{mat}} = \frac{\partial F^{\text{mat}}}{\partial D} = - \frac{VP}{K_0}$$

$$f_B^{\text{mat}} = \frac{\partial F^{\text{mat}}}{\partial B} = - VM$$

Le travail fourni par le champ à la matière devient

$$\delta W^{\text{mat}} = - \frac{1}{K_0} VP \delta D - VM \delta B$$

Nous avons ainsi retrouvé une forme du travail qui est souvent citée dans la littérature, mais qui s'applique seulement au système partiel qui est la matière. Il ne semble pas que cette séparation champ - matière soit très utile, sauf peut-être dans les cas où V peut être considéré comme constant.

XI L ' EQUILIBRE NON UNIFORME

52 L'atmosphère isotherme

La variation de la densité dans une atmosphère isotherme peut être obtenue très rapidement en imposant l'équilibre mécanique à chaque élément de gaz. On peut également la déterminer en formulant les conditions de l'équilibre thermodynamique. C'est un peu plus long, mais instructif puisqu'il s'agit ici d'un système qui contient une infinité de coordonnées internes: la densité $\rho(z)$ où z mesure la hauteur dans le champ de gravité.

Nous admettons que le gaz soit parfait et nous imaginons qu'il soit contenu dans un cylindre vertical de hauteur h et de section $A = 1$. Nous divisons l'atmosphère en couches d'épaisseur Δz qui possède la masse $\Delta m = \rho \Delta z$.

L'énergie et l'entropie d'une couche à la hauteur z sont

$$\Delta U = \left[\frac{c_0}{A} T + \frac{u_0}{A} + \rho z \right] \rho \Delta z$$

$$\Delta S = \left[\frac{R_0}{A} \lg \frac{1}{\rho} + \frac{c_0}{A} \lg T + \frac{s_0}{A} \right] \rho \Delta z$$

A l'énergie interne du gaz, nous avons ajouté l'énergie potentielle $\Delta m \rho$ où ρ est l'accélération de gravité.

L'énergie libre d'une colonne de gaz comprise entre $z = 0$ et $z = h$ est:

$$\begin{aligned}
 F &= \int_0^h (\Delta U - T \Delta S) \\
 &= \int_0^h \left\{ \frac{R_0 T}{A} \rho \lg \rho + \gamma(z) \rho + \frac{c_0}{A} T (1 - \lg T) \rho + \frac{1}{A} (u_0 - s_0 T) \rho \right\} dz
 \end{aligned}$$

La masse contenue dans la colonne est:

$$m = \int_0^h \rho dz = \text{const.} \quad (1)$$

L'équilibre est donné par les conditions:

$$\delta F = 0, \quad \delta^2 F > 0,$$

en variant $\rho(z)$ sous la contrainte (1).

Il faut donc minimiser

$$\Psi = F - \lambda m$$

ce qui donne

$$\delta \Psi = \int \left[\frac{R_0 T}{A} \lg \rho + \gamma(z) - \lg \alpha \right] \delta \rho(z) dz = 0 \quad (2)$$

avec

$$\lg \alpha = + \lambda - \frac{R_0 T}{A} - \frac{c_0 T}{A} (1 - \lg T) - \frac{1}{A} (u_0 - s_0 T)$$

Le multiplicateur $\lambda(T)$, donc $\alpha(T)$ est à déterminer plus tard. Puisque l'intégrale doit être nulle pour une variation $\delta\varphi$ quelconque, il est nécessaire que la parenthèse soit nulle. On en tire le résultat

$$\rho = \alpha(T) e^{-\frac{A\gamma z}{R_0 T}}$$

On voit que α est tout simplement la densité ρ_0 à la hauteur $z = 0$

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{A\gamma z}{R_0 T}}$$

Exercice:

Prouvez que $\delta^2\psi > 0$.

53 L'effet Meissner

Un supra-conducteur du type II peut être caractérisé - d'une façon un peu simpliste, il est vrai - par les équations d'état

$$E = \frac{1}{\kappa_0} D \quad (1)$$

$$H = \frac{1}{\mu_0} B \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt} j_c = \lambda E \quad (3)$$

où λ est une fonction de T.

L'équation (3) est la "première" équation de F. et H. London (1935).

On peut écrire le travail électromagnétique sous la forme

$$\delta \tilde{W} = \Delta \Omega \left\{ \kappa_0 E dE + \frac{1}{\mu_0} B dB + \frac{1}{\lambda} j_c dj_c \right\}$$

Exercice:

Montrez que l'équilibre thermodynamique exige que la "seconde" équation de London soit satisfaite. Calculez la distribution du champ magnétique pour le cas où le supra-conducteur occupe un demi-espace et le vide l'autre.

Solution:

En équilibre $j = \text{const}$, donc $E = 0$. Le potentiel de Helmholtz est

$$F = \int_{\Omega} \left[\frac{1}{2\mu_0} B^2 + \lambda j_c^2 \right] d\Omega$$

Il existe une contrainte entre j_c et B , l'équation de Maxwell

$$\text{rot } B = \mu_0 j_c$$

Elle permet d'éliminer j_c dans l'expression F .

$$F = \int \left\{ \frac{1}{\mu_0} B^2 + \frac{1}{2\mu_0^2 \lambda} [\text{rot } B]^2 \right\} d\Omega \quad (4)$$

En équilibre thermodynamique le champ B doit avoir la forme qui minimise le potentiel F .

$$\delta F = \int_{\Omega} \left\{ \frac{1}{\mu_0} B + \frac{1}{\mu_0^2 \lambda} \text{rot} [\text{rot } B] \right\} \delta B d\Omega = 0$$

Donc

$$B + \frac{1}{\mu_0 \lambda} \text{rot} [\text{rot } B] = 0 \quad (5)$$

C'est la "seconde" équation de London.

Si l'on choisit une coordonnée cartésienne x perpendiculairement à la surface du supra-conducteur, l'équation (5) prend la forme

$$B = \frac{1}{\mu_0 \lambda} \frac{d^2 B}{dx^2} = 0$$

qui possède les solutions

$$B = B_0 \exp (\pm \sqrt{\mu_0 \lambda} x)$$

C'est la solution qui décroît vers l'intérieur du supra-conducteur qui minimise F . Le courant circule dans une couche limite dont l'épaisseur est de l'ordre de $1/\sqrt{\mu_0 \lambda}$. L'intérieur du supra-conducteur est exempt de champ (Effet Meissner).