

Résumé de la thermodynamique

Richard MacKenzie
Département de physique
Université de Montréal

Table des matières

1	Zéroième principe de la thermodynamique	5
1.1	Concepts de base	5
1.2	Zéroième principe	7
1.3	Isothermes	8
1.4	Thermométrie	8
1.5	Équation d'état ; transition de phase	10
1.6	Changements infinitésimaux d'état	11
1.7	Exemple : fil sous tension	12
1.8	Exercices	13
2	Premier principe de la thermodynamique	16
2.1	Travail adiabatique ; énergie interne	16
2.2	Chaleur ; premier principe de la thermodynamique	17
2.3	Capacité calorifique/chaleur spécifique	18
2.4	Chaleur latente de transformation	20
2.5	Expressions pour/relation entre les capacités calorifiques	20
2.6	Enthalpie	21
2.7	Gaz parfait : première étude	23
2.8	Gaz parfait : énergie interne	24
2.9	Gaz parfait : processus adiabatiques ou isothermes	25
2.10	Exercices	27
3	Deuxième principe de la thermodynamique	31
3.1	Introduction ; réversibilité et irréversibilité	31
3.2	Processus cycliques ; moteurs thermiques	33
3.3	Cycle de Carnot	35
3.4	Réfrigérateur	36

3.5	Deuxième principe de la thermodynamique	37
3.6	Implications du deuxième principe sur les moteurs thermiques	38
3.7	Température absolue	38
3.8	Processus cyclique quelconque	41
3.9	Entropie	43
3.10	Exemples de calcul du changement d'entropie.	46
3.10.1	Système qui s'échauffe de manière réversible.	46
3.10.2	Système qui s'échauffe de manière irréversible.	46
3.10.3	Dilatation réversible isotherme, gaz parfait.	46
3.10.4	Dilatation irréversible isotherme, gaz parfait.	47
3.11	Mesure du changement d'entropie	48
3.12	Implications du premier et deuxième principes	48
3.12.1	Identité thermodynamique.	48
3.12.2	Zen et l'art des dérivées partielles.	49
3.12.3	Relations de Maxwell.	49
3.12.4	Différence des capacités calorifiques.	50
3.12.5	Equations TdS	51
3.13	Exemple : Propriétés du gaz van der Waals	52
3.14	Exercices	55
4	Énergies libres et applications	65
4.1	Énergie libre de Helmholtz	65
4.2	Énergie libre de Gibbs	67
4.3	Systèmes ouverts	68
4.3.1	Équilibre entre deux systèmes.	69
4.3.2	Relation entre G et μ	70
4.3.3	Exemple : potentiel chimique du gaz parfait monatomique.	71
4.4	Transitions de phase	72

4.4.1	Transition gaz parfait-liquide ou gaz parfait-solide.	74
4.4.2	Ébullition de l'eau.	75
4.4.3	Transition solide-liquide.	75
4.4.4	Point triple	76
4.5	Exemple : Transitions de phase dans le fluide van der Waals	77
4.5.1	Point critique.	78
4.5.2	Transition de phase vdW.	79
4.6	Réactions chimiques	81
4.6.1	Cas particulier : gaz parfaits.	83
4.6.2	Exemple : fixation d'azote.	84
4.7	Exercices	86

1 Zéroième principe de la thermodynamique

Cette section consiste en une discussion du zéroième principe de la thermodynamique, qui est relié au concept de température. En cours de route nous aurons l'occasion d'introduire quelques notions de base ainsi que des concepts plus avancés qui seront discutés plus profondément plus tard dans le cours.

1.1 Concepts de base

La thermodynamique :

- discute des systèmes macroscopiques et des phénomènes portant sur la chaleur et la température (concepts qui vous sont familiers dans la vie quotidienne, mais qui sont à définir!).
- ne fait pas d'hypothèse sur la nature microscopique du système : on travaille uniquement avec les propriétés *macroscopiques* du système telles que la pression, le volume, la température, *etc.*, et les relations entre eux (*équations d'état*). (Par exemple, vous avez déjà étudié le gaz parfait, pour lequel l'équation d'état est : $PV = nRT$.)
- est fondamentalement empirique : comme on ne connaît pas la nature microscopique du système, on ne peut pas prédire, par exemple, l'équation d'état, qui est déterminée par l'observation.
- est, malgré le point précédent, prédictive : un raisonnement général nous permet de déduire des relations entre des grandeurs thermodynamiques observables qui sont valides indépendamment de la nature du système.

Ceci est à comparer avec la mécanique statistique, où on débute avec un modèle microscopique précis, on détermine les états microscopiques (dites *micro-états*) possibles du système, et on utilise une hypothèse statistique sur la probabilité que le système se trouve dans chacun de ces micro-états afin de déduire de façon purement théorique le comportement macroscopique du système. Par exemple, en mécanique statistique on peut dériver l'équation d'état du gaz parfait à partir d'un modèle microscopique de base.

Même si la nature empirique de la thermodynamique nous donne l'impression que le sujet est moins fondamental que la mécanique statistique, la thermodynamique est en fait extrêmement puissante car les principes s'appliquent à un éventail énorme de systèmes possibles : gaz parfait ou réel, liquide, solide sous pression, solide sous torsion, plasma, étoile, bande élastique, réactions chimiques, systèmes biologiques, *etc. etc. etc.* (Albert Einstein était captivé par la thermodynamique, et la considérait comme la seule théorie physique qui ne serait jamais renversée.) Comme on va le voir, j'espère, les deux domaines (la thermodynamique et la mécanique statistique) se complètent.

Point de départ de la thermodynamique : on considère un *système* en interaction avec son *environnement*. Le système peut être formé de plusieurs sous-systèmes (par exemple, deux

phases d'une substance, ou plusieurs substances en interaction). D'habitude (mais pas nécessairement), le système est dans un récipient. Les parois du récipient peuvent :

- échanger de l'énergie thermique avec l'environnement (parois dites *diathermanes*)
- ne pas échanger d'énergie thermique avec l'environnement (parois dites *adiabatiques*)

Le deuxième cas est une idéalisation qui ne peut être réalisée dans la Nature ; cependant, c'est une idéalisation fort utile car il peut arriver que le temps nécessaire pour que le système et son environnement échangent une quantité importante d'énergie thermique soit bien plus grande que le temps caractéristique du système (déterminé par des processus tels que le transport de chaleur, la propagation d'ondes de son, etc.). Dans ce cas, à toutes fins pratiques, la paroi est adiabatique.

Si on commence avec un système dans un état quelconque, en général les propriétés du système vont changer dans le temps. (*E.g.*, le système peut être un récipient adiabatique contenant 100 g d'eau à 20°C et 100 g de glace à -5°C.) Éventuellement, le système va tendre vers un état constant, en ce qui concerne ses propriétés macroscopiques. Un tel état est dit *état d'équilibre*. (Notez bien que le fait que les propriétés macroscopiques du système soient constantes *n'implique pas* qu'il n'y a pas de mouvement microscopique ! Par exemple, le récipient adiabatique en équilibre contient des molécules d'eau en mouvement ! [Cette dernière phrase illustre une sorte de contradiction : même si en thermodynamique nous ne faisons aucune hypothèse sur la nature microscopique du système, il est utile parfois de se permettre d'utiliser un langage microscopique !])

La plupart du temps, on va discuter de systèmes dits *hydrostatiques*, dont les seules influences de l'environnement sont une interaction thermique et/ou une interaction par la force de pression. (D'autres types d'interaction sont possibles ; par exemple : force d'étirement ou de torsion sur un solide, influence d'un champ gravitationnel, électrique ou magnétique, etc.)

Un système hydrostatique en équilibre est décrit par la quantité de matière (de chaque composante, s'il y en a plusieurs), le volume, la pression et la température. Une fois qu'on a déterminé ces propriétés, tout aspect du comportement du système est déterminé.

Un *processus* est un changement des propriétés du système. Si le changement est fait de manière à ce que le système soit en tout temps infinitésimalement près d'un état d'équilibre, le processus est dit *quasi-statique* ; sinon il est *non quasi-statique*. Le concept de processus quasi-statique est une idéalisation qui ne peut être réalisée dans la Nature, mais un processus peut être arbitrairement près de la limite quasi-statique s'il est arbitrairement lent, auquel cas le système est en tout temps arbitrairement près d'un état d'équilibre. Par exemple, dans une compression d'un gaz dans un récipient adiabatique avec un piston, le processus est (à une bonne approximation) quasi-statique si le changement est lent. (Ce qui détermine le critère «lent» dans ce cas est que le mouvement du piston doit être bien plus lent que la vitesse du son dans le gaz.)

Un exemple d'un processus est l'établissement d'un contact thermique entre deux sous-systèmes. On suppose que chaque sous-système est initialement en équilibre interne, et qu'ils

sont mis en contact l'un avec l'autre. Dans le cas général, tout de suite après le contact, les propriétés de chaque sous-système changent. (En fait, les deux sous-systèmes ne sont plus dans un état d'équilibre interne : les conditions près de la paroi de contact sont différentes de celles loin de la paroi.) Éventuellement, un état d'équilibre sera atteint.

1.2 Zéroième principe

Le zéroième principe de la thermodynamique exprime un fait observable dans le cas où plusieurs systèmes de n'importe quelles natures sont en équilibre thermique :

Si deux systèmes A et C sont chacun en équilibre thermique avec un troisième système B , alors A et C sont en équilibre thermique l'un avec l'autre.

Pour examiner les implications de ce principe, considérons le cas de trois systèmes hydrostatiques. Regardons d'abord les conditions d'équilibre entre A et B . L'état de chaque système est déterminé par deux variables : son volume et sa pression. Expérimentalement, on observe que si l'on spécifie trois des quatre variables décrivant A et B (P_A , V_A , et V_B , disons), il y a une et seulement une valeur de la quatrième variable P_B qui correspond à un état d'équilibre du système $A + B$. On peut donc construire une fonction $P_B = f(P_A, V_A, V_B)$ qui donne la valeur de P_B en équilibre. La fonction f est déterminée expérimentalement.

L'équilibre entre B et C s'exprime de façon similaire : $P_B = g(P_C, V_C, V_B)$ (g étant aussi une fonction qui est déterminée expérimentalement). Donc, si A et C sont chacun en équilibre avec B , on a

$$P_B = f(P_A, V_A, V_B) = g(P_C, V_C, V_B). \quad (1)$$

Or, selon le zéroième principe, l'équilibre de A et de C avec B implique l'équilibre de A et C , qui implique que les 4 variables décrivant A et C ne sont pas indépendantes. Par conséquent, on peut écrire $P_A = h(V_A, P_C, V_C)$. Ceci limite les formes possibles des fonctions f et g dans (1), pour la raison suivante. Si nous regardons l'égalité $f(P_A, V_A, V_B) = g(P_C, V_C, V_B)$, nous pouvons isoler P_A en fonction de V_A, P_C, V_C, V_B . Or, nous venons de voir que P_A est fonction des trois premières variables seulement. Ceci implique que la dépendance de f et g sur V_B doit être de telle sorte que V_B s'annule dans l'égalité (1). (Pour vous montrer comment cela pourrait se passer mathématiquement, tel serait le cas si, par exemple, $f(P_A, V_A, V_B) = \theta_A(P_A, V_A) \cdot \alpha(V_B) + \beta(V_B)$ et $g(P_C, V_C, V_B) = \theta_C(P_C, V_C) \cdot \alpha(V_B) + \beta(V_B)$.) Nous pouvons donc manipuler (1) de sorte que chacun des trois membres de cette équation dépende seulement des variables du système correspondant, donnant une équation de la forme

$$\theta_A(P_A, V_A) = \theta_B(P_B, V_B) = \theta_C(P_C, V_C).$$

(Dans l'exemple mathématique, $\theta_B = (P_B - \beta(V_B))/\alpha(V_B)$.)

En résumé, le zéroième principe nous permet de conclure qu'il existe une fonction de la pression et du volume de tout système hydrostatique qui sert d'indicateur d'équilibre thermique. Si cette fonction prend la même valeur dans deux systèmes, ils sont en équilibre thermique. Cette fonction (θ ci-haut) est nommée la *température*, comme vous l'avez sûrement anticipé.

Remarques :

- Une fois qu'on réalise que deux systèmes sont en l'équilibre si leurs températures sont égales, le zéroième principe est mathématiquement trivial : si $\theta_A = \theta_B$ et $\theta_B = \theta_C$, il est évident que $\theta_A = \theta_C$! Pour apprécier le fait que ce principe n'est pas sans contenu, il faut se mettre dans un esprit où on n'a pas de notion pré-conçue de température : c'est grâce au zéroième principe qu'il existe une telle notion ! (De façon informelle, on peut exprimer le zéroième principe : «La température existe.»)
- La valeur de la fonction θ n'a aucun rapport, pour le moment, avec une température connue (telle que Celsius, Kelvin, *etc.*).

1.3 Isothermes

Comment peut-on concevoir une échelle de température ? Comme nous l'avons déjà mentionné, l'état d'un système hydrostatique est spécifié par sa pression P et son volume V , supposant que la quantité de la substance est fixe. On peut construire dans le plan PV d'un système une courbe qui représente l'ensemble des points (P, V) qui correspondent à l'équilibre avec un autre système de référence dans un état donné. Cette courbe est une *isotherme*. En variant les propriétés du système de référence, nous pouvons trouver un ensemble d'isothermes. Chaque isotherme correspond à une température donnée, mais l'attribution d'une valeur numérique à une courbe donnée est arbitraire, sauf pour le fait que les isothermes distincts doivent avoir des températures distinctes. Par exemple, pour beaucoup de gaz ordinaires à faible densité, les isothermes correspondent à $PV = \text{const}$. Donc, une température proportionnelle au produit PV serait un bon choix (et c'est le choix standard !), mais une autre possibilité tout à fait acceptable serait, par exemple, $\theta = (PV)^{13}$. Un choix inacceptable serait $\theta = \sin(PV/P_0V_0)$ (le P_0V_0 mis pour que le sin ait un argument sans dimension), parce que deux valeurs de PV qui diffèrent par $2\pi P_0V_0$ ont la même température mais ne sont pas en équilibre thermodynamique.

1.4 Thermométrie

Pour concevoir une échelle de température et pour la mesurer, il faut un thermomètre. Un bon thermomètre possède les propriétés suivantes :

- possède une variable thermodynamique facile à mesurer et qui change selon la température ;
- fonctionne entre un intervalle de températures approprié pour la situation ;

- atteint l'équilibre rapidement ;
- a une petite capacité calorifique. (La capacité calorifique sera définie dans la Section 2.3, mais l'idée ici est simple : on veut que le système influence le thermomètre mais que l'influence du thermomètre sur le système soit minimale.)

Deux exemples :

1. Thermomètre à liquide (typiquement, on utilise le mercure ou l'alcool). La densité du liquide dépend de la température; donc la hauteur de liquide dans un tube capillaire indique la température.
2. Thermomètre à gaz à volume constant. On construit un système qui nous permet de mesurer la pression d'un gaz tout en gardant le volume du gaz invariant. La pression augmente avec la température.

Une échelle de température doit, bien sûr, être numérique. Une procédure possible va comme suit. On met le thermomètre en contact avec un système de référence, et on attribue une valeur numérique pour la température. On répète avec un autre système de référence. Pour fixer les idées, on peut choisir l'eau au point de congélation pour un point de référence et au point d'ébullition pour l'autre (tous les deux à pression atmosphérique). Si l'on attribue les températures 0 et 100, respectivement, aux deux points de référence, et qu'on répartit régulièrement 99 points intermédiaires entre eux correspondant aux températures 1, 2, et ainsi de suite, on construit une échelle de température qui ressemble à l'échelle Celsius.

Pourquoi «ressemble à» et non pas simplement «est»? Un problème fondamental se présente. Supposons qu'on a fabriqué deux thermomètres, et qu'avec chacun on a construit l'échelle de température comme on vient de décrire. Un des thermomètres pourrait être, par exemple, un gaz à volume constant où la pression est l'indicateur de température; l'autre pourrait être une tige en métal où la longueur est l'indicateur de température. Si l'on mesure la température d'un objet avec les deux thermomètres, est-ce qu'on va obtenir la même température? Pas nécessairement, à moins que la température soit 0 ou 100! Il n'y a aucune garantie que les deux indicateurs de température varient de la même façon. Par exemple, si nous combinons deux litres d'eau, un à 0 degrés et l'autre à 100 degrés, et mesurons la température, l'un des thermomètres pourrait indiquer 50 degrés tandis que l'autre indique 51 (ou 66 ou...).

Il faut donc adopter un thermomètre *étalon*; une fois que cela est fait, l'échelle de température sur n'importe quel autre thermomètre peut être déterminée en comparant avec celui étalon. Par exemple, si l'on décide que le thermomètre à gaz à volume constant est le standard, la température varie linéairement, par définition, avec la pression du gaz. On peut maintenant indiquer sur l'autre thermomètre (la tige en métal) les températures 0, 1, et ainsi de suite jusqu'à 100. Mais il n'y a aucune garantie que les répartitions seraient régulières, car la longueur de la tige pourrait varier non-linéairement avec l'échelle de température basée sur le thermomètre à gaz à volume constant.

Pour établir une échelle de température standard, parmi les maintes possibilités de systèmes et les diverses variables thermodynamiques qui changent selon la température, y a-t-il un choix plus logique que les autres? Une observation intéressante est que les échelles de

température basées sur plusieurs thermomètres à gaz à volume constant (variant le gaz d'un thermomètre à l'autre) concordent de mieux en mieux l'une avec l'autre si l'on baisse la pression du gaz. L'aspect universel (c'est-à-dire, indépendant du gaz choisi) de cette échelle de température nous laisse croire qu'elle est plus fondamentale qu'une autre échelle de température construite à partir d'une autre thermomètre. Cette échelle de température est nommée *température à gaz parfait*.

De plus, comme on va le voir plus tard, un raisonnement purement théorique nous amène à une définition de température qui est absolue et universelle, dans le sens qu'elle est indépendante de la substance utilisée (gaz, liquide, bande de caoutchouc, *etc.*). Cette échelle de température est, à un facteur constant près, unique; la température est nommée température absolue (ou, avec le choix standard d'une constante multiplicative, température Kelvin). Il arrive que ce choix est identique – à une constante multiplicative près – à la température à gaz parfait : nous avons donc raison de croire que l'universalité de ces thermomètres n'est pas un hasard !

1.5 Équation d'état ; transition de phase

L'équation d'état est une relation entre les paramètres thermodynamiques du système lorsqu'il est en équilibre. Dans le cas d'un système hydrostatique, ces paramètres sont la quantité de matière (on peut spécifier la masse ou le nombre de moles n ; s'il s'agit d'un système de plusieurs composantes, on spécifie la quantité de matière de chaque type), la pression, le volume et la température. Ces paramètres ne sont pas indépendantes; on a une relation entre eux de la forme

$$f(P, V, T, n) = 0.$$

Les grandeurs thermodynamiques sont de deux types : *intensives* et *extensives*. Une grandeur est intensive si elle est indépendante de la taille du système; elle est extensive si elle est proportionnelle à la taille du système. Par exemple, si l'on compare les propriétés de la moitié du volume d'un gaz en équilibre avec celles de la totalité du volume, on constate que le volume et le nombre de moles sont divisés en deux, tandis que la pression et la température de la moitié sont égales à celles de la totalité du volume. Donc, la pression et la température sont intensives; le volume et le nombre de moles sont extensifs.

Une équation d'état que vous avez déjà étudiée est celle du gaz parfait :

$$PV = nRT, \tag{2}$$

où n est le nombre de moles du gaz et $R = 8.3 \text{ J/mole-K}$ est la constante des gaz parfaits. On peut tracer des isothermes dans le plan PV en fixant T ; une autre représentation possible de l'équation d'état est par une surface dans l'espace 3-dimensionnel PVT . (On suppose n fixe; alternativement, on peut définir le volume molaire $v = V/n$, auquel cas l'équation d'état est $Pv = RT$.)

Même si le gaz parfait donne une description raisonnable d'un bon nombre de gaz réels, ce n'est qu'une approximation idéalisée : le gaz parfait n'existe pas dans la Nature. Il est intéressant de comparer le comportement du gaz parfait avec celui du gaz réel. Un gaz réel se comporte comme un gaz parfait si la température est suffisamment élevée (et si la densité n'est pas trop grande) : les isothermes du gaz réel à haute température vérifient, à une bonne approximation, $PV = \text{cste}$. Toutefois, le comportement est dramatiquement différent si la température est suffisamment faible.

Imaginez l'expérience suivante. On met un gaz réel dans un récipient opaque (pour ne pas voir le gaz) et on réduit le volume du récipient lentement, tout en assurant que la température ne change pas. On mesure la pression en fonction du volume. Pour un gaz parfait, le comportement est simple : la pression varie comme l'inverse du volume. Pour un gaz réel, par contre, si la température est inférieure à un certain seuil qui dépend du gaz, le comportement est (à première vue) très étrange. Initialement, au fur et à mesure que le volume est réduit, la pression augmente (comme prévu) jusqu'à un certain point. Ensuite, le comportement étrange commence : la pression demeure constante pendant une réduction de volume subséquente. Éventuellement, la pression se remet à augmenter, cette fois très, très rapidement.

Si le récipient n'était pas opaque, on aurait constaté que durant l'étape où la pression demeure constante, une *transition de phase* gaz à liquide avait eu lieu. Il y a une coexistence des deux phases ; pendant la réduction du volume, la proportion du système dans la phase gazeuse diminue et la proportion dans la phase liquide augmente. Quand le fluide est totalement liquide, la pression augmente extrêmement rapidement car la compressibilité isotherme d'un liquide est extrêmement petite.

Nous allons étudier les transitions de phase en détail plus tard dans ce cours (voir Section 4.4).

1.6 Changements infinitésimaux d'état

Il est intéressant et important de pouvoir répondre à des questions telles que : si nous augmentons infinitésimalement la température du système, quel sera l'effet sur le volume si la pression est constante ? Sur la pression si le volume est constant ?

Étant donné l'équation d'état, nous pouvons calculer ces grandeurs ; ce sont des *fonctions de réponse*, car elles expriment comment le système répond à un changement donné. Pour une quantité donnée de matière, l'équation d'état d'un système hydrostatique est une relation entre P , V et T . Écrivons-la sous la forme

$$V = V(P, T).$$

(On considère P et T les variables indépendantes, et V la variable dépendante.) Si nous faisons un changement infinitésimal de P et de T , quel est l'effet sur V ? On écrit

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

négligeant les termes d'ordre supérieur dans les changements. Le premier terme est le changement du volume dû à la variation de la température si la pression est fixe ; le deuxième est celui dû à la variation de la pression si la température est fixe. Les indices dénotent la variable gardée constante et sont quelque peu superficiels ici, quand on n'a que 3 variables d'état. On verra qu'on peut utiliser d'autres variables d'état ; on peut considérer, par exemple, le changement de volume avec pression gardant l'énergie (et non pas la température) constante. Il est, donc, toujours prudent d'écrire sous quelles conditions on calcule une dérivée partielle.

Pour le premier changement, on définit le *coefficient de dilatation* :

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

le $1/V$ donne une grandeur intensive. La dimension de β est celle de température inverse.

Pour le deuxième changement, on définit le *coefficient de compressibilité isotherme* :

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

Comme une augmentation de pression donne une réduction de volume, la dérivée partielle est négative et κ est une grandeur positive. La dimension de κ est celle de pression inverse.

Pour un gaz parfait, on peut facilement montrer que $\beta = 1/T$ et $\kappa = 1/P$.

On peut effectuer un développement parallèle en considérant P ou T comme variable dépendante. En tout, il y a six dérivées partielles ; mais on peut montrer que les 4 qu'on n'a pas considéré ci-haut s'écrivent en terme de β et κ .

1.7 Exemple : fil sous tension

Un exemple d'un système autre que PVT s'agit du fil sous tension. Dans un état d'équilibre, il est décrit par les variables τ (la force de tension), L (la longueur), et T (la température). (En principe, la pression de l'air autour du fil et son diamètre sont d'autres variables thermodynamiques, mais leurs effets sont négligeables.) Si la tension n'est pas trop élevée et que la température est constante, l'équation d'état est essentiellement la Loi de Hooke :

$$\tau = K(L - L_0),$$

où L_0 est la longueur si $\tau = 0$. Cette loi est toujours valide si la température varie, mais K et L_0 dépendent, en général, de T .

Si l'on écrit $L = L(T, \tau)$, le changement de L créé par un changement infinitésimal de T et de τ est

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_\tau dT + \left(\frac{\partial L}{\partial \tau} \right)_T d\tau.$$

On définit le coefficient de dilatation linéaire α et le module de Young isotherme Y :

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_{\tau}, \quad Y = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_{T},$$

où A est l'aire d'une section du fil.

1.8 Exercices

- Donnez** un exemple qui montre pourquoi on ne peut pas juger avec précision la température d'un objet par la sensation de froid ou de chaud que l'on a en touchant l'objet. (Sec. 1.2)
- Meta-expérience : On va comparer les résultats de plusieurs thermomètres à gaz à volume constant, chacun étant fabriqué d'un gaz différent. La définition de température qu'on va utiliser est proportionnelle au rapport de deux pressions : celle du gaz lorsqu'il est en équilibre thermique avec la substance dont on veut mesurer la température (P) d'une part, et celle du gaz lorsqu'il est en équilibre avec un système de référence (P_3) d'autre part. Le système de référence choisi est de l'eau à son point triple. Plus précisément, la définition de température est :

$$\theta(P) = 273.16 \times \frac{P}{P_3}. \quad (3)$$

- (a) Si l'on choisit la quantité de gaz dans le thermomètre de telle sorte que $P_3 = 1000$ mm Hg, voici les mesures de la température d'ébullition de l'eau et du soufre à pression atmosphérique :

Gaz	Eau		Soufre	
	Pression	$\theta(P)$	Pression	$\theta(P)$
H ₂	1365.9	373.1	2626.0	717.3
N ₂	1366.6	373.30	2628.0	717.85
Air	1366.8	373.35	2629.0	718.1
O ₂	1368.7	373.85	2633.7	719.4

Est-ce que la définition de température donnée ci-haute est bonne ? **Expliquez.**

- (b) On répète la meta-expérience, diminuant la quantité de gaz tel que la pression P_3 est réduite à 500 mm Hg. Voici les résultats obtenus :

Gaz	Eau		Soufre	
	Pression	$\theta(P)$	Pression	$\theta(P)$
H ₂	683.0	373.13	1313.4	717.55
N ₂	683.2	373.24	1313.9	717.80
Air	683.3	373.25	1314.1	717.9
O ₂	683.7	373.50	1315.4	718.65

Est-ce que l'écart des températures (pour chacune des substances dont on mesure la température) est réduit ?

- (c) **Extrapelez** les résultats à $P_3 = 0$; discutez des résultats. (Sec. 1.4)
3. (a) Démonstration de quelques théorèmes mathématiques qui sont utiles en thermodynamique : On considère trois variables x, y, z dont les valeurs permises forment une surface dans l'espace xyz . En un point donné, l'orientation de la surface peut être spécifiée en donnant le vecteur unitaire perpendiculaire à la surface (qui est spécifiée par deux angles polaires, par exemple). Mais on peut former six dérivées partielles en ce point, $(\partial x_a / \partial x_b)_{x_c}$, où $x_{a,b,c}$ sont une permutation de x, y, z . Étant donné que ces six dérivées partielles sont déterminées par les deux paramètres qui spécifient l'orientation de la surface, seulement deux des six dérivées partielles sont indépendantes. Il y a donc 4 relations entre les dérivées partielles :

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

(La première englobe 3 des 4 relations, correspondant aux permutations cycliques de x, y, z .) **Montrez** ces deux relations. (Suggestion : regardant d'abord x et par la suite y comme variable dépendante, quelle est la variation de celle-ci induite par un changement infinitésimal des deux autres variables ? Reliez ces deux équations.)

- (b) Dans le cas d'un système hydrostatique (PVT) :
- i. **Montrez** que
- $$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa};$$
- ii. **Trouvez** $(\partial P / \partial V)_T$ et les deux dérivées partielles de T par rapport aux autres variables en terme de β et κ . (Sec. 1.6)
4. Quand la température du mercure liquide augmente d'un degré K, son volume augmente d'une partie en 5,500. Ceci est exprimé par le coefficient de dilatation $\beta = (\Delta V / V) / \Delta T = 1 / (5,500 \text{ K}) = 1.81 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.
- (a) Supposant que le volume du bulbe d'un thermomètre de mercure (utilisé pour des températures ambiantes typiques) est de 1 cm^3 , **estimez** le diamètre interne du tube capillaire nécessaire pour que le thermomètre fonctionne bien.
- (b) Le coefficient de dilatation de l'eau varie de façon significative avec la température : il est $7.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ à 100° C , mais il diminue au fur et à mesure que la température diminue. Il est zéro à 4° C , et légèrement négatif en bas de 4° C . (Ce comportement est relié au fait que la glace est moins dense que l'eau.) Avec ce comportement en tête, imaginez le processus du gel d'un lac, et **discutez** en détail comment ce processus serait modifié si β était partout positif pour l'eau. (Sec. 1.6)
5. Une description d'un gaz réel qui tient compte du volume d'espace occupé par les particules est donnée par l'équation d'état $P(v - b) = RT$, où $v = V/n$ et b est une constante. **Trouvez** β et κ pour un tel gaz. (Sec. 1.6)

6. Un métal dont le coefficient de dilatation β est $5.0 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ et le coefficient de compressibilité κ est $1.2 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$ est à une pression de 1 atm et une température de 293 K. Le métal est placé dans un récipient dont les coefficients de dilatation et de compressibilité sont tous les deux négligeables.
- (a) **Quelle** est la pression finale si la température augmente jusqu'à 305 K ?
- (b) Si le récipient peut tolérer une pression maximale de 1200 atm, **quelle** est la plus haute température à laquelle le système peut être mis avant de détruire le contenant ? (Sec. 1.6)
7. Une description d'un gaz réel est donnée par l'équation d'état $Pv = RT(1 + B/v)$, où B est une fonction de T . **Trouvez** β et κ . (Sec. 1.6)
8. **QC** Une substance hypothétique a un coefficient de dilatation $\beta = 2bT/v$ et un coefficient de compressibilité isotherme $\kappa = a/v$, où a et b sont des constantes. **Déterminez** l'équation d'état. (Sec. 1.6)
9. Une tige en métal est d'une longueur L_0 à la température T_0 . Si la température augmente de 1 K, la longueur augmente de 0.1%. Si la tige est comprimée par une force de 10^5 N , la longueur diminue de 0.1%.
- (a) **Trouvez** la valeur des coefficients $\alpha \equiv L^{-1}(\partial L/\partial T)_\tau$ et $\gamma \equiv -L^{-1}(\partial L/\partial \tau)_T$, où τ est la force de compression.
- (b) **Trouvez** une équation d'état qui décrit la relation entre L , τ et T . (**Expliquez** toute hypothèse que vous utilisez.)
- (c) **Trouvez** le coefficient $\delta \equiv (\partial T/\partial \tau)_L$.
- (d) Si la longueur est fixée à L_0 , **quelle** sera la force agissant sur la tige si la température augmente de 20 K ? (Ceci explique la nécessité de mettre des joints de dilatation dans des systèmes tels que les lignes de chemin de fer, les ponts, etc.) (Sec. 1.7)
10. Pour un solide, on définit le coefficient linéaire de dilatation, α , selon :

$$\alpha = \frac{\Delta L/L}{\Delta T}.$$

- (a) Pour l'acier, $\alpha = 1.1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. **Estimez** la variation totale en longueur d'un pont en acier d'une longueur de 1 km entre une nuit froide d'hiver et un jour chaud d'été.
- (b) **Expliquez** le fonctionnement d'un thermomètre fabriqué d'une spirale de deux métaux différents collés l'un à l'autre.
- (c) **Démontrez** que le coefficient de dilatation (volumique) β d'un solide est l'addition des coefficients linéaires de dilatation selon les 3 directions orthogonales : $\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$. (Pour un solide isotrope, donc, $\beta = 3\alpha$.) (Sec. 1.7)

2 Premier principe de la thermodynamique

2.1 Travail adiabatique ; énergie interne

On considère un système dans un récipient adiabatique. On effectue un travail mécanique sur le système (en brassant un fluide, par exemple). Le travail change les propriétés du système (par exemple, il devient plus chaud). On répète l'expérience plusieurs fois, en débutant à chaque fois avec le même état initial et en effectuant la même quantité de travail ; mais d'une fois à l'autre, on varie la façon dont le travail est fait. Observation : on constate que l'état final est indépendant de la façon dont le travail est fait.

On peut généraliser cette conclusion quelque peu, en admettant la possibilité de faire un travail dit *configurationnel* sur le système. Ce genre de travail est lié à un changement de la configuration du système (du volume dans le cas présent) contre une influence externe (la pression de l'environnement dans le cas présent). Si, par exemple, un gaz se trouve dans un récipient dont l'une des parois est un piston, le mouvement de celui-ci fait un travail sur le gaz. S'il s'agit d'une compression, le travail fait sur le gaz est positif ; dans le cas d'une dilatation, le gaz fait un travail sur l'environnement, et on dit que le travail fait sur le gaz est négatif. On peut montrer que le travail configurationnel sur le gaz est

$$W_{\text{config}} = - \int P dV,$$

où P est la pression de l'environnement sur le gaz. Souvent (mais pas toujours !), on considère une situation d'équilibre entre le gaz et l'environnement, auquel cas la pression de l'environnement est égale à la pression du gaz. Par conséquent, P est aussi la pression du gaz.

La généralisation de la conclusion ci-haute se résume comme suit : si un système change d'un état initial à un état final par l'action d'un travail adiabatique (configurationnel ou non), le travail total fait est indépendant du «chemin» – c'est-à-dire, indépendant de la manière dont le travail est fait.

Cette situation a une analogie en mécanique : dans un champ gravitationnel, par exemple, le travail fait par le champ sur un corps au cours d'un déplacement de celui-ci d'un point initial à un point final est indépendant du chemin pris par le corps. On est amené à la conclusion qu'il existe une fonction dépendante des coordonnées, dont la valeur finale moins la valeur initiale égale au travail fait : cette fonction est l'énergie potentielle gravitationnelle du corps.

Dans le cas présent, c'est la même situation : le fait que le travail soit indépendant du chemin entre l'état initial et l'état final nous amène à la conclusion qu'il y a une variable d'état qui change d'un montant égale au travail fait. Cette variable d'état est nommée *l'énergie interne*, U . Mathématiquement, on écrit

$$\Delta U = W_{\text{adiab.}}$$

Le concept d'énergie interne ressuscite le principe de la conservation de l'énergie : en mécanique, on peut dire que les forces de type dissipatives (ou non-conservatives) aboutissent à une perte d'énergie mécanique. En réalité, il est plus précis de dire que l'énergie n'est pas perdue, mais convertie en une forme non-mécanique (thermique, ou interne).

2.2 Chaleur ; premier principe de la thermodynamique

Un changement d'état d'un système peut aussi être effectué sans travail fait sur ou par le système : quand on chauffe de l'eau pour faire du thé, par exemple, on met l'eau en contact avec un système plus chaud (le réchaud). Il y a transfert de chaleur d'un système à un autre. Un fait expérimental important est qu'un changement d'état produit en ajoutant de la chaleur peut aussi bien être effectué en faisant du travail sur le système. Bien que ça prendrait un effort substantiel, on pourrait brasser une tasse d'eau pour augmenter sa température. La conclusion est que l'ajout de chaleur est une autre façon d'augmenter l'énergie interne d'un système. Ceci est le contenu du premier principe de la thermodynamique :

Le changement d'énergie interne d'un système est donné par la somme du travail fait SUR le système et la chaleur ajoutée AU système.

Mathématiquement, on écrit :

$$\Delta U = Q + W,$$

ou

$$\boxed{dU = \vec{d}Q + \vec{d}W} \quad (4)$$

pour un changement fini ou infinitésimal, respectivement. (Notez que certains livres diffèrent dans leurs conventions ici.)

Digression : il faut être conscient du fait que dU représente le changement d'une propriété du système : c'est la valeur finale de U moins sa valeur initiale. Les grandeurs $\vec{d}Q$ et $\vec{d}W$, par contre, NE CORRESPONDENT PAS à des changements de propriété du système : on ne dit pas, par exemple, que la chaleur initiale prend telle valeur et que la chaleur finale prend telle autre valeur, la différence étant dQ . $\vec{d}Q$ et $\vec{d}W$ (comme Q et W) sont des propriétés d'un processus. Par exemple, supposons que le système se compose d'un récipient d'eau dont la température passe de 293 K à 323 K. Le changement d'énergie interne ΔU a une valeur précise et unique ; ce n'est pas le cas pour Q et W . Tout ce qu'on peut dire est que $Q + W$ a une valeur précise et unique (égale à ΔU). On écrit \vec{d} au lieu de d dans $\vec{d}Q$ et $\vec{d}W$ pour ne pas oublier que ce ne sont pas des différentielles de fonctions d'état, mais des grandeurs infinitésimales dépendantes du processus.

2.3 Capacité calorifique/chaleur spécifique

Dans les expériences sur la chaleur (faites par Joule, entre autres) qui ont abouti à la conclusion que la chaleur est une forme d'énergie, on a réalisé que le changement de température effectué par une quantité donnée de chaleur (ou de travail) varie selon la quantité de matière (naturellement) et aussi sur la substance (et la phase) qu'on réchauffe. Par exemple, la chaleur nécessaire pour chauffer 1 g d'eau liquide, 1 g d'eau solide, et 1 g de cuivre est différente. Ce fait s'exprime en terme de la *capacité calorifique* d'une substance, qui est définie par :

$$C = \frac{dQ}{dT}, \quad (5)$$

et la *chaleur spécifique*, qui est la capacité calorifique par unité de masse,

$$c = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}.$$

(Remarque : certains livres définissent c comme la capacité calorifique par mole de matière. Nous allons appeler cette grandeur la capacité calorifique molaire. Malheureusement, les livres n'adoptent pas souvent deux symboles différents pour ces deux chaleurs spécifiques ; il faut donc spécifier laquelle qu'on utilise, si ce n'est pas clair du contexte.)

La dimension de C est une énergie par température (*e.g.*, J/K) ; celle de c est une énergie par (masse×température) (*e.g.*, J/(g·K)).

La capacité calorifique (et, par conséquent, la chaleur spécifique) dépend de la façon dont on ajoute la chaleur ; donc la définition (5) est fondamentalement ambiguë. Il y a deux cas importants : si le volume du système est constant, la capacité calorifique s'écrit C_V :

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V ; \quad (6)$$

si la pression est constante, on écrit C_P :

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P. \quad (7)$$

Pourquoi la différence ? Dans un ajout de chaleur à pression constante, le système va changer de volume. S'il s'agit d'une dilatation (ce qui est normalement [mais pas toujours !] le cas), cette dilatation exige un travail fait par le système sur l'environnement. Donc, il faut davantage d'énergie thermique dans le cas d'une pression constante pour effectuer le même changement de température, car une partie de l'énergie sert à pousser contre l'environnement, et non pas à augmenter la température. Donc, $C_P > C_V$. (Cet argument est un peu simpliste, car même dans le cas où le volume diminue lors d'un ajout de chaleur à pression constante, $C_P > C_V$.)

La capacité calorifique est une grandeur très importante : elle est facile à mesurer, et souvent facile à calculer. Donc, c'est une excellente façon de tester un certain modèle censé décrire un système donné.

On peut mesurer la capacité calorifique (et donc la chaleur spécifique) d'une substance en la mettant en contact avec une autre substance dont on connaît la chaleur spécifique, d'une manière qui sera décrite prochainement. Par contre, au début de la thermodynamique, il n'était pas compris que la chaleur n'est rien d'autre qu'une forme de transfert d'énergie. À l'époque, on imaginait une substance réelle qui s'écoulait d'un corps à un autre. On définissait une unité de chaleur, la calorie, comme étant la quantité de cette "substance" nécessaire pour augmenter la température d'un gramme d'eau pure de 14.5°C à 15.5°C . Donc, par définition, la chaleur spécifique de l'eau à 15°C est $1 \text{ cal/gramme-}^{\circ}\text{C}$, ou 1 cal/gramme-K . La calorie, bien que toujours courante, est dans un sans désuet, car on sait très bien maintenant que la chaleur est une forme d'énergie, et donc la calorie est une unité d'énergie.

Pour trouver le facteur de conversion entre la calorie et une unité connue d'énergie comme le joule, il a fallu faire une quantité mesurable de travail sur une substance dont on connaissait la chaleur spécifique (en $\text{cal/gramme-}^{\circ}\text{C}$), et de mesurer l'augmentation de température qui en résulte. Par expérience, on a observé que le travail nécessaire pour faire augmenter la température d'un gramme d'eau d'un $^{\circ}\text{C}$ était près de 4.2 J , qui donnait donc le facteur de conversion entre la calorie et le joule. Aujourd'hui, on *définit* la calorie en terme de joules. La valeur exacte dépend de la manière précise qu'on définit la calorie, et il paraît qu'il y en a (au moins) deux manières utilisées : $1 \text{ cal dite "thermochimique"} = 4.184 \text{ J}$; $1 \text{ calorie dite "table internationale"} = 4.1868 \text{ J}$.¹ Heureusement, dans ce cours nous allons utiliser les unités modernes pour la chaleur, c'est-à-dire, les joules !

Une fois qu'on a déterminé la chaleur spécifique d'une substance (de l'eau, par exemple), on peut déterminer celle d'une autre, de la manière suivante. Supposons, par exemple, qu'un morceau de 100 g d'un métal, initialement à une température de 373 K , est placé dans un récipient contenant 250 g d'eau à 293 K . Le récipient est adiabatique et maintient une pression de 1 atm sur le système. Après un temps suffisamment long, la température du système se stabilise à 297 K . Si la chaleur spécifique de l'eau (à pression constante) est de 4.2 J/(g-K) , quelle est la chaleur spécifique du métal ?

Pour chacune des substances, la chaleur spécifique est $C = mc = dQ/dT$. Donc la chaleur absorbée dans un changement fini de température est $Q = C\Delta T$. La chaleur dégagée par le métal est absorbée par l'eau, donc $Q_{\text{eau}} + Q_{\text{mtl}} = 0$. Donc, $(250 \text{ g})(4.2 \text{ J/(g-K)})(4 \text{ K}) + (100 \text{ g})c_{\text{mtl}}(-77 \text{ K}) = 0$. Un peu d'algèbre donne $c_{\text{mtl}} = 0.55 \text{ J/(g-K)}$.

1. Pour rendre la situation encore plus confuse, en alimentation, lorsqu'on parle de calories on veut dire, en fait, kilocalories !

2.4 Chaleur latente de transformation

Méta-expérience : on met un bloc de glace à 273 K en contact avec un corps plus chaud à pression atmosphérique pendant un certain temps, et on observe ce qui se passe. On constate que :

- une portion de la glace fond ;
- s'il reste de la glace à la fin, la température finale est de 273 K ;
- la quantité de glace fondue est proportionnelle à la quantité de chaleur cédée par le corps chaud.

L'interprétation de l'expérience est que l'énergie thermique cédée par le corps chaud sert non pas à chauffer le bloc de glace, mais à faire fondre une partie de celui-ci. On définit la *chaleur latente de fusion* L d'une substance solide comme étant l'énergie thermique par gramme nécessaire pour faire fondre la substance. La dimension de L est une énergie/masse (*e.g.*, Joules/g) ; pour l'eau, par exemple, $L = 333$ J/g. Similairement, une transformation liquide-gaz est caractérisée par une chaleur latente d'évaporation, et une transformation solide-gaz a une chaleur latente de sublimation. En général, on parle de *chaleur latente de transformation*.

L'existence d'une chaleur latente a un effet sur la capacité calorifique : lors d'une transformation de phase, l'ajout de chaleur ne change pas la température ; donc la capacité calorifique est infinie.

2.5 Expressions pour/relation entre les capacités calorifiques

On a pour les capacités calorifiques :

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V, \quad C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P.$$

Or, si le seul travail sur un système est configurationnel et quasi-statique, nous pouvons écrire $dQ = dU + PdV$, et

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (8)$$

(Notez bien que $(\partial U/\partial T)_V \neq (\partial U/\partial T)_P$!)

En thermodynamique, on ne peut pas calculer les capacités calorifiques : ces grandeurs doivent être mesurées. Mais on peut relier les deux, en comparant les dérivées partielles de U dans (8). Dans $(\partial U/\partial T)_V$, on considère $U = U(V, T)$, tandis que dans $(\partial U/\partial T)_P$, on considère $U = U(P, T)$. Si nous substituons $V(P, T)$ dans la fonction $U(V, T)$, nous obtenons une fonction de P, T : $U = U(V(P, T), T)$. Ainsi,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P.$$

Substituant dans (8), on obtient

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \beta V. \quad (9)$$

Cette expression n'est pas tellement utile en ce moment, car $(\partial U/\partial V)_T$ n'est pas facile à mesurer. Dans la prochaine section, après avoir introduit l'entropie, nous allons développer un peu plus cette expression, et obtenir une expression pour $C_P - C_V$ en terme de grandeurs directement mesurables. Ainsi, on peut déterminer C_V , ayant mesuré C_P , par exemple.

2.6 Enthalpie

Dans l'expression (8) pour C_P , on peut écrire $P(dV)_P = d(PV)_P$, et alors

$$C_P = \left(\frac{\partial(U + PV)}{\partial T} \right)_P.$$

La combinaison $U + PV$ se voit souvent ; cette grandeur s'appelle *l'enthalpie* :

$$\boxed{H = U + PV} \quad (10)$$

On a donc

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

Quelle est l'interprétation physique de l'enthalpie ? Intuitivement, c'est une sorte d'énergie qui tient compte du travail nécessaire pour évacuer l'environnement de l'espace occupé par le système. Plus précisément, imaginez un processus où le système change d'état $1 \rightarrow 2$, qui a lieu à pression constante et pendant lequel aucun travail dissipatif n'est fait. Combien de chaleur faut-il fournir ? L'énergie qu'il faut fournir au système est simplement le changement de l'énergie interne du système, $\Delta U = U_2 - U_1$. Mais cette énergie peut être transmise au système sous forme de travail ou de chaleur. Le travail fait SUR le système est $-P\Delta V$ (à pression constant), donc, selon le premier principe

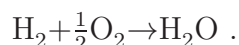
$$Q = \Delta U + P\Delta V = \Delta H.$$

La chaleur qu'il faut fournir est le changement d'enthalpie du système. Si $\Delta H < 0$, le système dégage de la chaleur ; le processus est dit exothermique ; si $\Delta H > 0$, on doit fournir de la chaleur ; le processus est dit endothermique.

Quelques exemples de l'utilité de H :

– Comme on a déjà vu, $C_P = (\partial H/\partial T)_P$.

- Si une transition de phase a lieu à pression constante (ce qui est souvent le cas), la chaleur latente est la chaleur à ajouter pour effectuer la transformation de phase. Donc, $L = \Delta H$. (L s'appelle parfois *enthalpie de transformation*; l'enthalpie s'appelle parfois *fonction de chaleur* ou *chaleur interne*.)
- Dans une réaction chimique, le changement d'enthalpie donne la chaleur à fournir, et donc est un facteur dans la question de si une réaction peut avoir lieu spontanément ou non. Pour voir ceci en plus de détail, on peut considérer la formation d'eau à partir de ses constituants élémentaires (O_2 et H_2 , tous les deux gazeux) :



On aimerait savoir combien de chaleur (par mole de H_2 , disons) est dégagée par cette réaction, aux conditions normales (pression atmosphérique, 298 K). On pourrait, en principe, calculer l'énergie thermique des trois substances, et l'énergie chimique emmagasinée dans les liens chimiques, et ainsi calculer

$$\Delta U = U_{H_2O} - U_{H_2} - \frac{1}{2}U_{O_2}.$$

Même si l'on pouvait faire ce calcul, cette quantité *ne serait pas* la chaleur absorbée par le système. Pourquoi ? Le processus implique une grosse réduction de volume du système (voir la Figure 1), ce qui implique que l'environnement fait un travail sur le système qui contribue à la chaleur dans la réaction. Selon la première loi, la chaleur *absorbée* par le système est

$$Q = \Delta U + P\Delta V = \Delta H.$$

Pour calculer la chaleur absorbée, donc, on doit calculer les enthalpies, et non pas l'énergie interne de chacune des composantes de la réaction. En pratique, on peut trouver des tables d'enthalpies de formation qui permettent de trouver la chaleur d'une réaction quelconque facilement. Dans le cas présent, selon les données dans le manuel de cours,

$$Q = \Delta H = \Delta_f H_{H_2O} - \Delta_f H_{H_2} - \frac{1}{2}\Delta_f H_{O_2} = -286 \text{ kJ/mole}.$$

La chaleur absorbée par le système étant négative, le système dégage 286 kJ d'énergie sous forme de chaleur lors de la formation d'une mole d'eau liquide : la réaction est exothermique.

Donc, en ce qui concerne l'énergétique de cette réaction, on conclut qu'elle peut avoir lieu spontanément. Cependant, il n'est pas le cas qu'un mélange de H_2 et de O_2 se convertit spontanément en eau : une énergie d'activation est nécessaire pour initier la réaction, ce qui peut être visualisé comme une barrière que les réactifs doivent franchir pour former le produit. L'enthalpie est *un* facteur dans la spontanéité d'une réaction mais ce n'est pas le *seul* facteur. Ces considérations sont analysées en grand détail en chimie physique.

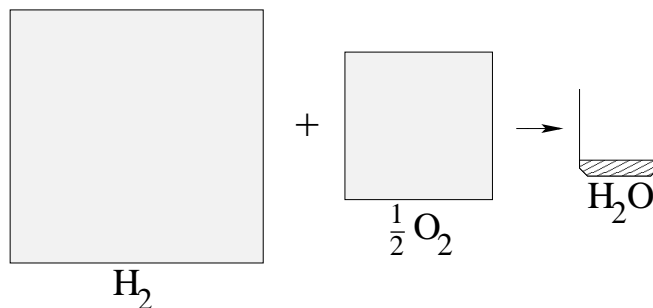


FIGURE 1 – Formation de l'eau.

2.7 Gaz parfait : première étude

Comme nous l'avons déjà mentionné, un système hydrostatique en équilibre est décrit par sa pression, son volume et sa température. L'équation d'état est une relation entre ces trois variables. Par exemple, pour le gaz parfait,

$$\boxed{PV = nRT.} \quad (11)$$

On est chanceux que dans la Nature beaucoup de gaz sous conditions normales se comportent à une excellente approximation comme des gaz parfait. (Une question intéressante pour ceux qui s'intéressent à l'histoire et la sociologie de la science est comment le développement de la thermodynamique aurait changé si tel n'était pas le cas.) Tout de même, le gaz parfait est une idéalisation : aucun gaz absolument parfait n'existe.

Un gaz parfait se caractérise, au niveau microscopique, par un ensemble de particules ponctuelles sans interactions. En réalité, bien sûr, ni l'une ni l'autre de ces propriétés n'est vraie : les particules (molécules, disons) d'un gaz réel ont un volume non nul, et elles interagissent entre elles. Néanmoins, si la distance moyenne entre les molécules est grande, le volume des molécules ainsi que leurs interactions mutuelles ne portent que de faibles corrections aux propriétés du gaz parfait. On peut aussi dire qu'à haute température, l'énergie des interactions est négligeable devant l'énergie thermique du gaz. En conclusion, donc, un gaz réel se comporte comme un gaz parfait à faible densité et à haute température.

Une correction apportée au gaz parfait peut être faite en supposant que $PV/nRT \equiv Pv/RT$ est un développement en puissances de $n/V = 1/v$. (On note que $1/v$ devient de plus en plus petit si le gaz est de plus en plus raréfié.) Pour un gaz parfait, on a

$$\frac{Pv}{RT} = 1.$$

Pour un gaz réel, on écrit alors

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \dots$$

Ce développement est connu sous le nom de *développement virial*; B est le deuxième coefficient virial, C , le troisième, et ainsi de suite.

2.8 Gaz parfait : énergie interne

L'équation d'état ne nous permet pas de calculer l'énergie interne U en fonction des autres variables d'état, mais une expérience (de Joule) nous montre une propriété intéressante de U . (L'expérience est réalisée sur un gaz réel, bien sûr, mais à une bonne approximation, comme mentionné ci-haut, les gaz utilisés se comportent comme des gaz parfaits.) Il s'agit d'une détente libre adiabatique : un récipient adiabatique est divisé en deux sous-volumes séparés par une membrane. Le sous-volume de gauche (disons) contient un gaz à une température donnée ; celui de droite est vide. On perce la membrane ; éventuellement, le gaz atteint une configuration d'équilibre. On constate que la température du gaz ne change pas. Si nous considérons $U = U(V, T)$,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT.$$

Dans l'expérience de Joule, $dU = 0$ (car aucun travail ni chaleur n'est impliqué), $dT = 0$ (par observation), et $dV \neq 0$. Par conséquent, $(\partial U / \partial V)_T = 0$, et alors

$$U = U(T) \quad \text{gaz parfait}$$

Nous ne connaissons pas cette fonction en ce moment (pour cela, il faudrait soit un calcul microscopique, soit une mesure de la capacité calorifique), mais nous pouvons par contre calculer pour un gaz parfait la différence $C_P - C_V$. Dans (9), la dérivée $(\partial U / \partial V)_T$ est zéro et on trouve donc que

$$C_P - C_V = P\beta V = P \frac{1}{T} V = nR;$$

la différence des chaleurs spécifiques *molaires* est R .

Notez bien que pour obtenir ce résultat il a fallu deux informations expérimentales : l'équation d'état et le fait que $U = U(T)$.

On a aussi pour un gaz parfait

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{dU}{dT}, \quad (12)$$

car U est fonction de T seulement. Cette équation implique que dans le cas d'un gaz parfait, C_V , de même que C_P , pourrait dépendre de T , mais ne dépend pas de V ni de P .

Une mesure expérimentale des capacités calorifiques des gaz réels (mais à une bonne approximation parfaits) donne :

$$\begin{aligned} \text{gaz parfait monatomique :} & \quad C_V = \frac{3}{2}nR, & \quad C_P = \frac{5}{2}nR \\ \text{gaz parfait diatomique :} & \quad C_V = \frac{5}{2}nR, & \quad C_P = \frac{7}{2}nR \end{aligned}$$

(Pour le gaz diatomique, ces valeurs sont valides pour un large intervalle de température y compris celles ordinaires. À basse température [$T \lesssim 100$ K], les capacités calorifiques diminuent à celles des valeurs monatomiques. À très haute température [$T \gtrsim 1000$ K], les capacités calorifiques augmentent.)

Nous pouvons tirer de ces mesures (voir (12)) que l'énergie interne du gaz parfait monatomique est $U(T) = \frac{3}{2}nRT$, tandis que celle du gaz parfait diatomique est $U(T) = \frac{5}{2}nRT$, tous les deux à une constante près, le deuxième étant valide pour un large intervalle de température de l'ordre $100 \text{ K} \lesssim T \lesssim 1000 \text{ K}$.

2.9 Gaz parfait : processus adiabatiques ou isothermes

Il est intéressant d'étudier quelques processus quasi-statique élémentaires d'un gaz parfait. Commençons par les processus adiabatiques.

Le premier principe appliqué à un processus adiabatique nous donne :

$$\delta Q = dU + PdV = 0.$$

Or, $C_V = dU/dT$; donc, $dU = C_V dT$, et

$$C_V dT + \left(\frac{nRT}{V} \right) dV = 0,$$

ou,

$$\frac{dT}{T} + \frac{nR}{C_V} \frac{dV}{V} = 0. \quad (13)$$

Il est courant d'écrire le rapport $C_P/C_V = \gamma$; comme $C_P = C_V + nR$, on a que $nR/C_V = \gamma - 1$. D'habitude, on prend γ constante (5/3 pour un gaz monatomique, 7/5 pour un gaz diatomique), bien que dans le cas d'un gaz diatomique il faut faire attention à très basse ou à très haute température. Eq. (13) s'intègre et donne

$$\boxed{TV^{\gamma-1} = \text{cste}}, \quad (14)$$

ce qui est l'équation d'un processus adiabatique dans le plan TV . Également, on peut éliminer T pour obtenir

$$\boxed{PV^\gamma = \text{cste}}, \quad (15)$$

l'équation d'un processus adiabatique dans le plan PV .

Ceci est à comparer avec un processus isotherme, pour lequel directement de l'équation d'état on voit que

$$PV = \text{cste}.$$

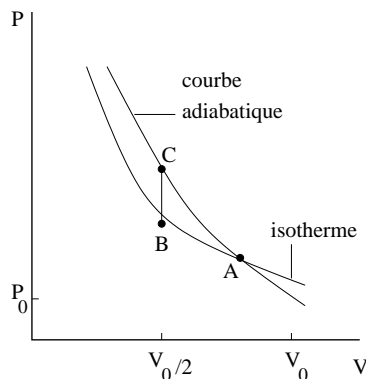


FIGURE 2 – Courbes isotherme, adiabatique, isochore d'un gaz parfait dans le plan PV . colorredden diagram needs to be redone!

Comme $\gamma > 1$, les courbes adiabatiques dans le plan PV sont plus inclinées que les isothermes, ceux-ci étant données par $PV = \text{cste}$ (voir la Figure 2).

Exemple : Nous allons considérer la compression d'un gaz parfait d'un volume initial V_0 jusqu'à un volume final $V_0/2$. Nous supposons que la pression initiale est P_0 et la température initiale est T_0 (toutes ces variables satisfaisant $P_0V_0 = nRT_0$). Nous allons considérer trois processus : une compression isotherme ($A \rightarrow B$ dans la Figure 2); deuxièmement, une compression adiabatique ($A \rightarrow C$); troisièmement, une augmentation de pression à volume constant liant les deux états finals ($B \rightarrow C$). On suppose que γ est constant.

- Compression isotherme $A \rightarrow B$. On montre sans difficulté que le travail fait SUR le gaz lors de cette compression est $W_{AB} = P_0V_0 \ln 2$. La chaleur absorbée n'est pas très facile à calculer directement dans ce processus, mais on peut la trouver indirectement. Comme l'énergie interne ne change pas (car c'est un gaz parfait et la température est constante!), la chaleur absorbée est la négative du travail fait sur le gaz (voir tableau ci-bas).
- Compression adiabatique $A \rightarrow C$. On peut utiliser (15) afin de calculer le travail fait sur le gaz :

$$W_{AC} = - \int_{V_0}^{V_0/2} P dV = - \int_{V_0}^{V_0/2} \frac{P_0V_0^\gamma}{V^\gamma} dV = \dots = \frac{P_0V_0}{\gamma - 1} (2^{\gamma-1} - 1).$$

Le processus étant adiabatique, la chaleur absorbée est zéro, et le changement d'énergie interne est égal au travail fait sur le gaz.

- Augmentation de pression $B \rightarrow C$. Dans ce processus, le travail fait est zéro. L'énergie interne se calcule à partir de

$$\Delta U_{BC} = \int_{T_B}^{T_C} dT C_V.$$

Par la définition de γ et le fait que $C_P - C_V = nR$, $C_V = nR/(\gamma - 1)$. La température

initiale est $T_B = T_0$, et (14) nous donne la température finale, $T_C = 2^{\gamma-1}T_0$. Donc,

$$\Delta U_{BC} = \frac{P_0V_0}{\gamma-1}(2^{\gamma-1} - 1);$$

finale, la chaleur absorbée est égale à ΔU_{CB} .

Les résultats pour chacun des trois processus, ainsi que pour le processus $A \rightarrow B \rightarrow C$, se trouvent dans le tableau suivant (Q et W sont, respectivement, la chaleur absorbée par et le travail fait sur le système) :

	$A \rightarrow B$	$B \rightarrow C$	$A \rightarrow B \rightarrow C$	$A \rightarrow C$
Q	$-P_0V_0 \ln 2$	$\frac{P_0V_0}{\gamma-1}(2^{\gamma-1} - 1)$	$\frac{P_0V_0}{\gamma-1}(2^{\gamma-1} - 1) - P_0V_0 \ln 2$	0
W	$P_0V_0 \ln 2$	0	$P_0V_0 \ln 2$	$\frac{P_0V_0}{\gamma-1}(2^{\gamma-1} - 1)$
ΔU	0	$\frac{P_0V_0}{\gamma-1}(2^{\gamma-1} - 1)$	$\frac{P_0V_0}{\gamma-1}(2^{\gamma-1} - 1)$	$\frac{P_0V_0}{\gamma-1}(2^{\gamma-1} - 1)$

Si nous comparons les processus $A \rightarrow B \rightarrow C$ et $A \rightarrow C$, nous constatons que Q et W sont différents, mais que dans les deux cas ΔU prend la même valeur. Ceci illustre le fait que le travail et la chaleur dépendent du *processus* et non seulement des états initial et final; c'est le contraire pour l'énergie interne. Autrement dit, W et Q ne sont pas des changements de fonctions d'état (mais ΔU en est un).

2.10 Exercices

1. La pression sur 100g d'un métal est augmentée de manière quasi-statique de 0 jusqu'à 1000 atm. **Trouvez** le travail (en joules) fait sur le métal. Informations : Le coefficient de compressibilité est constant, égale à $0.675 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$. La densité (qui n'est pas constante) prend la valeur 10 g/cm^3 à $P = 0$. (Sec. 2.1)
2. **QC Quelle** est la signification du "bar" dans $\vec{d}Q$ et $\vec{d}W$? (Sec. 2.2)
3. La mesure de la capacité calorifique d'un solide ou d'un liquide se fait normalement à pression constante. On va estimer la pression requise si une mesure se fait à volume constant.
 - (a) Première étape : on augmente la température d'une substance à pression constante. **Trouvez** le changement de volume dV_1 en terme de dT et le coefficient de dilatation β .

- (b) Deuxième étape : on applique une pression pour comprimer l'échantillon. **Trouvez** le changement de volume dV_2 en terme de dP et le coefficient de compressibilité κ .
- (c) Si l'on choisit le changement de pression de telle sorte que le changement net de volume est zéro, on peut calculer le rapport dP/dT à volume fixe; ceci est $(\partial P/\partial T)_V$. **Exprimez** cette grandeur en terme de β et κ . (On a déjà obtenu cette relation de façon purement mathématique; on le voit plus physiquement ici.)
- (d) Pour l'eau à 298 K, $\beta = 2.57 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ et $\kappa = 4.52 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$. Si vous voulez augmenter la température d'un échantillon d'eau d'un Kelvin, **quelle** pression vous faut-il? Cette pression correspond au poids de **combien** d'élèves de PHY 2215 (de 60 kg chaque) posés sur un carré de 1 m^2 ? **Répétez** pour la mercure ($\beta = 1.81 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\kappa = 4.04 \times 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$). (Sec. 2.3)
4. Un morceau de glace de 100 g est initialement à une température de 268 K $= -5^\circ \text{ C}$. On ajoute de la chaleur à un taux de $100 \text{ W} = 100 \text{ J/s}$. **Décrivez** l'état du système en fonction du temps, pendant 10 minutes (supposant que le processus est quasi-statique). **Quelle** est la température finale du système? (Utilisez les données suivantes : chaleur spécifique de la glace 2.1 J/g K ; chaleur latente de fusion de l'eau 333 J/g ; chaleur spécifique de l'eau liquide 4.2 J/g K). (Sec. 2.4)
5. **QC Lequel** des trois processus suivants (tous les trois à la pression atmosphérique) prend plus de chaleur?
- (a) la fusion de 100 g de glace;
 - (b) l'échauffement de 100 g d'eau jusqu'au point d'ébullition;
 - (c) l'ébullition de 100 g d'eau. (Sec. 2.4)
6. Un gaz est décrit par l'équation d'état et l'énergie interne

$$(P + b)v = cT; \quad u = u_0 + aT + bv.$$

Ici, a, b, c sont des constantes positives, $v = V/n$ et $u = U/n$, où n est le nombre de moles du gaz.

- (a) **Trouvez** la chaleur spécifique molaire à volume constant, c_v .
 - (b) **Trouvez** la chaleur spécifique molaire à pression constante, c_p . (Sec. 2.5)
7. Une substance obéit à l'équation d'état de Dieterici :

$$P(v - b)e^{a/(vRT)} = RT,$$

où a et b sont des constantes.

- (a) **Évaluez**, si possible, les quantités suivantes en fonction de v et de T ; sinon, **expliquez** brièvement.

- i. β ;
 - ii. κ ;
 - iii. c_V ;
 - iv. $c_P - c_V$.
- (b) Si $a, b \rightarrow 0$, l'équation d'état tend vers celle de **quelle** substance? **Vérifiez** que vos réponses en (a) concordent avec ce cas limite. (Sec. 2.5)
8. **QC Quelle** est l'interprétation physique de l'enthalpie (maximum une phrase)? (Sec. 2.6)
9. **QC** Un fluide dans un cylindre avec piston est en équilibre mécanique avec l'environnement, de pression 10^5 N/m². Une quantité 10^3 kJ de chaleur est transmise au fluide; pendant ce processus le volume du cylindre passe de 1 m³ à 2 m³. **Trouvez** le changement d'énergie interne et d'enthalpie du fluide. (Sec. 2.6)
10. 286 kJ de chaleur sont dégagés pendant la formation d'une mole d'eau liquide à partir de ses constituants élémentaires (O₂ et H₂, tous les deux gazeux), à pression atmosphérique et à 273 K. **Trouvez** la quantité de cette chaleur qui peut être attribuée à une baisse d'énergie interne du système, et celle attribuable à un changement de volume du système. (Sec. 2.6)
11. Pour le gaz de l'Exercice 6 :
- (a) **Trouvez** l'équation d'une courbe adiabatique (i) dans le plan Tv ; (ii) dans le plan Pv . (Exprimez vos résultats en terme de $\gamma = c_P/c_V$.)
 - (b) **Esquissez** une courbe adiabatique et une courbe isotherme dans le plan Pv . (Sec. 2.9)
12. On étudie le travail fait *sur* un gaz parfait dans un récipient adiabatique lors d'un changement de volume.
- (a) Si le gaz subit une compression quasi-statique, la pression et le volume sont reliés par la relation $PV^\gamma = \text{cste}$, où $\gamma > 1$ est une constante qui dépend de la nature du gaz. Si la pression et le volume initial sont P_0 et V_0 , respectivement, **trouvez** le travail fait *sur* le gaz si le volume final est $V_1 < V_0$.
 - (b) Si la compression est rapide (non-quasi-statique), **est-ce que** le travail fait est plus grand que le résultat (a), prenant les mêmes conditions initiales et le même volume final? **Est-ce que** la pression finale est plus grande que ou plus petite que celle dans (a)? **Expliquez**.
 - (c) **Répétez** (a) pour une dilatation quasi-statique (toujours calculant le travail fait *sur* le gaz).
 - (d) Si la dilatation est rapide (non-quasi-statique), **est-ce que** le travail fait est plus grand que le résultat (c), prenant les mêmes conditions initiales et le même volume final? **Est-ce que** la pression finale est plus grande que ou plus petite que celle dans (c)? **Expliquez**. (Sec. 2.9)

13. Un gaz parfait monatomique subit une transformation quasi-statique cyclique de 3 étapes :
- A. dilatation à pression constante ;
 - B. augmentation de pression à volume constant ;
 - C. retour au point initial en ligne droite dans le plan PV .
- (a) Pour chacune des 3 étapes, **déterminez** si les grandeurs suivantes sont positive, négative ou zéro ; **expliquez** brièvement.
- i. Le travail fait sur le gaz ;
 - ii. Le changement d'énergie interne du gaz ;
 - iii. La chaleur ajoutée au gaz.
- (b) **Déterminez** le signe de ces 3 grandeurs pour le cycle au complet. **Quel** est le résultat net de ce processus ?

(Notez que $U = \frac{3}{2}nRT$ pour un gaz parfait monatomique.)

(Sec. 2.9)

3 Deuxième principe de la thermodynamique

3.1 Introduction ; réversibilité et irréversibilité

Le premier principe est essentiellement un énoncé de la conservation d'énergie en thermodynamique. Il interdit la possibilité de certains processus. Jamais on ne voit, par exemple, les processus suivants :

- système adiabatique dont la température augmente (sans travail, ni autres changements [*e.g.*, réaction chimique]) ;
- système qui exécute un processus cyclique tel qu'à la fin, un travail a été fait sans autres changements.

Par contre, on peut concevoir des processus qui ne violent pas le premier principe mais qui ne sont jamais observés. Par exemple, on ne voit jamais les processus suivants, même si les conditions sont telles que l'énergie est conservée :

- un gaz dans un récipient évacue spontanément la moitié du volume du récipient ;
- un fluide est initialement dans un état d'équilibre dans un récipient muni d'un système de palettes attachées à un poids ; les palettes tournent, le poids se lève, et la température du fluide diminue ;
- deux systèmes à la même température sont mis en contact thermique l'un avec l'autre ; spontanément, un flux de chaleur entre les deux crée une différence de température.

Dans chacun des cas, le processus *inverse* peut avoir lieu. Ces exemples montrent que le premier principe n'est pas suffisant pour donner une description complète de la thermodynamique. Il faut élucider la notion d'*irréversibilité*. La définition est assez évidente : un processus est dit irréversible si le processus inverse ne peut avoir lieu, dans le sens qu'il n'y a aucune façon de revenir de l'état final *du système plus son environnement* (cette combinaison est souvent nommé *l'univers* – sans connotations cosmologiques) à l'état initial *de l'univers*.

Comment est-ce que nous pouvons décrire mathématiquement l'irréversibilité ? Une loi de conservation (telle que la conservation d'énergie) ne peut pas faire l'affaire car si une grandeur X est conservée en allant d'un état initial i à un état final f ($X_i = X_f$), elle est aussi conservée en allant de f à i !

Mais une loi qui stipule qu'une quantité Y doit *augmenter* dans un processus physique implique une directionalité, car si en allant de l'état i à f la grandeur augmente ($Y_f > Y_i$), elle diminue en allant de f à i (bien évidemment !). Par contre, ce processus ($f \rightarrow i$) est interdit.

En effet, nous allons voir qu'il existe une quantité physique, l'entropie, qui doit augmenter (ou rester invariant, dans le cas idéal d'un processus réversible) pour un système isolé (ou pour l'univers).

Avant d'introduire l'entropie, nous allons élucider la distinction entre processus réversibles et irréversibles, et étudier les processus dits *cycliques*, qui sont importants tant pour des

raisons appliquées que fondamentales. Ensuite, nous allons donner deux énoncés du deuxième principe de la thermodynamique. Malgré que ces énoncés semblent être des restrictions plutôt techniques de certains processus cycliques, nous allons voir que les répercussions sont très profondes. Parmi les résultats les plus profonds de la thermodynamique sont l'existence d'une échelle de température absolue (voir la Section 3.7) et l'existence de la grandeur qui augmente lors d'un processus irréversible, l'entropie (voir la Section 3.9), tous les deux des conséquences du deuxième principe de la thermodynamique.

Pour comprendre plus en détail les critères d'un processus irréversible, étudions d'abord un processus réversible. Considérons une dilatation lente d'un gaz par le mouvement d'un piston sans frottement. Au cours de la dilatation, le gaz fait un travail sur l'environnement, il perd de l'énergie interne, et sa pression et sa température changent (d'une manière qui dépend des détails du processus). Le travail fait sur l'environnement peut être soit emmagasiné dans un mécanisme mécanique (*e.g.*, la levée d'une masse ou la compression d'un ressort), soit convertie en énergie thermique. Supposons que le travail est emmagasiné dans un mécanisme mécanique.

Si le processus est adiabatique, on peut facilement se convaincre qu'une recompression lente retourne l'énergie emmagasinée au système ; lorsque le volume est réduit à sa valeur initiale, le système (ainsi que l'environnement) se retrouve dans son état initial.

Si le processus est isotherme, au cours de la dilatation le gaz fait du travail sur l'environnement, mais il y a une absorption de chaleur de façon à retenir la température initiale. Encore, le processus inverse défait tout ce qui était fait durant le processus initial : le système revient à son état initial, cédant à l'environnement la même quantité de chaleur qu'il avait absorbé au cours de la dilatation.

Étudions maintenant le cas d'une dilatation adiabatique et non quasi-statique (mais, pour le moment, toujours sans frottement). Le travail fait PAR le gaz est moindre que celui fait lors d'une dilatation quasi-statique (par exemple, lors d'une détente libre, aucun travail n'est fait). Donc, lors d'une dilatation non quasi-statique, l'énergie finale du gaz est plus élevée que dans le cas quasi-statique. Le travail fait SUR le gaz, pour recomprimer celui-ci (que l'on recomprime de façon quasi-statique ou non) sera plus élevé que le travail effectué PAR le gaz lors de la dilatation. Par conséquent, l'énergie finale du gaz est plus élevée que dans l'état initial (et l'énergie de l'environnement est plus petite).

Donc, une recompression ne fait pas revenir le système à son état initial. Mais est-ce que ceci montre qu'il n'y a *aucune* façon de revenir à l'état initial ? À première vue, ce n'est pas vrai : si, après la recompression, on met le système en contact thermique avec un réservoir de chaleur à la température initiale du système, éventuellement le système va revenir à son état initial. Est-ce que nous pouvons conclure que le processus de dilatation non quasi-statique est réversible ? NON ! L'état du système revient à son état initial, mais ce n'est pas le cas pour l'état de l'univers : un bain a absorbé de la chaleur, et un mécanisme mécanique a perdu de l'énergie potentielle.

S'il était possible de convertir cette chaleur absorbée par le bain en énergie potentielle emmagasinée dans le mécanisme mécanique, on réussirait à revenir à l'état initial de l'univers : le système serait dans son état initial, le mécanisme mécanique aurait la même énergie potentielle, et le bain de chaleur aurait cédé toute l'énergie thermique absorbée. Mais par expérience et observation, il est impossible de convertir de la chaleur complètement en travail. (Ce fait est énoncé dans le deuxième principe, que nous allons voir bientôt.)

Finalement, étudions le cas d'une dilatation quasi-statique mais avec frottement entre le piston et les murs du cylindre. Supposons que le système est adiabatique, et que le gaz est la seule entité capable d'absorber de la chaleur (*i.e.*, que la capacité calorifique du récipient ainsi que celle du piston sont nulles). Pendant la dilatation le système fait un certain travail, mais une partie de ce travail est contrée par la force de friction, et le travail fait sur le mécanisme mécanique est moindre que le travail total fait par le gaz. Si nous comparons l'état final de cette dilatation avec frottement et celui de la dilatation sans frottement, dans le premier cas l'énergie du gaz est plus élevée (car le frottement a chauffé le gaz) et l'énergie emmagasinée dans le mécanisme mécanique est plus petite. Si nous essayons encore de recomprimer le gaz, nous constaterons qu'il faut que le mécanisme mécanique doit faire *plus* de travail que la quantité de travail faite sur lui lors de la dilatation, car cette fois le frottement agit contre le mécanisme. Donc, après la recompression, le gaz est plus chaud qu'initialement, et le mécanisme mécanique a perdu de l'énergie potentielle. C'est la même situation qui s'est produite lors de la dilatation non quasi-statique, et les conclusions sont identiques.

Cet exemple montre l'existence de deux critères de réversibilité. Un processus est réversible si :

- il est quasi-statique ;
- aucune force dissipative (friction, viscosité, etc) n'est présente.

3.2 Processus cycliques ; moteurs thermiques

Nous allons étudier des processus cycliques, où le système se trouve dans le même état après le cycle. Il est à noter que l'environnement ne va pas nécessairement se retrouver dans le même état. En fait, typiquement ce n'est pas le cas car l'objectif du cycle est de changer l'état de l'environnement (en faisant du travail, par exemple). Il y a deux motivations pour cette étude.

1. L'une des applications les plus importantes de la thermodynamique est la conversion d'énergie thermique en travail. On peut dire sans exagérer que cet objectif a inspiré la découverte de nombreux résultats fondamentaux de la thermodynamique (y compris le deuxième principe!). Une simple dilatation d'un gaz fournirait du travail, mais ce serait un «one-shot deal». Pour qu'on ait une source continue de travail, il nous faut un processus cyclique, où le système répète le cycle de nombreuses fois.
2. En étudiant les cycles, nous allons développer la théorie de la thermodynamique.

Dans un processus cyclique, l'énergie interne ne change pas, mais le système peut absorber de la chaleur de l'environnement, et une quantité de travail peut être faite sur le système ; selon le premier principe, $Q + W = \Delta U = 0$ pour un processus cyclique.

Une classe de cycle est le *moteur thermique*, qui produit un travail net (en enlevant de la chaleur d'un réservoir thermique). Pour comprendre comment ceci est possible, il est utile de considérer un «prototype» de moteur thermique. Comme mentionné ci-haut, la détente d'un gaz produit un travail fait sur l'environnement (un travail négatif fait sur le système). On aimerait retourner à l'état initial (alors qu'on peut refaire le travail). Il serait sans intérêt de simplement recomprimer le gaz : cela prendrait (minimalement) autant de travail fait sur le système que celui-ci vient de faire sur l'environnement : le système *et l'environnement* retourneraient dans le même état qu'avant ! (En réalité c'est pire que cela : si le processus est moins irréversible – et il doit l'être ! – on fait un travail net sur le système, et on perd de l'énergie mécanique. Il est impossible de réaliser un gain d'énergie mécanique.) Heureusement, il y a une façon de recomprimer le gaz *sans* faire autant de travail : nous pouvons refroidir le gaz (à volume constant) en établissant un contact thermique avec un réservoir froid. Ceci fait, la pression diminue et le travail nécessaire pour recomprimer le gaz est réduit. Pourtant, après la compression, le gaz serait moins chaud et à une pression moindre qu'avant la détente ; si nous réchauffons le gaz jusqu'à la température et la pression initiale, on peut répéter le processus.

Quel est le bilan de ce processus ? Un travail net a été fait, et le système a échangé de la chaleur avec l'environnement. L'environnement dans ce cas consiste en deux réservoirs de chaleur : l'un à une température froide qui reçoit de la chaleur du système, et l'autre à une température chaude qui cède de la chaleur au système. (Le cycle est dite *dithermique* car il y a échange de chaleur avec des réservoirs de deux températures.) Étant donné qu'un travail net a été fait, il est clair que la quantité de chaleur absorbée par le système du bain chaud est supérieure à celle cédée au bain froid.

On représente symboliquement le moteur thermique comme dans la Figure 3.

Remarque sur les signes : Selon la convention que nous avons adoptée jusqu'ici dans ce texte, Q représente la chaleur absorbée PAR le système, et W représente le travail fait SUR le système. Il serait incommode d'utiliser cette convention ici, car, par exemple, dans le cas du moteur thermique, W est négatif, et le Q associé au bain froid est négatif. Donc, pour cette section nous allons utiliser la notation \mathcal{W} et \mathcal{Q} pour travail et chaleur ; ces variables prendront une valeur toujours positive, au prix d'avoir toujours à indiquer si \mathcal{W} représente un travail fait PAR ou SUR le système, et si \mathcal{Q} représente une chaleur absorbée par le système ou par l'environnement.

L'*efficacité* d'un processus cyclique est définie comme le bénéfice divisé par le coût. Dans le cas du moteur thermique, le bénéfice est le travail fait par le système \mathcal{W} ; le coût est la chaleur cédée par le bain chaud \mathcal{Q}_c . (La chaleur dégagée au bain froid \mathcal{Q}_f ne peut être considérée comme un bénéfice, car c'est d'habitude une quantité d'énergie gaspillée, un déchet thermique

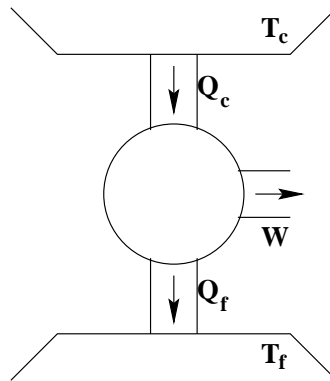


FIGURE 3 – Représentation symbolique d'un moteur thermique. (Notez bien que \mathbf{Q} et \mathbf{W} dans cette figure dénotent Q et W et non pas Q et W – voir «**Remarque sur les signes**» dans le texte.)

du moteur.) L'efficacité ϵ du moteur thermique est donc

$$\epsilon = \frac{\text{bénéfice}}{\text{coût}} = \frac{W}{Q_C} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} = 1 - \frac{Q_f}{Q_c}.$$

Plus petit est Q_f/Q_c , plus grande est l'efficacité. Donc si c'était possible d'avoir $Q_f = 0$, on aurait $\epsilon = 1$, la conversion à 100% de chaleur en travail. Malheureusement, comme illustré dans le prototype ci-haut et comme énoncé dans le deuxième principe plus bas, ceci n'est pas possible : il y a une limite supérieure à l'efficacité du moteur thermique qui ne dépend pas des détails du moteur (e.g. la substance utilisée) mais seulement des températures des réservoirs.

3.3 Cycle de Carnot

Carnot a étudié un processus cyclique qui est réversible et dithermique, qui consiste en les quatre étapes suivantes :

- A : Dilatation isotherme à température T_c ;
- B : Dilatation adiabatique ($T_c \rightarrow T_f$) ;
- C : Compression isotherme à température T_f ;
- D : Compression adiabatique ($T_f \rightarrow T_c$)

Deux remarques : 1. N'importe quelle substance peut parcourir un cycle de Carnot : gaz, liquide, solide, système en transition de phase, bloc de caoutchouc, *etc.* 2. Le cycle est d'un intérêt principalement théorique : les chercheurs ont déjà construit des moteurs thermiques basés sur le cycle de Carnot, mais ils ne sont pas tellement pratiques, car les étapes isothermes sont trop lentes.

Dans le cas d'un système hydrostatique, on peut tracer le cycle dans le plan PV . Par exemple, pour un gaz parfait, le cycle de Carnot est illustré dans la Figure 4. À l'étape A, le système absorbe une chaleur Q_c à la température T_c , et fait un travail \mathcal{W}_A ; à l'étape B, aucune chaleur n'est échangée et le système fait un travail \mathcal{W}_B ; à l'étape C, le système cède une chaleur Q_f à la température T_f et un travail \mathcal{W}_C est fait sur lui; et à l'étape D, aucune chaleur n'est échangée et un travail \mathcal{W}_D est fait sur le système. (On se rappelle que, selon notre convention, toutes ces quantités sont positives.) Le travail net du cycle est $\mathcal{W} = \mathcal{W}_A + \mathcal{W}_B - \mathcal{W}_C - \mathcal{W}_D$, et l'efficacité du cycle de Carnot est

$$\epsilon_C = \frac{\mathcal{W}}{Q_c} = \frac{\mathcal{W}_A + \mathcal{W}_B - \mathcal{W}_C - \mathcal{W}_D}{Q_c}.$$

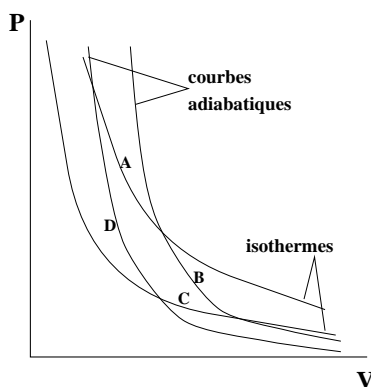


FIGURE 4 – Cycle de Carnot $ABCD$ pour un système PVT .

3.4 Réfrigérateur

Un processus réversible (tel que le cycle de Carnot) peut être parcouru en sens inverse. Un moteur thermique opéré de cette façon enlève de la chaleur d'un bain froid, et la dépose dans un bain chaud. Pour ce faire, un travail est fait sur le système et non pas sur l'environnement. Une application possible de ce processus est la réfrigération; dans ce cas, l'objectif est de maintenir une région (l'intérieur du réfrigérateur) plus froide que son environnement.

Une représentation symbolique du réfrigérateur est donnée dans la Figure 5. Analogue à l'efficacité, on définit le coefficient de performance du réfrigérateur :

$$CP = \frac{\text{bénéfice}}{\text{coût}} = \frac{Q_f}{\mathcal{W}} = \frac{Q_f}{Q_c - Q_f} = \frac{1}{(Q_c/Q_f) - 1}.$$

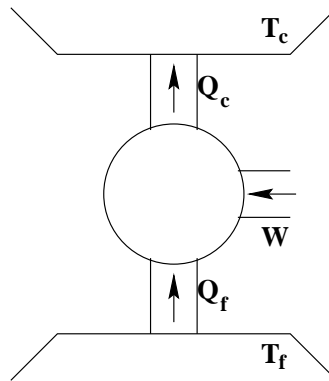


FIGURE 5 – Représentation symbolique d'un réfrigérateur. (Notez bien que \mathbf{Q} et \mathbf{W} dans cette figure dénotent Q et W et non pas Q et W – voir «**Remarque sur les signes**» dans le texte.)

3.5 Deuxième principe de la thermodynamique

Le deuxième principe n'est pas dérivé théoriquement : c'est le résultat de nombreuses observations. Il peut s'exprimer en plusieurs énoncés qui semblent complètement différents, mais qui sont équivalents. Nous allons étudier deux de ces énoncés :

Énoncé Kelvin-Planck (KP) : Il est impossible d'avoir un processus pour lequel le *seul* résultat est l'absorption de chaleur d'un réservoir et la conversion de cette chaleur en travail.

Selon cet énoncé, un moteur thermique parfait (sans dégagement de chaleur dans le bain froid) est impossible. (Un tel moteur aurait $\epsilon = 1$.)

Énoncé Clausius (C) : Il est impossible d'avoir un processus pour lequel le *seul* résultat est le transfert de chaleur d'un corps à un autre, ce dernier étant plus chaud que le premier.

Selon cet énoncé, le réfrigérateur parfait (travail égal à zéro ; $CP = \infty$) est impossible.

Pour démontrer l'équivalence de ces deux énoncés, nous pourrions démontrer que l'un implique l'autre et vice-versa. Alternativement, nous pourrions démontrer que la fausseté de l'un implique la fausseté de l'autre, et vice-versa. Comme chaque énoncé exprime une impossibilité, il est plus facile d'utiliser cette deuxième approche.

Montrons, donc, que la fausseté de C implique la fausseté de KP. Si C est faux, on peut construire un réfrigérateur parfait. Combinons ce dernier et un moteur thermique quelconque, tous les deux opérant entre les mêmes réservoirs. Ajustons la taille physique du moteur thermique de telle sorte que pendant un cycle de celui-ci, la quantité de chaleur dégagée

par le moteur vers le bain froid est égale à celle prise du bain froid. Les deux machines vues ensemble constituent donc un moteur thermique parfait, en contradiction avec l'énoncé KP.

La preuve que la fausseté de KP implique celle de C est similaire (voir Devoir). Donc, les deux énoncés sont équivalents. Parfois l'un est plus utile, parfois l'autre.

3.6 Implications du deuxième principe sur les moteurs thermiques

Voici quelques implications du deuxième principe (le premier avec preuve ; les autres preuves sont pour votre amusement) :

1. Tout moteur thermique réversible opérant entre deux réservoirs de température T_c et T_f a la même efficacité.

Preuve : Supposons qu'on a deux de ces moteurs (M_1 et M_2), d'efficacités ϵ_1 et $\epsilon_2 < \epsilon_1$, respectivement. Si nous opérons M_2 en sens inverse (il est, après tout, réversible!), il devient un réfrigérateur. Si nous ajustons les tailles des moteurs de telle sorte que la chaleur totale ajoutée au bain froid soit nulle, un peu d'algèbre montre que la combinaison des deux moteurs constitue un moteur parfait, en contradiction avec KP.

2. Aucun moteur thermique (réversible ou non) ne peut avoir une efficacité supérieure à celle d'un moteur thermique réversible.

3. Un moteur thermique avec ϵ inférieur à celui d'un moteur thermique réversible est nécessairement irréversible.

4. Tout réfrigérateur réversible opérant entre T_c et T_f a le même coefficient de performance.

5. Aucun réfrigérateur ne peut avoir un coefficient de performance supérieur à celui d'un réfrigérateur réversible.

6. Un réfrigérateur avec un coefficient de performance inférieur à celui d'un réfrigérateur réversible est nécessairement irréversible.

Le cycle de Carnot est réversible et opère entre deux réservoirs. Donc, l'efficacité de tout moteur thermique est égale à celle du cycle de Carnot ; on dénote cette efficacité ϵ_C . De la même façon, tout réfrigérateur réversible a le même coefficient de performance que le cycle de Carnot (parcouru en sens inverse) ; on écrit CP_C . (Notez bien que l'indice C dénote Carnot, non pas chaud!).

3.7 Température absolue

Mathématiquement, le fait que tout moteur thermique réversible entre les mêmes températures a la même efficacité implique que cette efficacité est fonction uniquement des

températures :

$$\frac{Q_c}{Q_f} = f(T_c, T_f),$$

f une certaine fonction (à déterminer) de T_c et T_f . Une fois qu'on détermine cette fonction, on connaît l'efficacité de n'importe quel moteur thermique réversible.

La fonction f a une propriété très importante, qu'on peut voir en considérant deux moteurs thermiques, l'un qui opère entre T_1 et $T_2 > T_1$ et l'autre opérant entre T_2 et $T_3 > T_2$ (voir la Figure 6).

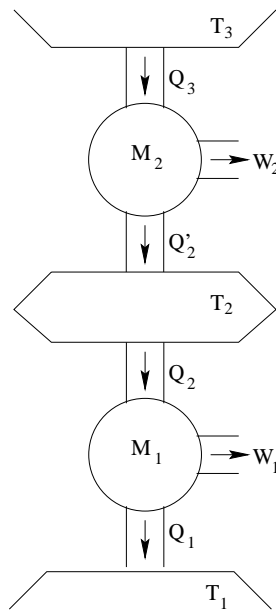


FIGURE 6 – Deux moteurs thermiques. (Notez bien que \mathbf{Q} et \mathbf{W} dans cette figure dénotent Q et W et non pas Q et W – voir «**Remarque sur les signes**» dans le texte.)

Soient Q_1 et Q_2 , les chaleurs échangées entre le premier moteur et les bains de températures T_1 et T_2 , respectivement, et Q'_2 et Q_3 celles échangées entre le deuxième moteur et les bains de températures T_2 et T_3 , respectivement. Par définition,

$$Q_2/Q_1 = f(T_2, T_1) \tag{16}$$

et

$$Q_3/Q'_2 = f(T_3, T_2). \tag{17}$$

On peut supposer sans perte de généralité que la taille des moteurs est choisie de telle sorte que $Q'_2 = Q_2$. Ceci étant, les deux moteurs vus ensemble constituent un moteur thermique opérant entre les bains de températures T_1 et T_3 , et encore par définition,

$$Q_3/Q_1 = f(T_3, T_1). \tag{18}$$

Si nous multiplions (16) et (17) et comparons avec (18), nous obtenons

$$f(T_3, T_2)f(T_2, T_1) = f(T_3, T_1). \quad (19)$$

Le membre de gauche dépend de T_2 , tandis que le membre de droite en est indépendant. Il faut donc que cette dépendance s'annule dans le produit des f à gauche. Ceci est vrai si

$$f(T_2, T_1) = \theta(T_2)/\theta(T_1), \quad (20)$$

où θ est une fonction à déterminer expérimentalement. (La démonstration que (20) est une condition *nécessaire* pour que (19) soit vraie est un exercice amusant.)

Il est important de discuter d'un point fondamental et subtil ici. Nul part dans cette discussion n'a-t-on spécifié l'échelle de température utilisée. On a désigné la température par la lettre conventionnelle, T , qui nous fait penser à la température Kelvin, mais en principe n'importe quelle échelle de température empirique aurait pu être utilisée. Imaginons donc qu'on a choisi une échelle de température empirique quelconque. On vient de démontrer que $Q_2/Q_1 = \theta(T_2)/\theta(T_1)$ pour n'importe quel moteur thermique réversible, où θ est une certaine fonction de la température mesurée sur l'échelle de température choisie. (La forme exacte de la fonction dépendrait, bien sûr, de l'échelle de température choisie.)

Or, étant donné une échelle de température, nous pouvons en construire une autre en prenant n'importe quelle fonction de cette température. (Précision : la fonction choisie doit être monotone.) Par exemple, on pourrait adopter comme échelle de température $T_{\text{bizarre}} = T_{\text{Kelvin}}^2$. La valeur numérique de la température d'un système donné serait différente selon les deux échelles, bien sûr, mais l'une est aussi acceptable que l'autre comme mesure du degré d'énergie thermique dans un système. Clairement, par exemple, si deux systèmes sont en équilibre thermique selon l'une des échelles, elles le sont aussi bien selon l'autre.

Cette liberté suggère l'adoption d'une échelle de température qui simplifie (20) : on peut utiliser la fonction $\theta(T)$ comme température. Autrement dit, *on adopte une échelle de température basée sur un moteur thermique réversible, selon laquelle le rapport des chaleurs est égal au rapport des températures*. Il est important de noter que cette échelle de température est universelle dans le sens qu'elle est indépendante des détails du moteur thermique utilisée (tant qu'il est réversible et ditherme).

Dans tout ce qui suit, nous allons adopter une telle échelle de température, et nous la dénoterons T .

La seule liberté dans la définition d'une telle échelle de température est une constante multiplicative, car la définition de température est basée sur le rapport de deux températures. Pour éliminer cette liberté, on choisit un système de référence dont la température est bien déterminée, et on lui assigne arbitrairement une valeur numérique de température, T_{ref} , disons. Pour déterminer la température d'un autre système dans un état quelconque, on opère un moteur thermique réversible entre ce système et le système de référence. On définit la

température T de ce système selon : $T = (Q/Q_{\text{ref}})T_{\text{ref}}$. Cette échelle de température en est une dite *absolue* ou *thermodynamique*. La seule liberté dans cette échelle de température est la valeur choisie T_{ref} .

Si nous choisissons l'eau à son point triple (voir la Section 4.4.4) comme système de référence, et que nous lui assignons une température 273.16, l'échelle de température construite est celle de Kelvin.

Si nous voulons déterminer, par exemple, la température de l'eau bouillante à $P = 1$ atm, nous opérons un moteur thermique réversible entre l'eau au point triple et l'eau au point d'ébullition à pression 1 atm. Nous constatons que le rapport des chaleurs est de 1.36605 ; la température de l'eau bouillante est donc 373.15 K. (Le choix 273.16 paraît étrange, mais il donne un intervalle de précisément 100 degrés entre les températures d'ébullition et de congélation de l'eau, toutes les deux à $P=1$ atm.)

Comme nous l'avons déjà mentionné, la température à gaz parfait (qui a été conçue indépendamment de la notion de température absolue) s'avère être une échelle absolue de température. (La preuve de ceci est un exercice intéressant et recommandé.) La constante des gaz parfaits est choisie de telle sorte que cette échelle de température est celle de Kelvin.

On termine avec un commentaire sur l'efficacité. Comme $\epsilon_C = 1 - T_f/T_c$ est le maximum que nous pouvons espérer atteindre, il y a clairement deux façons d'augmenter ce maximum : on peut augmenter T_c ou diminuer T_f . Dans le premier cas, des limitations pratiques se présentent : les matériaux utilisés ne peuvent subir des températures arbitrairement élevées, et les pertes de chaleur (et donc d'efficacité) augmentent avec T_c . Dans le deuxième cas, T_f est essentiellement bornée par la température extérieure. Si on essaie de créer un bain plus froid que la température ambiante (en opérant, par exemple, un réfrigérateur), ainsi rendant plus efficace le moteur, on peut montrer que le travail utilisé pour faire fonctionner le réfrigérateur est au moins égal au gain de travail produit par le moteur : on ne peut éviter le deuxième principe !

3.8 Processus cyclique quelconque

La deuxième implication du deuxième principe nous amène à une généralisation importante du cycle dithermique à n'importe quel cycle réversible. L'inégalité $\epsilon < \epsilon_C$ s'écrit aussi

$$\frac{Q_f}{Q_c} \geq \frac{Q_{fC}}{Q_{cC}} = \frac{T_f}{T_c},$$

où Q_f, Q_c sont les chaleurs d'un moteur quelconque et Q_{fC}, Q_{cC} sont celles du cycle de Carnot. Alternativement, on peut écrire

$$\frac{Q_f}{T_f} \geq \frac{Q_c}{T_c},$$

ou encore

$$\frac{(-Q_f)}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0. \quad (21)$$

Cette relation est une inégalité ou égalité selon que le cycle est irréversible ou réversible, respectivement. (Ce sera le cas pour toute relation de ce type par la suite.) Or, Q_f représente la chaleur *cédée* par le système au bain froid ; le changement d'énergie du système dû à cette chaleur est $-Q_f$. Donc, (21) est une inégalité sur la somme des rapports (chaleur absorbée par le système)/(température du réservoir impliqué).

À ce point, il est très commode de retourner à la notation «pré-moteur-thermique», utilisant Q pour une chaleur absorbée *par* le système. Si le système dégage de la chaleur, Q est négative. (On se rappelle que la notation Q était adoptée de façon à avoir Q toujours positive ; le prix qu'on payait était que Q dénotait une chaleur absorbée ou cédée par le système, selon le contexte.) Donc, par exemple, un moteur thermique absorbe une chaleur $Q_c > 0$ du bain chaud et absorbe une chaleur $Q_f < 0$ du bain froid : l'absorption d'une chaleur négative équivaut au dégagement d'une chaleur positive.

La relation (21) s'écrit, donc,

$$\frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} \leq 0. \quad (22)$$

Nous pouvons généraliser cette inégalité au cas d'un processus cyclique ayant plusieurs bains de différentes températures ; considérons, pour fixer les idées, un gaz suivant le cycle réversible indiqué dans la Figure 7.

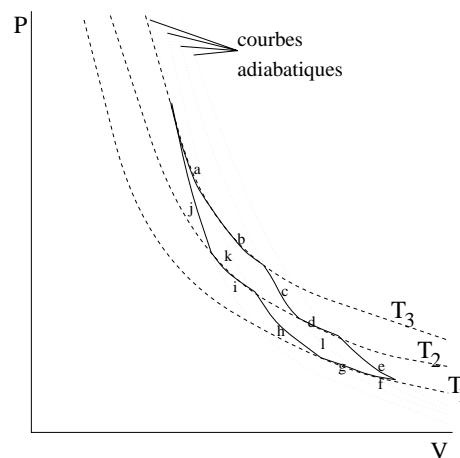


FIGURE 7 – Processus «tri-therme».

Le processus consiste en une série de dilatations isothermes et adiabatiques suivie d'une série de compressions isothermes et adiabatiques. Pendant la dilatation ab , le gaz absorbe une chaleur $Q_a^r + Q_b^r$ du bain à température $T_3 \equiv T_a = T_b$ (l'indice r dénotant «réversible»),

pendant la dilatation d , il absorbe une chaleur Q_d^r du bain à température $T_2 \equiv T_d$, et similairement pour les compressions fg et i . Or, l'échange de chaleurs et la production de travaux du cycle sera égal à la somme de ces mêmes grandeurs pour 3 cycles de Carnot : $akij$, $bclghk$ et $defl$. Une analyse de ces trois cycles donne les égalités (pour des processus réversibles) suivantes :

$$\frac{Q_a^r}{T_a} + \frac{Q_i^r}{T_i} = 0, \quad \frac{Q_b^r}{T_b} + \frac{Q_g^r}{T_g} = 0, \quad \frac{Q_d^r}{T_d} + \frac{Q_f^r}{T_f} = 0.$$

La somme de ces trois donne la suivante, pour le processus tri-therme :

$$\sum_{\alpha=a}^j \frac{Q_\alpha^r}{T_\alpha} = 0.$$

(On note que pour les segments adiabatiques, les chaleurs sont nulles.) Pour un processus irréversible, on aurait

$$\sum_{\alpha=a}^j \frac{Q_\alpha^i}{T_\alpha} < 0.$$

Ces relations se généralisent à n'importe quel processus arbitrairement complexe qui consiste en une série d'étapes isothermes/adiabatiques, en regardant ce processus comme une combinaison de cycles de Carnot. Mais un processus réversible *quelconque* peut être approximé par une série d'étapes isothermes et adiabatiques (voir la Figure 8), à une précision arbitrairement grande. Dans ce cas les chaleurs échangées sont infinitésimales et les températures d'un segment isotherme au prochain sont infinitésimalement près l'une à l'autre; par conséquent, la somme devient une intégrale de ligne le long d'une courbe fermée dans le plan PV , et on écrit

$$\oint \frac{\delta Q^r}{T} = 0 \quad \text{ou} \quad \oint \frac{\delta Q^i}{T} < 0. \quad (23)$$

Ceci est l'inégalité de Clausius (aussi appelé le théorème de Clausius).

3.9 Entropie

Le résultat (23) nous amène à la construction d'une autre variable d'état, l'entropie. Considérons un processus cyclique et réversible, et choisissons deux points quelconques A et B sur la boucle dans le plan PV (voir la Figure 9). On peut diviser l'intégrale de ligne autour de la boucle en deux parties : une intégrale de ligne de A à B et une deuxième de B à A, les deux étant prises dans le même sens que celle de la boucle (sens horaire, disons). Alternativement, la deuxième intégrale est la négative de celle de A à B sur le même segment de boucle. Par conséquent, on peut écrire (pour un processus réversible)

$$\oint \frac{\delta Q^r}{T} = \int_1 \frac{\delta Q^r}{T} - \int_2 \frac{\delta Q^r}{T} = 0,$$

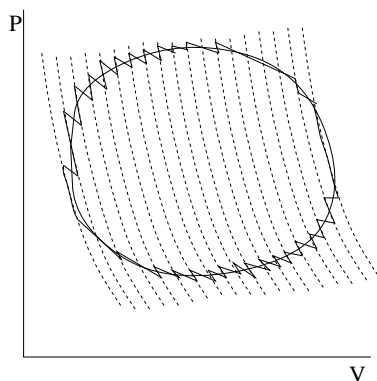


FIGURE 8 – Processus réversible quelconque (courbe lisse), approximé par une combinaison de cycles de Carnot.

ou, alternativement,

$$\int_1 \frac{\delta Q^r}{T} = \int_2 \frac{\delta Q^r}{T}, \quad (24)$$

où les indices 1 et 2 indiquent les branches indiquées dans la Figure 9, allant de $A \rightarrow B$.

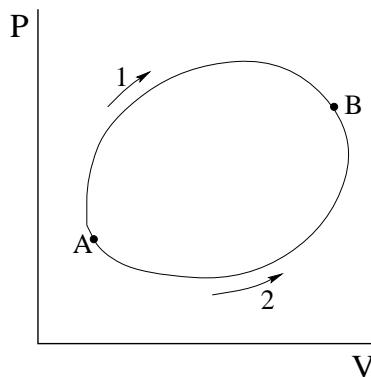


FIGURE 9 – Processus cyclique dans le plan PV .

On voit que l'intégrale est indépendante du chemin entre les deux points. Ceci a une implication très profonde, car on peut construire une fonction d'état à partir de cette intégrale. En effet, l'intégrale est fonction uniquement des points initial et final et non pas du chemin. Nous pouvons choisir un point initial standard, O disons, et considérer l'intégrale suivante comme fonction du point final, A :

$$S(A) = \int_0^A \frac{\delta Q^r}{T}.$$

Ainsi, l'intégrale (24) est égale à $S(B) - S(A)$:

$$\int_A^B \frac{\delta Q^r}{T} = S(B) - S(A). \quad (25)$$

Pour voir cela, on note que

$$S(B) - S(A) = \int_0^B \frac{\delta Q^r}{T} - \int_0^A \frac{\delta Q^r}{T} = \int_A^B \frac{\delta Q^r}{T},$$

car la différence des intégrales $O \rightarrow B$ et $O \rightarrow A$ est une intégrale $A \rightarrow B$ passant par O .

Cette fonction $S(A)$ est une variable d'état, nommée *l'entropie*. La définition dépend du choix de l'état standard O , mais on peut montrer qu'un changement du point initial ne change l'entropie que par une constante additive. Jusqu'ici² S n'est définie qu'à une constante près (tout comme l'énergie interne); c'est le changement d'entropie dans un processus donné qui est important et non pas sa valeur absolue.

Nous pouvons identifier le changement d'entropie associé à une transformation réversible infinitésimale :

$$dS = \delta Q^r / T. \quad (26)$$

Supposons que nous considérons un processus cyclique irréversible, où le système parcourt une partie du cycle ($A \rightarrow B$, disons) de façon irréversible et le reste $B \rightarrow A$ de façon réversible. Alors, on peut dire (comme le cycle est irréversible)

$$\int_A^B \frac{\delta Q^i}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q^r}{T} < 0,$$

ou

$$\int_A^B \frac{\delta Q^i}{T} < S(B) - S(A). \quad (27)$$

La valeur de l'intégrale le long d'un processus irréversible est inférieure au changement d'entropie du système.

Supposons que notre système est isolé, et qu'il subit un processus réversible $A \rightarrow B$. Selon (25), le processus étant adiabatique, on a

$$\Delta S = S(B) - S(A) = 0.$$

Un processus réversible et adiabatique est dit *isentropique*.

Si le système subit un processus irréversible et adiabatique entre deux points A et B , selon l'inégalité (27),

$$\Delta S = S(B) - S(A) > \int_A^B \frac{\delta Q^i}{T} = 0.$$

Ce résultat et le précédent sont très importants : dans une transformation adiabatique quelconque, l'entropie du système reste invariant si le processus est réversible; s'il est irréversible

2. Le troisième principe concerne la valeur absolue de l'entropie, et en particulier son comportement lorsque $T \rightarrow 0$.

l'entropie augmente. Notez que dans un processus quelconque (adiabatique ou non) le système plus environnement (l'univers) peut être vu comme un grand système isolé; on conclut donc que l'entropie de l'univers augmente ou demeure invariant.

On peut en dire plus : un processus réversible est une idéalisation qui n'existe pas dans la nature; donc, l'entropie de l'univers augmente au cours de tout processus réel. Donc la notion d'irréversibilité, qui est vraiment au coeur du deuxième principe, est incarnée dans l'entropie, et plus précisément dans le *principe d'augmentation d'entropie* : l'entropie de l'univers (ou de tout système isolé) augmente lors de tout processus irréversible. Ceci implique, clairement, qu'un système isolé qui subit un processus qui produit de l'entropie ne peut jamais retourner à son état initial (sans couplage thermique à un autre système).

Lorsqu'un système isolé a atteint un état à partir duquel tout changement mathématiquement possible (c'est-à-dire, qui conserve l'énergie, la quantité de matière, et toute autre quantité conservée) résulte en une diminution d'entropie, aucun changement n'est possible et le système est nécessairement dans un état d'équilibre (équilibre stable, pour être précis). Autrement dit, un état d'équilibre en est un pour lequel l'entropie est maximale, étant donné les contraintes imposées par conservation d'énergie, *etc.* Cette conclusion est nommée le *principe de maximisation d'entropie*.

3.10 Exemples de calcul du changement d'entropie.

Il est clair que l'entropie est une quantité très importante; voici quelques exemples de calculs de son changement. Un cas trivial est une dilatation (ou n'importe quel processus) qui est à la fois réversible and adiabatique : comme mentionné plus haut, de tels processus sont isentropiques : l'entropie ne change pas.

3.10.1 Système qui s'échauffe de manière réversible.

(Voir Devoir.)

3.10.2 Système qui s'échauffe de manière irréversible.

(Voir Devoir.)

3.10.3 Dilatation réversible isotherme, gaz parfait.

Supposons que nous avons n moles d'un gaz parfait, initialement à une température T_0 et un volume V_0 . On met le système en contact thermique avec un réservoir à température T_0 . On dilate le gaz de façon réversible. Pendant le processus, le système doit absorber de la

chaleur pour rester à la même température ; sinon, il refroidirait. Comme la température est constante, le changement d'entropie est

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q^r}{T_0} = \frac{Q^r}{T_0},$$

où Q^r est la chaleur totale absorbée par le système. Pour le calculer, on se sert du premier principe, $\delta Q^r = dU + PdV$. Ici, le processus est isotherme et le système est un gaz parfait ; donc, $dU = 0$, et

$$Q^r = \int_{V_0}^{V_1} P(V)dV = nRT_0 \int_{V_0}^{V_1} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_1}{V_0},$$

et

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_1}{V_0}.$$

Notez que le processus est *réversible* ; l'entropie du réservoir change par $-\Delta S$ et l'entropie de l'univers ne change pas.

3.10.4 Dilatation irréversible isotherme, gaz parfait.

Imaginez que la dilatation précédente se passe rapidement, et donc, irréversiblement. Comment calcule-t-on le changement d'entropie ? À première vue, ce n'est pas possible, car pour un processus irréversible on a $dS > \delta Q^i/T$ – une *inégalité* qui ne nous permet pas de calculer ΔS !

L'astuce qu'on peut utiliser est de noter que l'entropie est fonction de l'état du système, et par conséquent, le changement d'entropie entre deux états ne dépend pas du chemin pris. En particulier, même si le système subit un processus irréversible, si nous pouvons concevoir un processus réversible entre les mêmes états, nous pouvons calculer le changement d'entropie à partir de $dS = \delta Q^r/T$ pour ce processus réversible.

Dans le cas présent, les états initial et final sont identiques à ceux de l'exemple précédent, et le changement d'entropie du système est le même : $\Delta S = nR \ln(V_1/V_0)$.

Notez que l'entropie de l'univers dans ce processus augmente – comme il faut pour un processus irréversible ! Pour voir cela, on doit examiner le changement d'entropie du réservoir. Le réservoir perd une chaleur égale au travail fait PAR le système pendant la dilatation. Mais dans une dilatation rapide, le système fait moins de travail que dans une dilatation réversible, car la pression du gaz sur le piston pendant la dilatation est inférieure à la pression réversible. Ceci étant le cas, la chaleur que le système doit absorber est inférieure à celle absorbée dans le processus réversible, et le réservoir perd moins de chaleur. Par conséquent, l'entropie du réservoir diminue moins que dans le cas réversible, et le changement de l'entropie totale est plus grande que celui réversible, c'est-à-dire, plus grande que zéro. Autrement dit, l'entropie de l'univers augmente.

3.11 Mesure du changement d'entropie

À partir de la définition de l'entropie, ainsi que des exemples dans la section précédente, il est clair que le changement d'entropie est fortement relié à un flux de chaleur. Pas surprenant, donc, que si on connaît la capacité calorifique d'un système, on peut calculer facilement le changement d'entropie.

Par exemple, dans un processus réversible à pression constante, on a que $\delta Q^r = C_P dT$; donc,

$$dS = \frac{C_P dT}{T},$$

et

$$\Delta S = S(P, T_2) - S(P, T_1) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P(P, T) dT}{T}.$$

Si C_P est indépendante de la température,

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_2}{T_1}.$$

Similairement, dans un processus à volume constant,

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V(V, T) dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1},$$

la dernière expression étant valide si C_V est indépendante de la température.

3.12 Implications du premier et deuxième principes

3.12.1 Identité thermodynamique.

Selon le premier principe, pour un processus quelconque,

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

Si le processus est réversible, le seul travail qui se fait est configurationnel, et $\delta W = -PdV$; aussi pour un processus réversible $\delta Q = TdS$. On a donc

$$\boxed{dU = TdS - PdV.} \quad (28)$$

Cette relation est très importante, et est connu sous le nom d'*identité thermodynamique*.

Même si nous sommes arrivés à (28) en considérant un processus réversible, comme c'est une relation entre des variables d'état, cette relation (comme la précédente) est valide pour n'importe quel processus. Par contre, l'identification de δQ avec TdS et δW avec $-PdV$ n'est valide que pour un processus réversible. En effet, on peut montrer que pour un processus *irréversible*, $\delta W > -PdV$ et $\delta Q < TdS$.

3.12.2 Zen et l'art des dérivées partielles.

Pour un système PVT , on a jusqu'ici les variables suivantes : P et V , S et T , U , $H = U + PV$. (P et V sont mis ensemble, de même pour S et T , car leur produit est une énergie ; les deux autres variables sont des énergies.) Bientôt, on va considérer deux autres variables de type énergie : $F = U - TS$ (l'énergie libre de Helmholtz) et $G = H - TS$ (l'énergie libre de Gibbs). Cela donne au total 8 variables d'état.

On a déjà noté que 2 des 3 variables P, V, T déterminent l'état du système, et donc la valeur de toutes les autres variables d'état. Si, par exemple, on choisit P et V comme variables indépendantes, on peut écrire $T = T(P, V)$, $U = U(P, V)$, $S = S(P, V)$, et ainsi de suite.

On pourrait choisir n'importe quelles des variables comme variables indépendantes. Par exemple, on pourrait résoudre $U = U(P, V)$ pour $P(U, V)$, et substituer cette expression dans toutes les autres variables d'état ; ainsi, $T(P, V)$, par exemple, deviendrait une fonction de U et V : $T(U, V) = T(P(U, V), V)$.

Ceci donne un choix énorme de descriptions du même système, selon le choix des variables indépendantes.

On a déjà parlé des fonctions de réponse, qui donnent le changement d'une variable induit par un changement d'une deuxième, gardant une troisième constante (par exemple, $\beta = V^{-1}(\partial V / \partial T)_P$). Nous avons en principe un nombre énorme de telles fonctions de réponse : $(\partial x / \partial y)_z$, où x, y, z sont choisis parmi les 8 variables d'état. Chacune de ces fonctions de réponse a une signification physique distincte (bien qu'un bon nombre d'entre elles seraient un peu obscures!). On a donc à travailler avec un très grand nombre de dérivées partielles, et avec de nombreuses relations entre elles.

Heureusement, il y a une très grande simplification. Il n'y a que TROIS de ces dérivées partielles qui sont indépendantes. Si nous connaissons l'équation d'état, nous en avons deux (β et κ , disons) ; une fois qu'on détermine une troisième expérimentalement (C_P est probablement le choix le plus courant car elle est facile à mesurer), toutes les autres fonctions de réponse – et, par conséquent, le comportement du système dans n'importe quelle situation – sont déterminées.

On pourrait passer des mois à étudier toutes les relations possibles, mais nous ne verrons que quelques-unes des plus importantes. Voici quelques exemples.

3.12.3 Relations de Maxwell.

Une classe d'identités qu'on peut dériver sont les *relations de Maxwell*. Le point de départ est l'identité thermodynamique. $dU = TdS - PdV$. Si nous écrivons $U = U(S, V)$, la variation de U induite par des changements de S et de V est

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV.$$

Comparant ces deux expressions, nous identifions

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{et} \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \quad (29)$$

(C'est déjà intéressant, n'est-ce pas?!) Or, une identité mathématique nous dit que la dérivée seconde d'une fonction de plusieurs variables par rapport à deux de ces variables est indépendante de l'ordre des dérivées :

$$\frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f(x, y)}{\partial y \partial x}. \quad (30)$$

Si nous prenons la dérivée de la première relation de (29) par rapport à V et celle de la deuxième par rapport à S , et utilisons (30), nous obtenons

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

Cette relation (l'une des relations de Maxwell) est utile : la dérivée partielle à gauche est à S constante ; cela s'applique donc à des processus adiabatiques et réversibles. À la droite, on a le rapport du changement de P par rapport à celui de S , à V constant. Pour un processus réversible, le changement de S est $\vec{d}Q/T$, et si en plus le volume est constant, $\vec{d}Q = dU$. Donc, $(\partial P/\partial S)_V = T(\partial P/\partial U)_V$, et on obtient

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

une relation qui peut être vérifiée sans difficulté pour un gaz parfait.

3.12.4 Différence des capacités calorifiques.

Une autre application de l'identité thermodynamique s'obtient en isolant dS :

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV. \quad (31)$$

Nous pouvons écrire U en fonction de T et de V , auquel cas

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV.$$

Substituant dans (31), nous obtenons

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV. \quad (32)$$

D'autre part, si nous écrivons S en fonction de T et de V ,

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

Comparant ces deux expressions, nous identifions

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right].$$

Encore, nous pouvons utiliser (30) sur les dérivées mixtes de S par rapport à T et V ; un peu d'algèbre donne

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

La dérivée à droite ne contient que P , V , et T , et s'écrit en terme de β et κ ; on obtient finalement

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = \frac{T\beta}{\kappa}.} \quad (33)$$

Nous pouvons donc *calculer* $(\partial U/\partial V)_T$ à partir de l'équation d'état (ce que nous n'étions pas capable de faire plus haut – voir (9)). Pour le gaz parfait, par exemple, on montre avec un peu d'algèbre que cette dérivée partielle est nulle, un résultat que nous avons tiré de l'expérience de Joule auparavant.

Dans le cas peu probable que ce résultat ne soit pas déjà suffisant pour vous convaincre de l'utilité de (33), nous pouvons aller plus loin : nous pouvons calculer la différence des capacités calorifiques pour une substance quelconque. En fait, il s'agit simplement de mettre (33) dans (9); on obtient

$$C_P - C_V = \frac{T\beta^2 V}{\kappa}. \quad (34)$$

On peut calculer β et κ à partir de l'équation d'état, et donc aucune mesure thermique n'est nécessaire pour déterminer la différence des capacités calorifiques. Notez bien que le membre de droite de 34 est positive, et donc $C_P > C_V$ pour toute substance (un résultat qu'on a justifié qualitativement dans la Section 2.3).

Pour un gaz parfait, par exemple, on obtient $C_P - C_V = nR$, un résultat qu'on a déjà obtenu, mais seulement en prenant pour acquis que U est fonction uniquement de la température dans le cas d'un gaz parfait.

3.12.5 Equations TdS .

Nous pouvons substituer (33) dans (32), ce qui donne

$$\boxed{TdS = C_V dT + \frac{T\beta}{\kappa} dV,} \quad (35)$$

où on a aussi utilisé $(\partial U/\partial T)_V = C_V$. (35) est l'une des *équations TdS*. (Il y en a d'autres, dépendant du choix des variables indépendantes). Ces équations sont utiles car nous pouvons calculer la chaleur absorbée par le système dans un processus réversible.

Nous pouvons aussi calculer le changement d'entropie dans un processus quelconque, si nous pouvons décrire le processus en terme de T et V . Dans un processus allant de (T_1, V_1) à (T_2, V_2) ,

$$\Delta S = \int_{T_1, V_1}^{T_2, V_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{T_1, V_1}^{T_2, V_2} \frac{\beta}{\kappa} dV.$$

Notez bien que, pour une substance quelconque, C_V , β et κ dépendent de T et de V . Donc, chacune de ces intégrales pourrait dépendre du chemin pris. Mais ΔS , étant le changement d'une variable d'état, ne dépend pas du chemin. Donc, même si le système suit un chemin arbitrairement complexe entre les points initial et final, nous pouvons choisir un chemin qui nous convient afin de calculer les intégrales (par exemple, il pourrait être utile de choisir un changement de température à volume constant suivi d'un changement de volume à température constante).

Pour un gaz parfait, supposant que C_V est une constante (ce qui est exact pour un gaz monatomique et, d'habitude, une excellente approximation pour un gaz polyatomique pour un grand intervalle de températures), on a que $\beta/\kappa = P/T = nR/V$, et on trouve

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Nous pouvons aussi écrire

$$S(V, T) = S_0 + C_V \ln T + nR \ln V,$$

où S_0 est une constante arbitraire (car jusqu'à présent le zéro d'entropie est arbitraire).

3.13 Exemple : Propriétés du gaz van der Waals

On a utilisé le gaz parfait comme système tellement souvent qu'il vaut la peine d'étudier un autre système pour ne pas avoir l'impression que la thermodynamique est une étude des gaz parfaits! Dans la Nature, la plupart des gaz «normaux» sous des conditions «normales» se comportent, à une bonne approximation, comme un gaz parfait. Mais (comme on l'a déjà remarqué) tout gaz réel n'est pas parfait : contrairement aux gaz parfaits, dans un gaz réel les particules ont un volume fini et il existe des interactions entre les particules.

Un modèle semi-empirique qui essaie de tenir compte de ces "imperfections" est celui de van der Waals. On va l'étudier pour pratiquer les calculs de thermodynamique, et aussi pour comparer les propriétés des gaz réels avec ceux du gaz parfait. Plus tard dans le cours (voir la Section 4.5), le fluide van der Waals sera discuté dans le contexte des transitions de phase.

Le gaz van der Waals (vdW) est décrit par une équation d'état qui est une modification de celle du gaz parfait :

$$Pv = RT \quad \rightarrow \quad \left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT. \quad (36)$$

Il y a deux paramètres, a et b , qui dépendent du gaz sous considération et qui tiennent compte, respectivement, de l'attraction faible à longue distance entre les particules et du volume fini des particules. Pour tout gaz réel, $a, b > 0$.

Le modèle est dite semi-empirique car on peut justifier heuristiquement la présence de ces paramètres, mais on ne calcule pas les valeurs de a et de b à partir d'un modèle microscopique : on les détermine en comparant la mesure de deux propriétés du gaz en question avec les prédictions du modèle vdW.

À titre d'exemple, pour le CO_2 , on trouve $a = 366 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{m}^3/\text{kilomole}^2$ et $b = 0.0429 \text{ m}^3/\text{kilomole}$.

On peut se demander si ces valeurs représentent bien une petite correction vis-à-vis le gaz parfait, sous conditions standard (TPS) (malheureusement, il n'y a pas un seul standard – différents organisations ont adopté différents standards – mais pour nos besoins on peut dire pression 1 atm et température 273 K). Pour déterminer cela il faut comparer la correction par rapport au terme original dans l'équation d'état. Par exemple, on compare a/v^2 à P :³

$$\frac{a/v^2}{P} = \frac{366 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{m}^3/\text{kilomole}^2}{(10^5 \text{ N/m}^2)(0.0224 \text{ m}^3/\text{mole})} = 0.007.$$

Pour b , on compare b à v :

$$\frac{b}{v} = \frac{0.0429 \text{ m}^3/\text{kilomole}}{0.0224 \text{ m}^3/\text{mole}} = 0.002.$$

Comme tous les deux sont $\ll 1$, les corrections sont bel et bien petites et le comportement du gaz vdW devrait ressembler à celui du gaz parfait.

Calculons d'abord les coefficients β et γ , qui se calculent directement de l'équation d'état. On a que

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P.$$

Nous ne pouvons pas isoler $v(P, T)$ de (36), mais nous pouvons relier $(dv)_P$ et $(dT)_P$ en

3. Dans ce calcul on fait quelque-chose de douteuse : on utilise le gaz parfait pour calculer le volume par mole d'un gaz à TPS. Ne devrait-on pas utiliser l'équation d'état du gaz vdW ? En principe, oui, mais on justifie *a posteriori* l'utilisation de $v_{\text{gaz parfait}}$ car les corrections sont petites !

prenant la différentielle de (36) avec P constant. Ceci donne

$$\begin{aligned} d\left(P + \frac{a}{v^2}\right) \cdot (v - b) + \left(P + \frac{a}{v^2}\right) \cdot d(v - b) &= R dT \\ -\frac{2a}{v^3} dv \cdot (v - b) + \underbrace{\left(P + \frac{a}{v^2}\right) dv}_{\frac{RT}{(V - b)}} &= R dT \end{aligned}$$

Le rapport dv/dT donne la dérivée partielle désirée, et un peu d'algèbre donne

$$\beta = \frac{Rv^2(v - b)}{RTv^3 - 2a(v - b)^2}. \quad (37)$$

Similairement, on trouve

$$\kappa = \frac{v^2(v - b)^2}{RTv^3 - 2a(v - b)^2}. \quad (38)$$

Dans les deux cas, on récupère le résultat du gaz parfait dans la limite $a, b \rightarrow 0$.

On peut maintenant calculer $(\partial U/\partial V)_T$, utilisant (33) :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{T\beta}{\kappa} - P = \dots = \boxed{\frac{a}{v^2}} \quad (> 0).$$

Quelle est l'implication de ceci pour l'expérience de Joule ? On se rappelle que cette expérience s'agit d'une détente libre. Pour un gaz parfait (et pour un gaz réel, à la précision des expériences de Joule), la température ne change pas. En général, on peut considérer $U = U(V, T)$ et

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT = 0,$$

car aucun travail ni chaleur n'est impliqué dans l'expérience. Chacune des dérivées partielles est positive (le premier vient d'être calculée ; le deuxième est la capacité calorifique qui est toujours positif), $dV > 0$ et donc $dT < 0$. Ceci a du sens : lors de la détente les particules allant vers le volume qui était vide subissent une force attractive vers les autres particules, ce qui les ralentit.

On peut calculer dT :

$$dT = -\frac{(\partial U/\partial V)_T}{(\partial U/\partial T)_V} dV = -\frac{a/v^2}{nc_V} ndv = -\frac{a}{c_V} \frac{dv}{v^2},$$

où c_V est la chaleur spécifique molaire. Si celle-ci ne change pas durant la détente, nous pouvons intégrer afin de déterminer

$$\Delta T = \frac{a}{c_V} \left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_1} \right) \quad (< 0).$$

Nous pouvons aussi calculer $c_P - c_V$ pour le gaz vdW, utilisant (34), qui est :

$$c_P - c_V = \frac{T\beta^2 v}{\kappa}.$$

Un peu d'algèbre utilisant (37,38) donne

$$c_P - c_V = R \frac{1}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{RTv^3}} \simeq R \left(1 + \frac{2aP}{R^2 T^2} \right).$$

À TPS, on obtient $c_P - c_V \simeq 1.01R$, à approx. 1% du résultat pour le gaz parfait.

Finalement, nous pouvons calculer l'entropie du gaz vdW, utilisant l'équation TdS (35) :

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\beta}{\kappa} dV = \frac{C_V}{T} dT + \frac{nR}{v-b} dV.$$

Si C_V est constante,

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{v_2 - b}{v_1 - b},$$

ou alternativement, pour $s = S/n$,

$$s(v, T) = s_0 + c_V \ln T + R \ln(v - b).$$

3.14 Exercices

1. **QC** Lors d'une compression adiabatique et réversible d'un gaz parfait monatomique, **est-ce que** chacune des grandeurs suivantes augmente, diminue, ou reste invariante ?
 - (a) la température;
 - (b) l'entropie;
 - (c) l'énergie interne. (Sec. 3.10)
2. **QC** Lors d'une compression isotherme et réversible d'un gaz parfait monatomique, **est-ce que** chacune des grandeurs suivantes augmente, diminue, ou reste invariante ?
 - (a) la température;
 - (b) l'entropie;
 - (c) l'énergie interne. (Sec. 3.10)
3. **QC** Un fluide dans un récipient adiabatique subit deux processus : $1 = 1_A + 1_B$ et $2 = 2_A + 2_B$ (voir figure).
 - 1_A : Détente adiabatique réversible ($a \rightarrow c$)
 - 1_B : Détente adiabatique libre ($c \rightarrow b$)

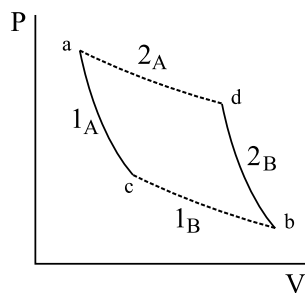


FIGURE 10 – Comparaison de deux processus dans le plan PV (Exercice 3). Les lignes pointillées représentent des processus irréversibles pendant lesquels la pression du système n'est pas uniforme.

2_A : Détente adiabatique libre ($a \rightarrow d$)

2_B : Détente adiabatique réversible ($d \rightarrow b$)

Comment les deux travaux faits *sur* le système $W_1 = W_{1A} + W_{1B}$ et $W_2 = W_{2A} + W_{2B}$ se comparent-ils? (Sec. 3.1 ?)

4. Un gaz parfait monatomique (dont $C_V = 3nR/2$) dans un récipient muni d'un piston subit un processus cyclique quasi-statique de 4 étapes :
 - A. augmentation de pression $P_1 \rightarrow P_2$ à volume constant V_1 ;
 - B. augmentation de volume $V_1 \rightarrow V_2$ à pression constante P_2 ;
 - C. réduction de pression $P_2 \rightarrow P_1$ à volume constant V_2 ;
 - D. réduction de volume $V_2 \rightarrow V_1$ à pression constante P_1 .
 - (a) Pour chacune des 4 étapes, **évaluez** : (i) le travail fait sur le gaz ; (ii) la chaleur ajoutée au gaz ; (iii) le changement d'énergie du gaz. (Exprimez vos réponses en terme de $P_{1,2}$, $V_{1,2}$.)
 - (b) **Trouvez** le travail net fait sur le gaz, la chaleur totale ajoutée au gaz (ne tenez pas compte des étapes où le gaz dégage de la chaleur, car cette chaleur est un déchet!), et le changement net de l'énergie interne du gaz. **Quelle** pourrait être l'utilité d'un tel processus? (Sec. 3.2)

5. **QC** Un contenant d'eau est en équilibre avec son environnement, à une température T . Un mécanisme mécanique (tel qu'un système de palettes) fait un travail W sur l'eau. Par la suite, un état d'équilibre entre l'eau et son environnement est atteint, à une température infiniment près de T . **Trouvez** :
 - (a) le changement d'énergie interne de l'eau ;
 - (b) le changement d'énergie interne de l'eau + son environnement ;
 - (c) le changement d'entropie de l'eau ;

- (d) le changement d'entropie de l'eau + son environnement.
(Négligez tout effet qui n'a pas été mentionné, tel que l'évaporation de l'eau.)
(Sec. 3.10)
6. (a) Un système, initialement à une température T_0 , est mis en contact avec un bain thermique de température $T_1 \neq T_0$. Éventuellement, le système est en équilibre thermique avec l'environnement, tous les deux à la température T_1 . **Est-ce que** ce processus est réversible? **Expliquez**.
- (b) **Donnez** un exemple de processus réversible qui effectue un changement de température d'un système, sans faire de travail. (Sec. 3.1)
7. **QC** Un fluide se trouve dans un contenant de volume constant. 100 J de travail *irréversible* est fait sur le fluide (par exemple, en le remuant avec un système de palettes).
- (a) Si le contenant est adiabatique (c'est-à-dire, isolant) et que la température du fluide augmente de 300 K à 300.1 K, **trouvez** le changement d'entropie du fluide.
- (b) Si le contenant est diathermane (c'est-à-dire, non-isolant), et que la température retourne à sa valeur initiale (celle de l'environnement, 300 K), **trouvez** le changement d'entropie (A) du fluide; (B) de l'univers.
- Dans les deux cas, **expliquez** brièvement votre raisonnement, et **justifiez** toute approximation que vous utilisez. (Sec. 3.10)
8. **QC** Lors d'une détente adiabatique et réversible d'un gaz parfait monatomique, **est-ce que** chacune des grandeurs suivantes augmente, diminue, ou reste invariante?
- (a) la température;
- (b) l'entropie;
- (c) l'énergie interne. (Sec. 3.10)
9. (a) Une mole d'un gaz parfait est en équilibre thermique avec son environnement, à 300 K. Le gaz se dilate au double de son volume initial de façon isotherme et réversible. **Déterminez** :
- le travail fait *sur* le gaz, W^r ;
 - la chaleur absorbée *par* le gaz, Q^r ;
 - le changement d'énergie interne du gaz, ΔU^r .
- (b) Si la dilatation (toujours au double de son volume initial) est rapide (et donc irréversible), et que le gaz établit un équilibre thermique avec son environnement après la dilatation, le travail, la chaleur et le changement d'énergie interne sont donnés par W^i , Q^i et ΔU^i , respectivement. **Donnez** une égalité/inégalité entre :
- W^r et W^i ;
 - Q^r et Q^i ;
 - ΔU^r et ΔU^i .

- (c) Pour chacun des deux processus (a) et (b), **est-ce que** l'entropie (i) du gaz, (ii) de l'environnement, et (iii) de l'univers augmente, reste inchangée, ou diminue ?
(Sec. 3.10)
10. **QC Lequel** des deux changements suivants donne une meilleure augmentation de l'efficacité d'un moteur thermique réversible ?
(a) augmenter la température du réservoir chaud d'une quantité ΔT ;
(b) diminuer la température du réservoir froid, par la même quantité. (Sec. 3.2)
11. **QC** Un moteur thermique est construit d'un gaz van der Waals qui parcourt un cycle de Carnot entre températures 300K et 600K. **Quelle** est son efficacité ? (Sec. 3.2)
12. Un cycle de Carnot consiste en 4 étapes :
A : Détente isotherme ;
B : Détente adiabatique ;
C : Compression isotherme ;
D : Compression adiabatique.
(a) **Tracez** le cycle de Carnot ABCD dans le plan TS .
(b) **Quelle** est la signification de l'aire de la région à l'intérieur du cycle ? (Sec. 3.3)
13. L'efficacité d'un moteur thermique est améliorée si la température du bain froid est réduite. On pourrait donc utiliser une partie du travail fait par un moteur thermique pour faire fonctionner un réfrigérateur qui servirait à établir un bain plus froid que l'environnement, dans le but de rendre plus efficace le moteur thermique.

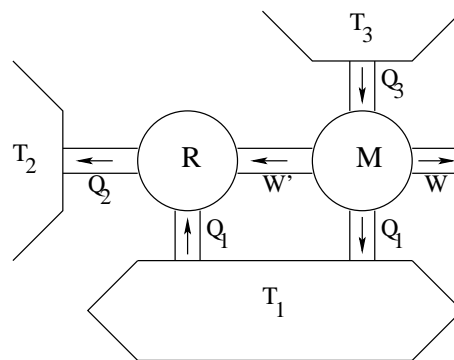


FIGURE 11 – Moteur thermique hybride (Exercice 13).

Quelle est l'efficacité nette du moteur hybride formé du moteur + réfrigérateur (tous deux réversibles) dans la figure, (a) en terme des chaleurs et travaux indiqués ; (b) en terme des températures $T_{1,2,3}$? (Ces températures sont celle du bain froid, de l'environnement, et du bain chaud, respectivement ; $T_1 < T_2 < T_3$.) (Sec. 3.6)

14. Le cycle parcouru par un gaz parfait (de γ constant) dans un moteur thermique est donné dans la figure. Le cycle est réversible. **Trouvez** l'efficacité de ce moteur thermique en terme de P_1 , P_2 et γ . (Sec. 3.2)

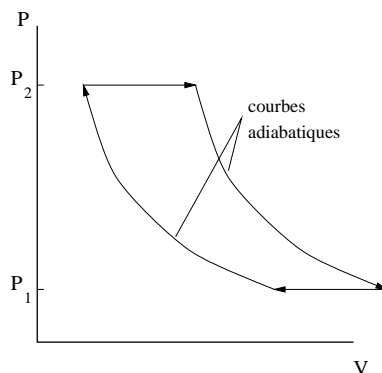


FIGURE 12 – Cycle d'un moteur thermique (Exercice 14).

15. Votre réfrigérateur opère sur un cycle de Carnot entre l'environnement (T_{ext}) et l'intérieur du réfrigérateur, qui est de volume V . Vous ouvrez la porte du réfrigérateur et, pendant que vous choisissez quelque chose à manger, l'air là-dedans se réchauffe jusqu'à T_{ext} .
- Quelle** quantité d'énergie le réfrigérateur consomme-t-il pour refroidir l'air jusqu'à une température $T_{\text{int}} < T_{\text{ext}}$? Prenez V le volume du réfrigérateur et P_0 la pression atmosphérique. Expliquez toute hypothèse que vous utilisez.
 - Calculez** cette énergie (en Joules) si : $V = 500\text{l} = 0.5\text{m}^3$, $P_0 = 10^5 \text{ N/m}^2$, $T_{\text{int}} = 275\text{K}$, et $T_{\text{ext}} = 300\text{K}$.
 - Pendant ce refroidissement, **quel** est le changement d'énergie interne (en Joules) de l'air dans le réfrigérateur? (Sec. 3.4)
16. Un climatiseur est essentiellement un réfrigérateur opérant entre un bain froid (l'intérieur du logement, température T_f) et un bain chaud (l'extérieur, température $T_c > T_f$). Un bon climatiseur maintient une température constante à l'intérieur, quelle que soit la température à l'extérieur. La climatisation doit fonctionner continuellement, pour compenser pour le transfert de chaleur à travers les murs du logement vers l'intérieur. Le transfert de chaleur par unité de temps (taux de transfert de chaleur) est de dimension énergie/temps (watts, par exemple).
- Si le taux de transfert de chaleur vers l'intérieur est P , **trouvez** le taux de consommation d'énergie du climatiseur.
 - Intuitivement, la perte de chaleur augmente quand la température à l'extérieur augmente. Si $P \propto (T_c - T_f)$, **comment** le taux de consommation d'énergie du

- climatiseur varie-t-il avec la différence des températures ? **Quelle** est l'implication pendant une canicule ? (Sec. 3.4)
17. (a) **Trouvez** $(\partial u/\partial P)_T$ (où $u = U/n$) pour une substance PvT quelconque en *forme standard*, suivant la méthode utilisée dans la Section 3.12.4 pour déterminer $(\partial u/\partial V)_T$. (Une grandeur thermodynamique est dite en forme standard si elle est exprimée en terme de P, v, T, β, κ , et la chaleur spécifique molaire c_P [toutes ces grandeurs étant relativement facile à mesurer] et, si nécessaire, d'autres dérivées partielles supérieures de ces variables-ci.)
- (b) **Trouvez** $(\partial u/\partial P)_T$ pour un gaz parfait et pour un gaz vdW. (Sec. 3.12.4)
18. **Trouvez** l'équation d'une courbe adiabatique d'un gaz van der Waals dans le plan Tv . (Sec. 3.13)
19. Dans la Section 3.12.3, on a dérivé une des relations de Maxwell, à partir de l'identité thermodynamique, $dU = TdS - PdV$. Prenant comme point de départ l'identité thermodynamique réécrite en terme de l'enthalpie H , **dérivez** une autre relation de Maxwell. (Deux autres se dérivent à partir de F et de G .) (Sec. 3.12.3)
20. Deux récipients de volumes fixes V_1 et V_2 contiennent chacun 1 mole d'un gaz parfait monatomique. Les températures initiales sont T_1 et $T_2 < T_1$. Le système total est isolé de son environnement.
- (a) Les récipients sont mis en contact thermique l'un avec l'autre ; les deux forment un système isolé de l'environnement.
- i. **Trouvez** la température finale.
- ii. **Trouvez** la chaleur cédée par le premier gaz.
- (b) On suppose maintenant qu'on peut contrôler la chaleur cédée par le premier récipient (à partir de la condition initiale de (a)) ; suite à cet échange de chaleur, le contact thermique est rompu et les deux récipients atteignent un équilibre interne à des températures (dans le cas général) différentes. **Calculez**, en fonction de la chaleur Q cédée par le premier récipient et absorbée par le deuxième :
- i. les températures $T_1(Q)$ et $T_2(Q)$;
- ii. l'entropie de chaque récipient, $S_1(Q)$ et $S_2(Q)$ (prenant l'état initial comme zéro de l'entropie) ;
- iii. l'entropie totale du système, $S(Q) = S_1(Q) + S_2(Q)$. **Esquissez** $S(Q)$. Son maximum correspond à **quelles** températures ? (Sec. 3.10)
21. Un corps élastique sous une force d'étirement ou de compression est décrit par sa longueur L , la force d'étirement F , et la température T . Les réponses du corps à un changement de température ou de force sont données par les quantités α et γ :

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F, \quad \gamma = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial F} \right)_T, \quad \alpha, \gamma > 0$$

- (a) La longueur du corps est L_0 à température et force T_0, F_0 . De plus, il est déterminé expérimentalement que α, γ sont des constantes. **Montrez** que l'équation d'état est

$$L = L_0 e^X,$$

où X est une fonction linéaire de T, F à déterminer (c'est-à-dire, $X = aT + bF + c$; vous devez déterminer a, b, c).

- (b) On peut définir deux capacités calorifiques : celle à longueur constante C_L et celle à force constante C_F :

$$C_L = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_L, \quad C_F = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_F.$$

Le premier principe de la thermodynamique dans le cas de travail configurationnel est $dU = \delta Q + FdL$. Donc,

$$C_L = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_L, \quad C_F = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_F + Y,$$

où Y est une correction qui s'écrit sous forme standard (c'est-à-dire, en terme des variables F, L, T, α, γ). **Trouvez** Y .

- (c) **Reliez** $(\partial U/\partial T)_L$ et $(\partial U/\partial T)_F$. (Suggestion : écrivez $U = U(L(F, T), T)$ dans la dérivée partielle $(\partial U/\partial T)_F$.) **Dérivez** donc une relation de la forme

$$C_L - C_F = - \left(\left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_T - F \right) \cdot Z,$$

où Z est un facteur à déterminer écrit sous forme standard. (Donc, le premier principe en combinaison avec une mesure expérimentale de $(\partial U/\partial L)_T$ détermine la différence des capacités calorifiques.)

- (d) Selon le deuxième principe de la thermodynamique, $dU = TdS + FdL$. En **déduisez** une expression pour $(\partial U/\partial L)_T$ sous forme standard, et donc **déduisez** $C_L - C_F$. (Suggestion : $\partial^2 S/\partial L\partial T = \partial^2 S/\partial T\partial L$.) (Donc, avec le deuxième principe, aucune mesure expérimentale n'est nécessaire pour déterminer la différence des capacités calorifiques!) (Sec. 3.12.4)

22. Une masse 0.5 kg d'eau à une température initial 90°C refroidit jusqu'à une température finale 20°C, la température de son environnement. La chaleur spécifique de l'eau à pression constante est 4180 J/kg-K.

- (a) **Est-ce que** ce processus est réversible? **Expliquez**.
 (b) **Déterminez** : (i) le changement d'entropie de l'eau ; (ii) le changement d'entropie de l'environnement ; (iii) le changement d'entropie de l'univers. (Sec. 3.10)

23. (a) **Dérivez** une équation TdS analogue à (35), de la forme

$$TdS = AdT + BdP,$$

où A et B (à déterminer) sont exprimés en fonction de P , V , T , β , κ , C_P . (Suggestion : suivez la méthode utilisée pour dériver (35), prenant comme point de départ l'identité thermodynamique réécrite en terme de H et utilisant P, T comme variables indépendantes.)

- (b) En **déduisez** une expression pour le changement d'entropie d'une substance quelconque entre (T_0, P_0) et (T, P) .
- (c) En **déduisez** l'entropie d'un gaz parfait en fonction de T , P (à une constante près), supposant que C_P peut être pris constante.
- (d) **Dérivez** une expression pour $(\partial c_P / \partial P)_T$ (où c_P est la chaleur spécifique molaire), qui serait calculable si on connaissait l'équation d'état. En **déduisez** une expression pour c_P (la chaleur spécifique à pression P), en terme de c_{P_0} (celle à pression P_0), toutes les deux à la même température T . (Sec. 3.12.5)
24. **Calculez** le changement d'entropie de l'Univers causé par les processus suivants :
- (a) Un bloc de cuivre de masse 0.4 kg et de capacité calorifique 150 J/K à une température 100°C est placé dans un lac à 10°C.
- (b) Le même bloc est laissé tomber dans le lac d'une hauteur de 100m.
- (c) Deux tels blocs, de températures initiales 100°C et 10°C, sont mis en contact thermique l'un avec l'autre.
- (d) Un kilomole d'un gaz parfait est dilaté de façon réversible et isothermale au double de son volume initial.
- (e) Un kilomole d'un gaz parfait est dilaté de façon réversible et adiabatique au double de son volume initial. (Sec. 3.10)
25. **QC** Un contenant d'eau est en équilibre avec son environnement, à une température T . Un corps métallique (de capacité calorifique C) initialement à une température $T' > T$ est placé dans l'eau. Par la suite, un état d'équilibre entre l'eau, le métal et l'environnement est atteint. **Trouvez** :
- (a) le changement d'énergie interne du morceau de métal ;
- (b) le changement d'énergie interne de l'eau ;
- (c) le changement d'énergie interne de l'environnement ;
- (d) le changement d'entropie du morceau de métal ;
- (e) le changement d'entropie de l'eau ;
- (f) le changement d'entropie de l'environnement.
- (Négligez tout effet qui n'a pas été mentionné, tel que l'évaporation de l'eau.) (Sec. 3.10)

26. Le processus Joule-Thomson est une technique utilisée pour refroidir un gaz dans un réfrigérateur et aussi pour la liquéfaction des gaz. On fait passer un gaz à travers un bouchon poreux (voir dessin), ainsi réduisant la pression du gaz, et – on espère – sa température; le processus peut être considéré adiabatique.

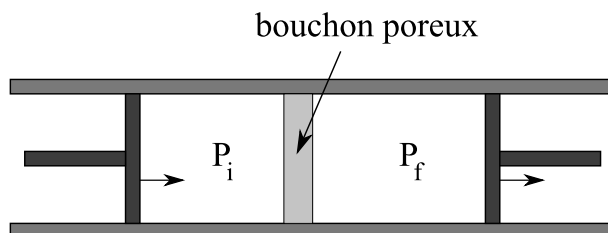


FIGURE 13 – Processus Joule-Thomson (Exercice 26).

Le flux de gaz est continu, mais pour analyser le processus on peut imaginer un autre processus où une quantité de gaz est forcée à passer à travers le bouchon par un piston à la gauche (qui exerce une pression constante P_i – celle du gaz avant le bouchon) et qui est tirée par un piston à la droite (qui exerce une pression constante P_f – celle du gaz après le bouchon). Les volumes de cette quantité de gaz sont V_i avant de passer à travers le bouchon et $V_f > V_i$ après.

- (a) **Quel** est le travail fait *sur* le gaz par (i) le piston de gauche; (ii) le piston de droite pendant le processus? **Montrez** que l'enthalpie du gaz est conservée dans ce processus.
- (b) La propriété du gaz pertinente pour ce processus est le *coefficient Joule-Thomson*, $\mu \equiv (\partial T / \partial P)_H$; si $\mu < 0$ alors la réduction de pression dans le processus implique une réduction de la température.
- i. **Montrez** que

$$\mu = -\frac{1}{C_P} \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T.$$

(Suggestion : les identités mathématiques dérivées dans Section 1, Exercice 3 pourraient être utiles.)

- ii. **Dérivez** une équation pour $(\partial H / \partial P)_T$ (et donc pour μ) en fonction de P , V , T , β , κ et C_P . (Suggestion : écrivez dS en terme de dH et dP ; considérez $H = H(T, P)$; utilisez $\partial^2 S / \partial T \partial P = \partial^2 S / \partial P \partial T$.)
- iii. **Évaluez** μ pour un gaz parfait. **Est-ce que** le processus Joule-Thomson peut être utilisé pour refroidir un gaz parfait?

(Sec. 3.12.5)

27. Le processus Joule-Kelvin concerne le flux d'un gaz à travers un mur immobile mais perméable, par l'action de pistons de chaque côté du mur (voir dessin). Le mouvement des pistons est effectué de manière à maintenir une pression et une température uniforme

et constante de chaque côté ($P_1 > P_2$); les pistons et les parois du récipient sont adiabatiques. Ce processus peut provoquer un changement de température du gaz, et est souvent utilisée pour liquéfier un gaz.

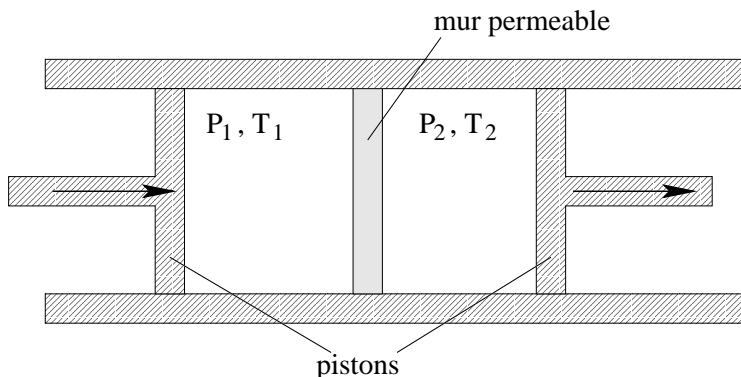


FIGURE 14 – Processus Joule-Kelvin (Exercice 27).

- (a) **Montrez** que l'enthalpie totale du système H n'est pas changée au cours de ce processus.
- (b) L'une des équations TdS est

$$TdS = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP.$$

À l'aide de cette équation et de l'Identité Thermodynamique écrite en terme de H , **écrivez** le changement de température dT d'une substance en terme des changements dP et dH lors d'un processus réversible quelconque. (C'est-à-dire, écrivez $dT = AdP + BdH$, où les coefficients A et B sont à déterminer.)

- (c) Le *coefficient Joule-Kelvin* est définie : $\mu = (\partial T / \partial P)_H$. **Évaluez** μ en terme de A et B .
- (d) **Déterminez** $\Delta T = T_2 - T_1$ dans une expérience Joule-Kelvin en allant de P_1 à $P_2 = \frac{1}{2}P_1$, dans le cas où le gaz est (i) un gaz parfait; (ii) un gaz décrit par l'équation d'état $P(V - b) = nRT$. (Dans les deux cas, on suppose que C_P est une constante.)

(Sec. 3.12.5)

4 Énergies libres et applications

En thermodynamique, il y a plusieurs grandeurs dites “potentiels thermodynamiques” qui sont des quantités de dimension énergie et qui ont chacun un domaine d’importance. L’énergie interne U a une utilité évidente, grâce à la conservation d’énergie. L’enthalpie H , introduite dans la Section 2.6, est une quantité qui joue le rôle de l’énergie pour un processus à pression, et non pas volume, constante, car H tient compte du travail nécessairement fait sur (ou par) le système dans un changement de volume. Deux autres grandeurs que nous allons étudier sont les énergies libres de Helmholtz et de Gibbs, qui ont été mentionnées dans la Section 3.12.2, et qui sont aussi importants dans certaines situations.

4.1 Énergie libre de Helmholtz

L’énergie libre de Helmholtz F est définie par

$$F = U - TS. \quad (39)$$

Tout comme l’ajout de PV à U pour obtenir H produit une grandeur qui tient compte des changements de volume (comme décrit en détail dans la Section 2.6), la soustraction de TS de U pour obtenir F produit une grandeur qui tient compte des échanges de chaleur entre le système et son environnement.

F a deux propriétés intéressantes que nous allons examiner en détail.

1. Nous avons vu dans la Section 3.9 que l’entropie est maximisée en équilibre pour un système isolé. Il arrive bien souvent qu’on étudie un système qui n’est pas isolé, mais qui interagit thermiquement avec son environnement. Il serait utile de reformuler le principe de maximisation d’entropie dans cet autre cas. Si le volume du système est constant, ce nouveau principe s’exprime en terme de F . Spécifiquement, pour un système de volume fini en équilibre thermique avec son environnement, qui est de température T , l’énergie libre de Helmholtz du système est *minimisée*.

Pour montrer ceci, on peut remplacer l’environnement par un réservoir thermique très, très grand mais fini, et isolé.⁴ Le principe de maximisation d’entropie s’applique au système plus réservoir (les deux formant un système composé isolé) : en équilibre pour ce système composé, $S_{\text{tot}} = S_S + S_R$ est maximale. Or, l’entropie de chaque sous-système dépend de la répartition de l’énergie totale (une constante U_{tot}) parmi le système et le réservoir. Selon le

4. La distinction entre l’environnement infini et un grand réservoir n’a aucune importance. Par exemple, l’atteinte d’équilibre thermique entre un verre d’eau chaude et l’air dans une salle isolée de superficie 10 m^2 ne changerait pas si le verre était à l’extérieur, un environnement infini, supposant que les conditions de l’air (température, composition, etc.) dans les deux cas étaient identiques.

principe de maximisation de l'entropie, en équilibre cette répartition sera celle qui maximise l'entropie. Si nous écrivons U pour l'énergie interne du système,

$$S_{\text{tot}} = S_S(U) + S_R(U_{\text{tot}} - U) \quad \text{maximisée en éq.} \quad (40)$$

Un inconvénient de cette condition d'équilibre est que ça donne l'apparence que pour analyser l'équilibre il faut calculer l'entropie de l'environnement. Il serait gênant si, pour étudier la thermodynamique d'un verre d'eau, on devait calculer l'entropie de l'environnement dans lequel se trouve le verre. Nous aimerions donc exprimer (40) en terme de propriétés du système seulement et de la température de l'environnement.

Pour ce faire, on développe S_R autour de U_{tot} :

$$S_{\text{tot}} = S_S(U) + S_R(U_{\text{tot}}) - U \left. \frac{\partial S_R}{\partial U} \right|_{U_{\text{tot}}} = S_R(U_{\text{tot}}) - \frac{1}{T}(U - TS_S(U)) \quad \text{maximisée en éq.} \quad (41)$$

Nous pouvons laisser tomber le premier terme (une constante, indépendant de U) et multiplier par $-T$, ce qui donne la condition désirée :

$$F = U - TS \quad \text{minimisée en éq.} \quad (42)$$

2. La diminution de F dans un processus entre deux états d'équilibre donne le *maximum* de travail que nous pouvons extraire du système.

Pour montrer ce résultat, on note que selon le premier principe, $\Delta U = Q + W$. Le travail fait PAR le système est donc

$$-W = -\Delta U + Q. \quad (43)$$

(On note que le travail peut être plus grand que le changement d'énergie interne du système, car celui-ci peut absorber de la chaleur de l'environnement et la convertir (en partie) en travail.) Dans ce processus, l'entropie de l'univers doit augmenter (ou rester invariante si le processus est réversible) :

$$\Delta S_{\text{tot}} = \Delta S_S + \Delta S_R = \Delta S_S - \frac{Q}{T} \geq 0.$$

Donc, $Q \leq T\Delta S_S$; substituant dans (43),

$$-W = -\Delta U + Q \leq -\Delta U + T\Delta S_S = -\Delta F : \quad (44)$$

le travail fait par le système est borné par la diminution de F . Ce fait motive l'appellation "énergie libre" : c'est la quantité maximale d'énergie qui peut être libérée du système dans un processus donné (sous les conditions mentionnées ci-haut).

Cette condition est intéressante et élégante, et peut être utile, mais il faut noter que les situations dans lesquelles elle est utile sont assez complexes : pour qu'un système puisse faire

du travail sur son environnement sans changement de volume le travail doit être autre que “ PdV ”. Des exemples sont la pile électrique et des systèmes magnétiques.

On va voir plus tard dans ce cours que dans la formulation dite canonique de la mécanique statistique, F est la première grandeur thermodynamique que nous calculons : c’est le point d’accès de la thermodynamique dans cette approche de la mécanique statistique.

Mettons que nous connaissons $F(V, T)$ pour un système PVT quelconque. On peut facilement calculer toutes les quantités thermodynamiques. Selon l’identité thermodynamique, $dU = TdS - PdV$. Donc,

$$dF = d(U - TS) = -SdT - PdV,$$

et par conséquent

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V. \quad (45)$$

La première équation donne $P(V, T)$, c’est-à-dire, l’équation d’état ; la deuxième donne l’entropie.

4.2 Énergie libre de Gibbs

L’énergie libre de Gibbs est définie par

$$G = U - TS + PV = F + PV = H - TS.$$

Essentiellement tout ce que nous avons dit de F s’applique directement à G , sauf que la condition “volume constant” est remplacée par “pression constante”. Donc, les deux conditions de F deviennent :

1. L’état d’équilibre d’un système en interaction thermique et mécanique (où le système n’est pas de volume fixe) avec son environnement est celui où G est minimisée.
2. Le maximum de travail que le système peut faire à pression constante est $-\Delta G$.

La variation de G est

$$dG = -SdT + VdP,$$

et par conséquent

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T, \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_V. \quad (46)$$

G est un outil très important, pour deux raisons. Premièrement, il arrive très souvent qu’un système interagisse thermiquement et mécaniquement avec son environnement (en chimie et en biologie c’est normalement le cas). Deuxièmement, comme nous allons voir dans la prochaine section, lorsque le système est ouvert (peut échanger des particules avec l’environnement) G a une propriété importante qui n’est pas le cas avec F (voir (53)).

4.3 Systèmes ouverts

Jusqu'ici on a considéré des cas où le nombre de particules dans le système est constant. Il y a des situations où il est commode ou nécessaire de considérer la possibilité d'un nombre variable de particules.⁵ Voici quelques exemples :

- transition de phase : nombre de particules total conservé, mais nombre de particules dans chaque phase varie
- réaction chimique : nombre de chaque espèce d'atomes conservé, mais nombre de chaque espèce de molécules varie
- réaction nucléaire : le nombre total de nucléons (protons et neutrons) est conservé, mais le nombre de chaque espèce de noyau ne l'est pas
- systèmes où il y a une véritable création de particules, tel que “boîte noire” qui contient un gaz de photons en interaction avec les murs de la boîte, ou le “soupe” de particules élémentaires au début de l'univers
- situations où il est commode de considérer un sous-système dont le nombre de particules peut varier (e.g. tranche de l'atmosphère à une hauteur donnée, l'ensemble d'atomes dans un état électronique donné)

Dans un tel cas, il faut tenir compte du fait que les variables thermodynamiques dépendent du nombre de particules (ou du nombre de particules de chaque espèce, s'il y en a plusieurs) ; on écrit, par exemple,

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_q),$$

où q est le nombre d'espèces de particules.

Dans un processus donné, le changement de U peut être vu mathématiquement comme étant dû aux changements de tous ses arguments :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \mathbf{N}} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \mathbf{N}} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N_1} \right)_{S, V, \mathbf{N}'_1} dN_1 + \left(\frac{\partial U}{\partial N_2} \right)_{S, V, \mathbf{N}'_2} dN_2 + \dots \quad (47)$$

Ici on écrit $\mathbf{N} = (N_1, N_2, \dots, N_q)$ et $\mathbf{N}'_i = (N_1, N_2, \dots, N_{i-1}, N_{i+1}, \dots, N_q)$ (c'est-à-dire, tous les N sauf N_i).

Nous pouvons écrire une généralisation de l'identité thermodynamique :

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^q \mu_i dN_i, \quad (48)$$

5. Notez le changement de point de vue ici : on parle de «nombre de particules» même si nous n'avons pas fait d'hypothèse sur la nature microscopique du système. On pourrait réécrire toute cette discussion en terme d'une autre unité de quantité de substance (ou de chaque substance), par exemple par gramme, mais pour faciliter la translation à la mécanique statistique (ou une hypothèse sur la nature microscopique du système est nécessaire), on va se permettre de parler de particules.

où, comme auparavant,

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, \mathbf{N}}, \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, \mathbf{N}},$$

et où on a introduit μ_i , le *potentiel chimique* de l' i ème espèce de particule, qui peut être défini

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, \mathbf{N}'_i}. \quad (49)$$

μ_i est, donc, le changement d'énergie interne du système créé en ajoutant une particule de l'espèce i , tout en gardant les mêmes valeurs de S , V et \mathbf{N}'_i . C'est une quantité de dimension énergie, et c'est une variable intensive.

Comme nous l'avons fait pour U , nous pouvons ajouter des termes " dN " aux changements des autres variables d'état, comme par exemple :

$$dG = d(U - TS + PV) = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^q \mu_i dN_i, \quad (50)$$

et par conséquent on peut écrire

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, \mathbf{N}}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, \mathbf{N}}, \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{S, V, \mathbf{N}'_i}. \quad (51)$$

4.3.1 Équilibre entre deux systèmes.

Nous allons étudier l'équilibre thermique entre deux sous-systèmes qui peuvent interagir de trois manières différentes : par un échange d'énergie thermique (contact thermique), par un échange de volume (contact mécanique), et par un échange de particules (contact chimique). Nous voudrions dériver une condition qui indique un équilibre entre les deux systèmes. Intuitivement, les systèmes seront en équilibre thermique si leurs températures sont égales et en équilibre mécanique si leurs pressions sont égales; en équilibre chimique, ce sont les potentiels chimiques qui s'égalent.

Supposons qu'il y a une seule espèce de particule; la généralisation à plusieurs espèces ne pose aucun problème. Supposons en plus que les deux systèmes en question forment un système combiné isolé et de volume constant. Donc, l'énergie totale, le volume total et le nombre total de particules sont constants. De plus, l'entropie totale sera maximisée en équilibre.

Or, l'entropie de chaque système peut être prise comme fonction de U , V et μ ; par conséquent, avec un petit réarrangement de (48),

$$dS_j = \frac{1}{T_j} dU_j + \frac{P_j}{T_j} dV_j - \frac{\mu_j}{T_j} dN_j,$$

où j indique le système en question. Le changement d'entropie totale est

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T_1}dU_1 + \frac{P_1}{T_1}dV_1 - \frac{\mu_1}{T_1}dN_1 + \frac{1}{T_2}dU_2 + \frac{P_2}{T_2}dV_2 - \frac{\mu_2}{T_2}dN_2 \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2}\right)dV_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right)dN_1, \end{aligned} \quad (52)$$

où on a utilisé le fait que $U_1 + U_2$ est constant et donc $dU_2 = -dU_1$, et similairement pour les volumes et nombres de particules.

Le point clé de l'argument est que si le système est en équilibre S est maximisée, et donc tout changement que nous pouvons faire mathématiquement (respectant la conservation de l'énergie totale, etc, bien sur!) ne va pas changer S , au premier ordre.

Nous pouvons décider de changer U_1 sans changer V_1 ni N_1 . Dans ce cas, (52) donne

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}.$$

Similairement on peut considérer un changement de V_1 ou de N_1 tout en gardant les autres constant, qui donnent, respectivement,

$$\left(\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}\right) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\mu_1}{T_1} = \frac{\mu_2}{T_2}\right).$$

Un peu d'algèbre donne :

$$T_1 = T_2, \quad P_1 = P_2, \quad \mu_1 = \mu_2.$$

Ceci nous donne une interprétation intuitive du potentiel chimique : c'est un indicateur d'équilibre *chimique* entre deux systèmes, tout comme la température est un indicateur d'équilibre *thermique*.

On peut maintenant déterminer dans quelle direction sera le changement d'énergie, de volume et de nombre de particules si chacune de ces égalités ne sont pas respectées (voir Exercice 5).

4.3.2 Relation entre G et μ .

Voici une propriété intéressante de G dont on a fait allusion à la fin de la Section 4.2. On prend $G = G(T, P, N)$ (ses variables dites naturelles – voir (50)). Le fait que G , une grandeur extensive, dépend d'une et seulement une variable extensive N (les autres étant intensives) nous indique que G est proportionnelle à N : $G = Nf(T, P)$, la fonction f à déterminer. Ceci devrait être plausible intuitivement : si nous multiplions le nombre de particules par un

facteur λ , gardant T et P constant, la taille du système (et toute propriété extensive) est simplement grandi d'un facteur λ . Donc G change en proportion avec N .

Plus mathématiquement, on peut dériver cette proportionalité, et déterminer la fonction f , de la manière suivante. Après le changement d'échelle d'un facteur λ , d'une part $G = \lambda G(T, P, N)$; d'autre part $G = G(T, P, \lambda N)$. Nous pouvons prendre $d/d\lambda$ de ces deux expressions et les évaluer à $\lambda = 1$, ce qui donne

$$G(T, P, N) = N \frac{\partial G(T, P, N)}{\partial N};$$

notant que $\partial G/\partial N = \mu$ (voir (51)), on obtient

$$\boxed{G(T, P, N) = N\mu(T, P)}. \quad (53)$$

4.3.3 Exemple : potentiel chimique du gaz parfait monatomique.

Nous avons déjà tous les ingrédients nécessaires pour calculer μ (et donc G) du gaz parfait : par la définition de G et (53),

$$\mu = \frac{G}{N} = \frac{U - TS + PV}{N}.$$

Pour le gaz parfait monatomique, on a déjà déterminé que

$$U = \frac{3}{2}nRT, \quad (54)$$

$$S = \frac{5}{2}nR \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0}, \quad (55)$$

où on a négligé une constante qui pourrait apparaître dans U , et où T_0, P_0 définissent un point de référence quelconque. L'équation d'état $PV = nRT$ et un peu d'algèbre donne

$$\mu = \frac{nRT}{N} \left(\frac{3}{2} - \frac{5}{2} \ln \frac{T}{T_0} + \ln \frac{P}{P_0} + 1 \right).$$

Nous pouvons écrire

$$\frac{nR}{N} = \frac{R}{(N/n)} = \frac{R}{N_A} \equiv k_B,$$

où on a introduit le nombre d'Avogadro $N_A =$ nombre de particules dans une mole $\simeq 6.02 \times 10^{23}$ et on a introduit la constante de Boltzmann, $k_B \simeq 1.38 \times 10^{-23}$ J/K. On obtient

$$\boxed{\mu = k_B T \left(\frac{5}{2} - \frac{5}{2} \ln \frac{T}{T_0} + \ln \frac{P}{P_0} \right)}.$$

Il est souvent le cas que la dépendance de P est plus importante que celle de T , car dans un mélange de plusieurs gaz parfaits, la pression de chacune est sa pression partielle, qui varie d'un gaz à l'autre, mais les températures sont toutes égales. Dans ce cas, on voit souvent les termes indépendants de P mis dans une fonction sans importance :

$$\boxed{\mu = \mu_0(T) + k_B T \ln \frac{P}{P_0}}. \quad (56)$$

On va examiner en détail maintenant deux applications où le potentiel chimique (ou, équivalamment, l'énergie libre de Gibbs) est utile : les transitions de phase et les réactions chimiques.

4.4 Transitions de phase

On a déjà vu un peu des transitions de phase dans la Section 1.5. On se rappelle que pendant une transition de phase liquide-gaz, les isothermes sont horizontales dans le plan PV (voir la Figure 15). Ces sections horizontales sont dites "paliers de coexistence", car là-dedans les deux phases (liquide et gaz dites *saturés*) sont présentes. Lorsque le système va de droite à gauche (par exemple) sur un palier de coexistence, le système effectue une transition de la phase gazeuse à la phase liquide; les propriétés de chaque phase ne changent pas, mais la portion de chaque phase présente change au fur et à mesure que le système se déplace le long du palier de coexistence.

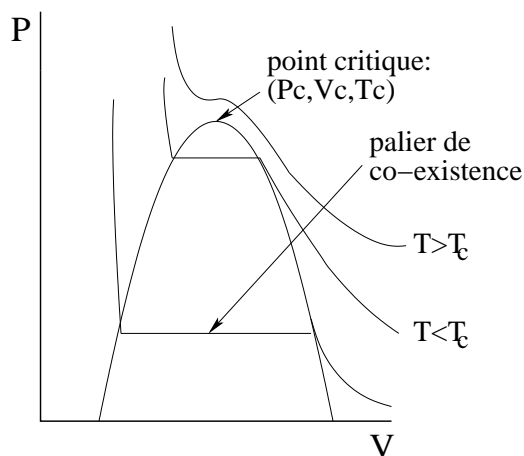


FIGURE 15 – Isothermes dans système PVT avec transition de phase.

Chacun des paliers de coexistence correspond à une certaine température, et à une certaine pression. Ainsi, l'ensemble des paliers de coexistence peut être associé à une courbe dans le plan PT : cette courbe est la *courbe de coexistence*.

La coexistence des deux phases indique un équilibre thermodynamique entre deux systèmes, si nous considérons chaque phase comme un système en soi. Donc, selon la section précédente, en coexistence, les températures, les pressions, et les potentiels chimiques des deux phases s'égalent. L'égalité des potentiels chimiques en fonction des deux autres variables nous permet d'obtenir une équation qui donne la courbe de coexistence.

Le long de la courbe de coexistence,

$$\mu_l(P, T) = \mu_g(P, T).$$

Si (P, T) se trouve sur cette courbe, un point voisin $(P + dP, T + dT)$ le sera également si les changements (dP, dT) sont tels que les deux potentiels chimiques changent par le même montant ; c'est-à-dire, si

$$\frac{\partial \mu_l}{\partial P} dP + \frac{\partial \mu_l}{\partial T} dT = \frac{\partial \mu_g}{\partial P} dP + \frac{\partial \mu_g}{\partial T} dT.$$

Les deux dérivées partielles en question sont $\partial \mu / \partial P = V/N$ et $\partial \mu / \partial T = -S/N$; si nous définissons $v = V/N$ et $s = S/N$ le volume et l'entropie par particule, respectivement, un peu d'algèbre donne

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l}.$$

Le changement de volume par particule est facile à mesurer ; le changement d'entropie par particule est peut-être moins intuitive, mais il est aussi facile à mesurer. On se rappelle que l'entropie est reliée à la quantité de chaleur absorbée, ce qui est la chaleur latente, selon : $l = (s_g - s_l)/T$, où on a défini la chaleur latente par particule $l \equiv L/N$. Comme l est facile à mesurer, Δs l'est aussi. En terme de l , on écrit

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(v_g - v_l)}.$$

Alternativement, et plus couramment, on écrit cette relation en terme de L , la chaleur latente de vaporisation d'une quantité donnée (e.g. une mole) de la substance et $\Delta V = V_g - V_l$, le changement de volume de la même quantité de la substance,

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T\Delta V}}. \quad (57)$$

Cette équation est nommée *l'équation de Clausius-Clapeyron*, le résultat principal de cette section. On peut prédire la pente de la courbe de coexistence si l'on connaît L et ΔV , et comparer à l'expérience.

L'équation de Clausius-Clapeyron (C-C) s'applique à n'importe quelle transition de phase $l-g$, $s-l$ ou $s-g$; dans tous les cas L est la chaleur latente de transformation pour une quantité donnée de la substance et ΔV est le changement de volume de cette même quantité de substance en allant de la phase la moins énergétique à la phase la plus énergétique.

4.4.1 Transition gaz parfait-liquide ou gaz parfait-solide.

Un exemple de transition de phase particulièrement important est la transformation entre un gaz parfait et un liquide ou un solide. (Ça pourrait paraître étrange de parler d'une transition de phase entre un gaz parfait et une autre phase, car un gaz parfait [étant parfait !] n'a pas de transition de phase. Le point est que si l'on est loin de la température critique, les propriétés de la phase gazeuse dans une transition de phase sont souvent bien décrites en supposant que le gaz est parfait.)

Pour fixer les idées, considérons le cas gaz parfait-liquide. Loin du point critique, on peut supposer que le gaz est beaucoup moins dense que le liquide ; par conséquent, $\Delta V = V_g - V_l \simeq V_g = RT/P$ (pour une mole). On peut donc écrire

$$\frac{dP}{dT} = \frac{LP}{RT^2}.$$

Si en plus L peut être supposé indépendante de la température, cette équation peut être intégrée ; si (P_0, T_0) se trouve sur la courbe de coexistence, alors cette courbe sera donné par (P, T) qui vérifient

$$\int_{P_0}^P \frac{dP'}{P'} = \frac{L}{R} \int_{T_0}^T \frac{dT}{T^2},$$

ce qui donne

$$P(T) = P_0 e^{\frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} = (P_0 e^{L/RT_0}) e^{-L/RT}.$$

Cette courbe (voir la Figure 16) concorde bien avec l'expérience, dans la mesure où les approximations prises sont valides.

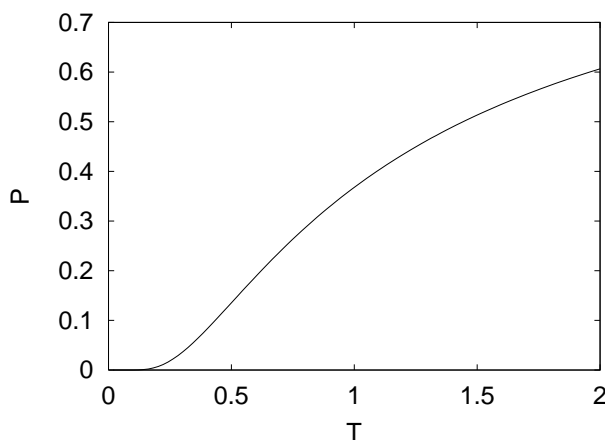


FIGURE 16 – Courbe de coexistence, liquide-gaz parfait. P est donnée en unités de $P_0 e^{L/RT_0}$; T en unités de L/R .

4.4.2 Ébullition de l'eau.

Dans un récipient contenant une quantité donnée d'eau pure (sans d'autres substances telles que de l'air), la forme que prend l'eau dépend des conditions, telles que la température et le volume du récipient. À la température de la pièce, la proportion d'eau liquide et de vapeur dépend du volume. Il est souvent le cas qu'il y a coexistence des deux phases; la pression du contenant sera donc la pression de vapeur de l'eau dite *saturée* à la température ambiante.

L'ébullition de l'eau est une compétition entre la pression de vapeur de l'eau saturée et la pression atmosphérique. Alors, la température d'ébullition de l'eau est celle sur la courbe de coexistence $l-v$ qui correspond à la pression atmosphérique.

Une application de cela est de déterminer la température d'ébullition de l'eau en fonction d'altitude. L'effet d'altitude est dû au fait que l'atmosphère est de plus en plus raréfiée lorsqu'on monte en altitude. Par exemple, au sommet du Mont Everest la pression atmosphérique est aux alentours du tiers de celle au niveau de la mer.

On peut calculer la température d'ébullition de l'eau au sommet de Mont Everest (ou à n'importe quelle altitude, si l'on connaît la pression atmosphérique à l'altitude en question), avec l'équation C-C. Pour l'eau, on a les données suivantes :

- P_0 = pression atmosphérique au niveau de la mer $\simeq 10^5$ Pa;
- T_0 = température d'ébullition de l'eau au niveau de la mer $\simeq 373$ K;
- $L = 2260$ J/g = 4.07×10^4 J/mole.

Nous pouvons résoudre l'équation C-C pour $T(P)$:

$$T = \frac{T_0}{1 + \frac{RT_0}{L} \ln \frac{P_0}{P}}.$$

Si nous substituons $P = P_0/3$ pour le sommet d'Everest, un petit calcul donne une température d'ébullition de $T = 349$ K = 76° C – nettement plus basse qu'au niveau de la mer. (On peut boire de l'eau pendant qu'elle bout au sommet d'Everest – une expérience à *ne pas essayer* au niveau de la mer!)

4.4.3 Transition solide-liquide.

Regardons l'équation C-C qualitativement pour la transition solide-liquide. On a

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{T(V_l - V_s)}.$$

La nouveauté ici est que le signe de dP/dT peut être positive ou négative, contrairement aux transitions $s-g$ ou $l-g$, où il est toujours positif. L est la chaleur latente de fusion, qui est toujours positive. C'est le changement de volume qui peut être positif ou négatif, dépendant de la substance.

Si le solide est plus dense que le liquide (ce qui est presque toujours le cas), $V_l - V_s > 0$ et la pente $dP/dT > 0$. Par contre, si le liquide est plus dense que le solide, c'est l'inverse : $dP/dT < 0$. La seule substance (à ma connaissance) qui a ce deuxième comportement est l'eau - et il est intéressant de contempler comment la vie serait différente si l'eau se comportait comme toute autre substance (si la vie comme nous la connaissons était possible!).

On voit des diagrammes de phase, y compris la ligne de coexistence liquide-solide, dans ces deux cas, dans la Figure 17.

Comme la température de fusion de l'eau diminue avec une augmentation de pression, cela veut dire que nous pouvons faire fondre de la glace à une température inférieure à 273 K "simplement" en augmentant la pression. On va étudier si cet effet est suffisant pour expliquer le fait qu'on peut patiner, comme le disent certains textes de thermodynamique, dans une exercice.

4.4.4 Point triple

Le concept de coexistence de deux phases se généralise facilement à trois phases. Si la condition de coexistence (en équilibre, bien sur) des phases solide et liquide, par exemple, est l'égalité des potentiels chimiques de ces deux phases, on peut dire que si

$$\mu_s(P, T) = \mu_l(P, T) = \mu_g(P, T),$$

alors il n'y a aucune préférence pour l'une ou l'autre des trois phases : les trois peuvent coexister en équilibre. Cette égalité peut être vue comme deux conditions pour les deux variables P et T , et donc définit un point dans le plan PT) (contrairement au cas de l'égalité de deux potentiels chimiques, qui donne une condition et correspond à une ligne).

Ce point d'égalité des trois potentiels chimiques, comme vous l'avez sans doute deviné, est le *point triple* que nous avons déjà mentionné à plusieurs reprises.

Dans la Figure 17, on voit le diagramme de phase d'une substance PVT avec les trois phases discutées dans ces notes, pour chacune des possibilités pour la pente de la ligne de coexistence liquide-solide discutées dans la section précédente. Il est à noter que dans des conditions extrêmes (en particulier, à très basse température et à très haute pression), il arrive souvent que le diagramme de phase est très complexe ; par exemple, dans le cas de l'eau il existe autour de 9 phases solides distinctes ; la surface PVT qui montre toutes ces phases, et les coexistences possibles, se trouvent dans le livre de Sears et Salinger, *Thermodynamics, kinetic theory and statistical thermodynamics*. Le livre de Schroeder, *An introduction to thermal physics*, donne d'autres exemples de substances "exotiques" avec des propriétés étranges comme la superfluidité et la supraconductivité.

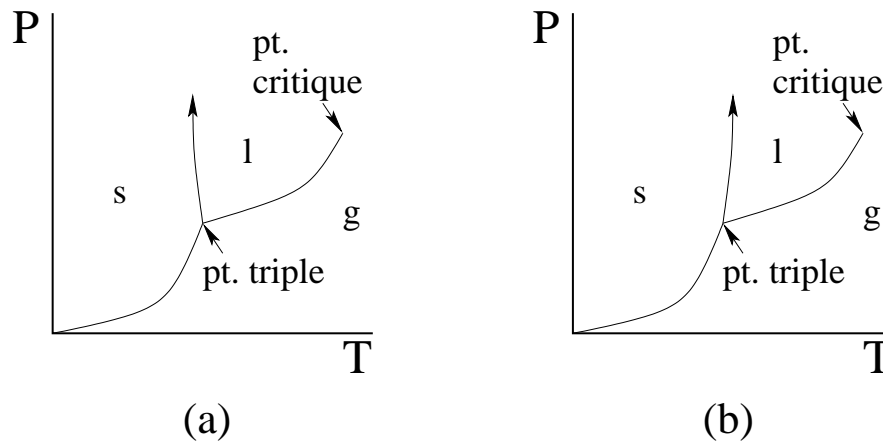


FIGURE 17 – (a) Diagramme de phase dans le cas de l’eau (pas à l’échelle). (b) Diagramme de phase dans le cas de toute autre substance (ou presque?). Les lignes de coexistence $l-g$ et $s-g$ devraient ressembler à des sections de la courbe de la Figure 16 (du moins, loin du point critique).

4.5 Exemple : Transitions de phase dans le fluide van der Waals

Certaines propriétés thermodynamiques du gaz van der Waals ont déjà été calculées afin de comparer ce modèle semi-empirique au gaz parfait. Un autre aspect de ce modèle est qu’il prédit des transitions de phase – bien qu’il prend un peu d’ingéniosité pour les voir! (Donc l’appellation «fluide», pour tenir compte des deux phases gaz et liquide).

On a déjà motivé l’équation d’état, qui tente de tenir compte des forces entre les particules et de leur volume fini; cette équation d’état est ⁶

$$\left(P + a \frac{N^2}{V^2}\right) \left(1 - b \frac{N}{V}\right) = \frac{N}{V} k_B T.$$

La forme des isothermes est la première indication que quelque-chose d’étrange se passe dans ce modèle (voir la Figure 18). Si la température est au-dessus d’une certaine température (la température critique T_c), les isothermes sont monotones : une réduction de volume donne lieu à une augmentation de pression. À T_c , il y a un point où l’isotherme est horizontale. En dessous de T_c , il y a un intervalle de volumes où la pression *diminue* lorsque le volume est réduit – un comportement étrange (et en désaccord avec la réalité). On va voir que ces états du système ne sont pas stables : une transition de phase a lieu qui fait en sorte que le système change de la phase gazeuse à la phase liquide sans se trouver dans cette région instable. Si la température est suffisamment faible, l’équation d’état indique des pressions

6. Il y a un léger changement de notation ici, car l’équation est exprimée en terme du nombre de particules N et non pas le nombre de moles n ; en particulier, a et b diffèrent des définitions précédentes de facteurs du nombre d’Avogadro N_A .

négatives, qui ne correspond non plus à la réalité. Les hypothèses de base du modèle ne sont pas valides.

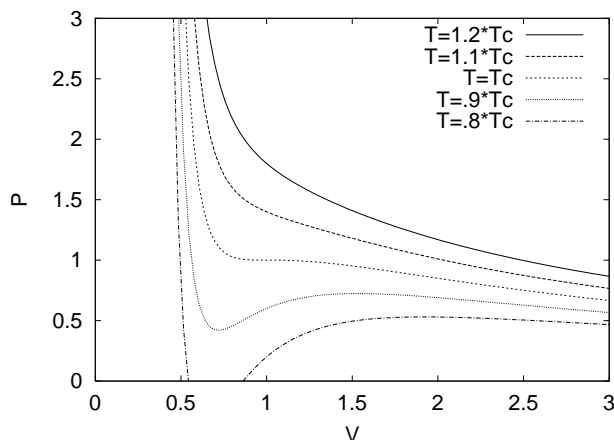


FIGURE 18 – Isothermes dans le modèle van der Waals. P est mesurée en unités de P_c ; V en unités de V_c .

4.5.1 Point critique.

Nous pouvons déterminer le point critique du modèle vdW, de la manière suivante. On isole P :

$$P = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{N^2}{V^2} a. \quad (58)$$

Si $T = T_c$, il y a un et seulement un point où $dP/dV = 0$; au-dessus il n'y en a aucun; en dessous il y en a deux. La dérivée est nulle si

$$\frac{V^3}{(V - Nb)^2} = \frac{2Na}{k_B T}.$$

Au point critique il n'y a qu'une solution; on trouve

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, \quad V_c = 3Nb, \quad T_c = \frac{8a}{27k_B b}. \quad (59)$$

Le fait qu'il n'y a que deux paramètres dans le modèle vdW implique que nous pouvons tester la validité du modèle de la manière suivante. On fixe les valeurs des deux paramètres en insistant que le modèle concorde avec deux observations expérimentales; toute autre quantité peut être calculée théoriquement et comparée avec l'observation.

Par exemple, considérons le cas de l'eau. La pression et la température au point critique sont, par observation, $P_c = 2.2 \times 10^7$ Pa et $T_c = 647$ K. Nous pouvons utiliser le premier et le dernier

membre de (59) afin de déterminer a et b ; on obtient $a = 27(k_B T_c)^2 / 64 P_c = 1.53 \times 10^{-48} \text{ J}\cdot\text{m}^3$ et $b = k_B T_c / 8 P_c = 5.1 \times 10^{-29} \text{ m}^3$. Du deuxième membre, on calcule $V_c / N = 3b = 1.53 \times 10^{-28} \text{ m}^3$. Expérimentalement, le volume d'une molécule d'eau au point critique est $9.3 \times 10^{-29} \text{ m}^3$; le rapport théorie/expérience est autour de 1.6 – c'est-à-dire, ce n'est pas spectaculaire.

4.5.2 Transition de phase vdW.

Le comportement étrange mentionné ci-dessus est sûrement étrange, mais est-ce qu'on abandonne le modèle vdW à cause de cela? Pas nécessairement. En fait, la résolution du problème nous amène à la conclusion que le modèle vdW décrit des transitions de phase – une faiblesse à première vue devient un point fort. On peut dire que le modèle vdW est intéressant non pas parce qu'il donne une bonne description quantitative des fluides réels (comme on vient de voir dans la section précédente), mais parce que, malgré sa simplicité, il est capable de décrire qualitativement le comportement des fluides réels, et en particulier, un aspect assez complexe de ce comportement : la transition de phase.

On peut tourner le graphique PV de sorte que P soit horizontale et V vertical, et imaginer que la variable qu'on contrôle est la pression sur le système. Pour $T < T_c$, il y a un intervalle de pressions qui correspond à trois volumes. Pour cette pression-là, donc, il existe trois phases possibles de densités différentes. Mais la stabilité de chacune de ces phases n'est pas garanti : celui de moindre μ (ou G pour une quantité donnée de matière) est stable. Nous pouvons évaluer $G(V)$ pour une température donnée et déterminer la phase la plus stable.

L'identité thermodynamique exprimée en terme de G est $dG = -SdT + VdP + \mu dN$. Si T et N sont des constants, nous avons simplement $dG = VdP = V(\partial P / \partial V)_{T,N} dV$, qui s'intègre afin de déterminer G modulo une fonction additive de T et N :

$$G(V, T, N) = \int V \frac{\partial P}{\partial V} dV + G_0(T, N). \quad (60)$$

Nous pouvons calculer la dérivée partielle à partir de l'équation d'état; le résultat est

$$\frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{Nk_B T}{(V - Nb)^2} + \frac{2N^2 a}{V^3}.$$

Eq. (60) s'intègre maintenant pour donner

$$G = -Nk_B T \ln(V - Nb) + \frac{N^2 k_B T b}{V - Nb} - \frac{2N^2 a}{V} + G_0(T, N). \quad (61)$$

La façon la plus simple de procéder (je crois!) est de tracer la courbe G vs P , chacun étant connue en fonction de V (G dans (61), P dans (58)). Le résultat est montré dans la Figure 19(a).

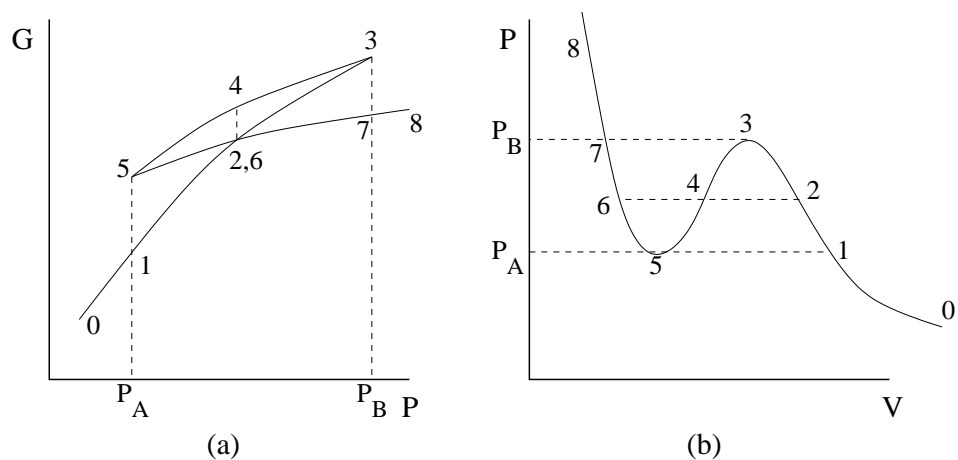


FIGURE 19 – (a) $(G(V), P(V))$. (b) Les mêmes points dans le plan PV . Graphiques pas à l'échelle!

Comment est-ce qu'on interprète cette figure? Pour une pression qui ne correspond qu'à un état (c'est-à-dire, pour $P < P_A$ et pour $P > P_B$), il n'y a aucune ambiguïté. Pour $P_A < P < P_B$, trois états sont possibles; celui de moindre G est l'état stable. Donc, le petit triangle 23456 dans cette figure correspond à des états meta-stables, et si nous forçons le système de se trouver dans l'un de ces états, le système ferait une transition vers l'état de moindre G du même volume.

À une et seulement une pression, il y a deux états stables; ce sont les deux états 2 et 6. Cette pression est celle qui permet une coexistence des deux phases à cette température-là.

Si nous imaginons une réduction lente du volume du fluide à partir de l'état "0", le fluide monte la branche de droite de la Figure 19 (b) 0 – 1 – 2. Une réduction subséquente cause non pas une continuation sur cette même branche vers l'état 3, mais une conversion du fluide de l'état 2 à l'état 6, à pression constante. Pendant cette conversion il y a coexistence des deux phases : une transition de phase est en train de se faire. Une fois que tout le fluide est dans l'état 6, il monte la branche de gauche 6 – 7 – 8.

Ce qu'il reste à déterminer est la position des points 2 et 6 - c'est-à-dire, la hauteur du palier de coexistence à la température sous considération. Il y a une méthode très élégante, et qui s'exprime bien graphiquement; c'est la *construction de Maxwell*. Les points 2 et 6 de la Figure 19 sont les seuls points sur un palier horizontal de la même valeur de G . Donc le changement de G le long de l'isotherme de 2 à 6 est nul :

$$0 = \Delta G = \int_{23456} dG = \int_{23456} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N} dP = \int_{23456} V dP.$$

Cette intégrale a une interprétation graphique qui se voit plus facilement dans le plan VP (P le long de l'axe horizontal – voir la Figure 20).

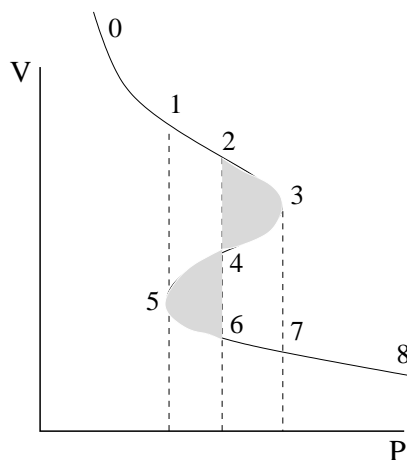


FIGURE 20 – Construction de Maxwell. Les deux régions hachurées sont de la même superficie.

Mathématiquement,

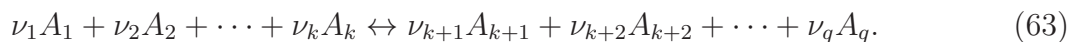
$$\begin{aligned}
 0 &= \int_{23} V dP + \int_{34} V dP + \int_{45} V dP + \int_{56} V dP \\
 &= \left(\int_{23} V dP - \int_{43} V dP \right) - \left(\int_{54} V dP - \int_{56} V dP \right). \quad (62)
 \end{aligned}$$

Ces 4 intégrales sont, respectivement, l'aire en dessous de l'arc 23, celle en dessous de l'arc 43, celle en dessous de l'arc 54, et celle en dessous de l'arc 56. Donc, la première parenthèse du dernier membre de (62) donne l'aire de la région «triangulaire» 234; la deuxième parenthèse donne l'aire de la région «triangulaire» 456. Donc, la construction de Maxwell énonce que la position du palier de coexistence dans le plan PV est celle qui forme deux régions «triangulaires» de superficies égales.

Cette construction n'est pas restreinte au modèle vdW; elle s'applique à n'importe quelle équation d'état avec les caractéristiques qualitatives du modèle vdW.

4.6 Réactions chimiques

Les réactions chimiques sont une autre situation dans laquelle le nombre de chaque molécule n'est pas conservé. La forme générale d'une réaction chimique est :



Les substances à la gauche sont les *réactifs*; celles à la droite sont les *produits* de la réaction. Les ν_i sont des entiers (ou parfois des fractions) et sont les *coefficients stoechiométriques*.

Une réaction peut aller dans les deux sens, et la condition d'équilibre se trouve lorsque le nombre de réactions gauche→droite par unité de temps égale au nombre de réactions droite→gauche par unité de temps. Les concentrations d'équilibre dépendent des concentrations initiales et de la nature dynamique de la réaction (par exemple, si elle est exothermique ou endothermique).

Regardons intuitivement la dissociation de l'eau :



L'eau est plus stable que les ions : il coûte de l'énergie pour séparer une molécule d'eau en H^+ et OH^- . Donc, on penserait naïvement qu'en équilibre on n'a aucune dissociation : la concentration des ions est nulle. Ce n'est pas le cas, car les molécules d'eau sont toujours en mouvement et entrent constamment en collision l'une avec l'autre. De temps en temps (rarement, il arrive, à la température de la pièce), une collision entre deux molécules provoque une dissociation de l'une des molécules. Les ions vont recombiner (ou vont recombiner avec d'autres partenaires), mais en moyenne il y a une petite fraction de molécules dissociées.

Il est clair que la température du système aura un effet sur l'équilibre d'une réaction chimique ; par exemple, dans la dissociation de l'eau on s'attend à ce que les concentrations d'équilibre des ions augmentent avec T car il arrive plus souvent qu'une collision va provoquer une dissociation.

Quelle est la condition d'équilibre ? Pour un système en équilibre à pression et température constantes, G est minimisée. Or, $G = G(P, T, N_1, \dots, N_q)$; le changement de G causé par des changements des nombres des participants dans une réaction chimique est

$$dG = \frac{\partial G}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial G}{\partial N_2} dN_2 + \dots + \frac{\partial G}{\partial N_q} dN_q = \sum_1^q \mu_i dN_i = 0. \quad (64)$$

Mais les changements dN_i ne sont pas indépendants : ils sont en proportion avec les coefficients ν_i de la réaction. Si dN réactions ont eu lieu, alors

$$\begin{aligned} dN_i &= -\nu_i dN && \text{pour les réactifs;} \\ dN_i &= +\nu_i dN && \text{pour les produits.} \end{aligned}$$

Substituant dans (64), on arrive à

$$\boxed{\sum_r \nu_i \mu_i = \sum_p \nu_i \mu_i} \quad (65)$$

où r et p dénotent les réactifs et les produits, respectivement.

Par exemple, pour la dissociation de l'eau, on a $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{H}^+} + \mu_{\text{OH}^-}$.

Si nous connaissons les nombres initiaux de chacune des espèces de molécule, N_i^0 , nous aimerions trouver les nombres finals. Si ΔN (net) réactions ont eu lieu,

$$\begin{aligned} N_i &= N_i^0 - \nu_i \Delta N && \text{pour les réactifs;} \\ N_i &= N_i^0 + \nu_i \Delta N && \text{pour les produits.} \end{aligned}$$

L'ensemble des $\{N_i\}$ sont déterminés par les valeurs initiales et une seule inconnue : ΔN . En principe, on peut déterminer les potentiels chimiques en fonction des N_i , et donc la condition d'équilibre (65) détermine ΔN .

4.6.1 Cas particulier : gaz parfaits.

Si toutes les espèces sont des gaz parfaits, nous pouvons utiliser (56) pour la dépendance de pression des potentiels chimiques :

$$\mu_i(P_i, T) = \mu_i(P_0, T) + k_B T \ln \frac{P_i}{P_0}.$$

Dans une réaction à pression atmosphérique, la pression pertinente pour chaque gaz est sa pression partielle, qui est indépendante de la présence des autres gaz. La pression de référence P_0 est d'habitude 1 atm, car on trouve facilement des données mesurées à pression atmosphérique. Écrivant $\mu_i^0 = \mu_i(P_0, T)$, (65) donne

$$\sum_r \nu_i \left(\mu_i^0 + k_B T \ln \frac{P_i}{P_0} \right) = \sum_p \nu_i \left(\mu_i^0 + k_B T \ln \frac{P_i}{P_0} \right),$$

ou

$$k_B T \left[\sum_r \nu_i \ln \frac{P_i}{P_0} - \sum_p \nu_i \ln \frac{P_i}{P_0} \right] = \sum_p \nu_i \mu_i^0 - \sum_r \nu_i \mu_i^0$$

Dans le membre de droite de cette équation on a le changement de G qui aurait eu lieu si tous les participants étaient à pression P_0 ; dans le membre de gauche on a les contributions venant du fait que chacune des pressions partielles n'est pas P_0 . Si nous multiplions par le nombre d'Avogadro N_A , nous obtenons

$$RT \left[\sum_r \nu_i \ln \frac{P_i}{P_0} - \sum_p \nu_i \ln \frac{P_i}{P_0} \right] = N_A \left(\sum_p \nu_i \mu_i^0 - \sum_r \nu_i \mu_i^0 \right) \equiv \Delta G^0,$$

où ΔG^0 est l'énergie libre de Gibbs standard de la réaction. ΔG^0 dépend des espèces présentes et des ν_i , mais elle est indépendante des quantités des substances présentes; donc ΔG^0 s'applique à la réaction en question, indépendamment (par exemple) des pressions partielles initiales des gaz.

Pour finaliser le développement, divisons par RT :

$$\sum_p \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^{\nu_i} - \sum_r \ln \left(\frac{P_i}{P_0} \right)^{\nu_i} = -\frac{\Delta G^0}{RT}$$

Nous pouvons combiner les logarithmes et prendre l'exponentiel :

$$\boxed{\frac{\prod_p (P_i/P_0)^{\nu_i}}{\prod_r (P_i/P_0)^{\nu_i}} = e^{-\Delta G^0/RT} \equiv K} \quad (66)$$

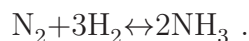
La constante K (un nombre pur) est la *constante d'équilibre* de la réaction (en fait, elle dépend de la température); cette relation est la *Loi d'Action de Masse* (LAM) et est le résultat principal de cette section.

Notez que l'expression $\exp(-\Delta G^0/RT)$ exprime une sorte de compétition entre ΔG^0 d'un côté et l'énergie thermique de l'autre. Une interprétation intuitive (mais pas absolument exacte) est la suivante. ΔG^0 indique le degré auquel le système "aimerait" aller vers les produits : si ΔG^0 est très négative, cela veut dire que le système aimerait aller vers la droite pour chercher un état de moindre énergie. C'est le contraire si ΔG^0 est très positive : le système aimerait rester sous forme des réactifs.

Par contre, ΔG^0 étant une énergie, il faut dire ce qui constitue «très négative» ou «très positive». L'échelle d'énergie à laquelle ΔG^0 se compare est l'énergie thermique d'une mole de particules, RT . Donc, une augmentation de la température aura l'effet de réduire l'effet de ΔG^0 . Ceci se comprend aussi au niveau moléculaire. Si la température est élevée, les molécules ont beaucoup d'énergie cinétique, et une collision aura des bonnes chances de dissocier une molécule formée dans la réaction.

4.6.2 Exemple : fixation d'azote.

La formation de l'ammoniac à partir de ses constituants élémentaires est donnée par la réaction



Pour cette réaction, on calcule ΔG^0 à partir de données sur chacun des gaz :

$$\Delta G^0 = 2G^0_{\text{NH}_3} - G^0_{\text{O}_2} - 3G^0_{\text{H}_2} = 2(-16.45 \text{ kJ}) - 0 - 0 = -32.9 \text{ kJ}.$$

À 298 K, la constante d'équilibre est

$$K = e^{+32.9 \text{ kJ}/(8.3 \text{ J/K})(298 \text{ K})} = 5.9 \times 10^5.$$

La LAM nous donne

$$\frac{P_{\text{NH}_3}^2 P_0^2}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} = 5.9 \times 10^5.$$

Pour déterminer les pressions partielles finales, il faut spécifier les conditions de l'expérience. Voici deux possibilités :

(i) Si nous combinons de l'azote et de l'hydrogène en la même proportion que dans la réaction, 3 moles H_2 pour chaque mole N_2 , quelles seront les pressions finales si la pression totale est 1 atm ? Nous savons que $P_{N_2} + P_{H_2} + P_{NH_3} = P_0$ et $P_{H_2} = 3P_{N_2}$; donc, $P_{NH_3} = P_0 - 4P_{N_2}$. Écrivant $x = P_{N_2}/P_0$, la LAM donne

$$\frac{(1 - 4x)^2}{x(3x)^3} = K \quad \text{ou} \quad \frac{1 - 4x}{\sqrt{27}x^2} = \sqrt{K}.$$

L'équation est quadratique, et se résout facilement. Par contre, comme $K \gg 1$, il est clair que $x \ll 1$, et nous pouvons, à une bonne approximation, faire l'approximation $1 - 4x \simeq 1$; on obtient $x = (27K)^{-1/4} \simeq 1.6 \times 10^{-2}$. Les pressions partielles finales sont :

$$P_{N_2} = xP_0 = 1.6 \times 10^{-2}P_0, \quad P_{H_2} = 3xP_0 = 4.8 \times 10^{-2}P_0, \quad P_{NH_3} = (1 - 4x)P_0 = 0.94P_0.$$

On voit qu'il reste peu des réactifs : la réaction est presque complète.

(ii) La situation est un peu plus compliquée si les proportions initiales ne sont pas proportionnelles aux coefficients stoechiométriques. Par exemple, supposons qu'on commence avec parties égales de N_2 et H_2 . Nous aimerions écrire les trois pressions partielles en terme d'une variable. Si le nombre initial de chacun des réactifs est N_0 , et si xN_0 réactions ont eu lieu, les nombres de chacune des espèces est

$$N_{N_2} = (1 - x)N_0; \quad N_{H_2} = (1 - 3x)N_0; \quad N_{NH_3} = 2xN_0.$$

Les pressions partielles sont

$$\begin{aligned} P_{N_2} &= \frac{N_{N_2}}{N_{\text{tot}}}P_0 = \frac{(1 - x)N_0}{(1 - x + 1 - 3x + 2x)N_0}P_0 = \frac{1 - x}{2 - 2x}P_0 = \frac{1}{2}P_0, \\ P_{H_2} &= \frac{N_{H_2}}{N_{\text{tot}}}P_0 = \frac{1 - 3x}{2 - 2x}P_0, \\ P_{NH_3} &= \frac{N_{NH_3}}{N_{\text{tot}}}P_0 = \frac{x}{1 - x}P_0. \end{aligned}$$

La LAM donne

$$\frac{16x^2(1 - x)}{(1 - 3x)^3} = K.$$

Cette fois, l'équation est cubique, et une solution numérique ou approximative est nécessaire. Or, $K \gg 1$ et $x < 1$; le dénominateur doit être petit. Si nous écrivons $x = 1/3 - \epsilon$ et linéarisons, nous obtenons $\epsilon \simeq (729/32K)^{1/3} = 4.2 \times 10^{-3}$. Les pressions partielles finales se calculent facilement; on obtient

$$P_{N_2} = \frac{1}{2}P_0, \quad P_{H_2} = \frac{9\epsilon}{4}P_0 = 9.5 \times 10^{-3}P_0, \quad P_{NH_3} = \left(\frac{1}{2} - \frac{9\epsilon}{4}\right)P_0 = 0.49P_0,$$

à l'ordre ϵ . La réaction est encore presque complète, dans le sens que l'un des réactifs (H_2) est presque tout converti en ammoniac.

4.7 Exercices

1. **QC** L'énergie libre de Helmholtz d'une mole d'un gaz est donnée par :

$$f = \frac{F}{n} = -\frac{\alpha}{v} - RT \log(v - \beta) + \phi(T),$$

où α et β sont des constantes et où $\phi(T)$ est une fonction de la température seulement. **Trouvez** l'équation d'état du gaz. (Sec. 4.1)

2. L'énergie libre de Helmholtz d'une substance PVT est décrite par l'expression suivante :

$$F = a + bT - cT \ln T - eT \ln V,$$

où a , b , c et e sont des constantes. **Déterminez**, à partir de cette expression :

- (a) l'équation d'état ;
- (b) l'entropie S ;
- (c) l'énergie interne U ;
- (d) l'enthalpie H ;
- (e) les capacités calorifiques C_P et C_V .

(Exprimez vos réponses en terme des constantes a, b, c, e et de P, V, T . Simplifiez autant que possible.) (Sec. 4.1)

3. **QC** L'énergie libre de Gibbs d'un système est donnée par

$$G = A(T) \log \frac{P}{P_0} + B(T)P,$$

où $A(T)$ et $B(T)$ sont des fonctions de la température et P_0 est une constante. **Trouvez** l'équation d'état. (Sec. 4.2)

4. **QC** L'énergie libre de Gibbs de N molécules d'une substance hydrodynamique (c'est-à-dire, une substance PVT) est donnée par

$$G = -Nk_B T \log \frac{P}{P_0} - Pb + \phi(T),$$

où b est une constante et $\phi(T)$ est une fonction de T . **Trouvez** l'équation d'état de la substance. (Sec. 4.2)

5. (a) Dans la section 4.3.1, on a montré que si deux systèmes sont en équilibre thermique, leurs températures s'égalent. **Montrez** que si initialement les températures ne sont pas égales, l'échange de chaleur pour atteindre l'équilibre est du corps de T la plus élevée au corps de T la plus basse.
- (b) Répétez dans le cas de non-équilibre mécanique : **déterminez** la direction de changement de volume si $T_1 = T_2$ mais $P_1 \neq P_2$.

- (c) Répétez dans le cas de non-équilibre chimique : **déterminez** la direction de flux de particules si $T_1 = T_2$ mais $\mu_1 \neq \mu_2$.
(Sec. 4.3.1)
6. (a) **Calculez** la pente de la courbe de coexistence glace-eau autour de $P=1$ atm.
(b) Un échantillon de glace à -2° C est comprimé de façon isotherme. **Trouvez** la pression lorsque la glace commence à fondre.
(c) **Calculez** $(\partial P/\partial T)_v$ de la glace.
(d) Un échantillon de glace à -2° C est mis dans un contenant de volume fixe et est chauffé lentement jusqu'à ce qu'il fonde. **Trouvez** la température et la pression au moment où la glace commence à fondre. (Suggestion : un graphique de la courbe de coexistence glace-eau et de (P, T) pour ce processus pourrait être utile.)
(Sec. 4.5.2)
7. Normalement, l'atmosphère contient une composante de vapeur d'eau. La pression partielle de celle-ci est plus petite que la pression d'équilibre de la vapeur à la température ambiante ; ceci explique le fait que l'eau dans un verre d'eau évapore spontanément. Le rapport de la pression partielle de vapeur dans l'air à la pression d'équilibre est dit *humidité relative*. L'air est dit *saturé* si l'humidité relative est 100%. Le *point de rosée* est la température à laquelle la pression de vapeur de l'air correspondrait à une humidité relative de 100%.
(a) Dans la Section 4.4.1, on a dérivé la relation suivante pour la pression d'équilibre en fonction de la température :

$$P(T) = P_0 e^{L/RT_0} e^{-L/RT}.$$

- Faites** le graphique de la pression d'équilibre liquide-vapeur de l'eau entre 0° C et 40° C. (Quelques données nécessaires sont dans Fig 5.11, Schroeder. L'équation ci-haute était dérivée sous l'hypothèse que L est une constante dans l'intervalle de température concernée ; on voit que L ne varie pas beaucoup ; donc, l'approximation est raisonnable. Pour tracer le graphique, prenez une valeur moyenne de L .)
- (b) On suppose que la température et l'humidité relative sont de 30° C et de 90%, respectivement (conditions pas atypiques, malheureusement, en été à Montréal). **Quel** est le point de rosée ?
(c) Même question si l'humidité relative est de 40%.

(Sec. 4.4.1)

8. **QC** Une substance existe en deux phases solides (e.g. deux cristaux différents), A et B. La phase A est la moins énergétique des deux (donc, il faut ajouter une chaleur latente pour faire une conversion $A \rightarrow B$) ; la phase A est aussi moins dense que B. **Est-ce que** la pente de la courbe de coexistence des deux phases dP/dT est positive ou négative ?

(Sec. 4.4.3)

9. Le carbonate de calcium, CaCO_3 , existe en deux phases solides distinctes : le calcite (c) et l'aragonite (a). Voici quelques données thermodynamiques pour 1 mole de ces deux phases, à 298 K et à pression 10^5 Pa : $\Delta G \equiv G_a - G_c = 1.0 \times 10^3$ J ; $S_a = 88.7$ J/K ; $S_c = 92.9$ J/K ; $V_a = 34.15$ cm³ ; $V_c = 36.93$ cm³ ; $C_{P_a} = 81.25$ J/K, $C_{P_c} = 81.88$ J/K.

(a) **Quelle** phase est stable à 298 K, 10^5 Pa ?

(b) **Trouvez** ΔG en fonction de la pression, à température 298 K. (Faites l'hypothèse que les volumes sont indépendants de la pression.) **Y a-t-il** une transition de phase lorsque la pression varie, à cette même température ? **Expliquez**.

(c) **Trouvez** $\Delta S \equiv S_a - S_c$ et ΔG en fonction de la température, à pression 10^5 Pa. (Faites l'hypothèse que les capacités calorifiques C_P sont indépendantes de T .) **Y a-t-il** une transition de phase lorsque la température varie, à cette même pression ? **Expliquez**.

(Sec. 4.4.3)

10. La température de fusion d'une substance inconnue est 100 K à la pression atmosphérique. Un accroissement de pression de 100 atm abaisse la température de fusion de 0.1 K.

(a) Dans un état d'équilibre, **est-ce que** la phase liquide ou solide se trouve au fond du contenant ? (C'est-à-dire, est-ce que les "glaçons" de cette substance flottent ?)

(b) La chaleur latente de fusion de la substance est 10^5 J/mole ; le volume spécifique de la phase liquide est 0.01 litres/mole. **Trouvez** le volume spécifique de la phase solide.

(Sec. 4.4.3)

11. La courbe de coexistence liquide-gaz d'une substance est l'ensemble de points (T, P) qui vérifient la condition d'équilibre

$$\mu_l(T, P) = \mu_g(T, P). \quad (67)$$

Cette équation s'applique à la situation où la seule composante des deux phases est la substance en question. Par contre, lorsque l'évaporation a lieu en présence d'un autre gaz, même si le gaz est inerte (ne réagit pas avec la substance initiale), il faut tenir compte de l'effet de cet autre gaz : la pression sur la phase liquide est celle de la phase gazeuse PLUS celle du gaz inerte.

On considère l'évaporation de l'eau en présence d'un gaz inerte (e.g. l'atmosphère), à température 298 K. (L'argument T sera donc supprimé dans la suite.) La condition d'équilibre est modifiée à :

$$\mu_l(P_t) = \mu_g(P_v), \quad (68)$$

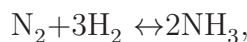
où P_t est la pression totale (celle de la vapeur plus celle de l'atmosphère) et P_v est la pression de la vapeur seulement. Eq. (68) peut être vue comme une relation implicite pour P_v en fonction de P_t .

En l'absence de l'air, la pression de vapeur de l'eau (à 298 K) est $P_0 \equiv 0.032 \text{ atm} \simeq 3.2 \times 10^3 \text{ Pa}$. (Donc, une solution de (68) est $P_v(P_t = P_0) = P_0$.)

- (a) À partir de la relation $(\partial G/\partial P)_{T,N} = V$, **trouvez** μ_l et μ_g de l'eau en fonction de P . (Faites l'hypothèse que le volume d'une molécule d'eau dans la phase liquide, v_l , est indépendant de la pression ; faites également l'hypothèse que la vapeur est un gaz parfait. Les potentiels chimiques sont déterminés à une constante près.)
- (b) Utilisez Eq. (68), (a) et le fait que les potentiels chimiques sont égaux à pression P_0 afin de **déterminez** la pression de vapeur de l'eau en fonction de la pression totale P_t .
- (c) **Est-ce que** la présence de l'atmosphère augmente ou diminue la pression de vapeur de l'eau ?
- (d) Si $P_t \sim 1 \text{ atm}$, **est-ce que** la présence de l'air a un grand effet sur P_v ? (Prenez $v_l \simeq 3 \times 10^{-29} \text{ m}^3$.)
- (e) Sinon (petit indice), **quelle** pression atmosphérique (en atm) serait nécessaire pour changer P_v d'un facteur de l'ordre de deux ?

(Sec. 4.4.1)

12. À la Section 4.6.2, on a étudié la réaction



à $P = 1 \text{ atm}$ et $T = 298 \text{ K}$. On a constaté que, si on commence avec N_2 et H_2 en proportion 1 : 3, les concentrations d'équilibre des réactifs est très faible : il y a une conversion presque complète à NH_3 .

À $T = 500^\circ \text{ C} = 773 \text{ K}$, il s'avère que la constante de réaction est 6.9×10^{-5} .

- (a) **Calculez** les pressions finales si on commence avec N_2 et H_2 en proportion 1 : 3, et que la réaction a lieu à $P = 1 \text{ atm}$ et à $T = 773 \text{ K}$.
- (b) **Répétez** si la pression est 400 atm (T toujours 773 K).

(Sec. 4.6.2)

13. La Loi d'Action de Masse (LAM) d'une réaction peut s'écrire en terme des concentrations des gaz qui y participent, plutôt que leurs pressions partielles. En fait, cette forme de la LAM s'applique à d'autres cas physiques que des gaz parfaits. Par exemple, pour une solution diluée on exprime les concentrations en terme de molalités m_i (la molalité étant un nombre pur qui est le nombre de moles d'une substance par kg de solution). Par exemple, si la réaction $\text{A} + \text{B} \leftrightarrow \text{C} + \text{D}$ a lieu dans une solution diluée, la Loi d'Action de Masse s'écrit :

$$\frac{m_C m_D}{m_A m_B} = K,$$

où K est la constante d'équilibre.

- (a) Dans l'eau liquide, le processus $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ peut dissocier les molécules d'eau. Dans ce cas, comme les faibles concentrations des ions n'aura aucun effet sur la molalité de l'eau, on dit que la solution est diluée, et on absorbe la molalité de l'eau dans une redéfinition de la constante d'équilibre; la LAM s'écrit

$$m_{\text{H}^+} m_{\text{OH}^-} = K.$$

Il s'avère que $K = 10^{-14}$ à 298 K.

Si l'on commence avec de l'eau pure, **quelles** sont les molalités des deux ions en équilibre? Le pH d'une solution est défini selon $pH = -\log_{10} m_{\text{H}^+}$. **Quel** est le pH de l'eau?

- (b) L'acide HCl dissocie dans l'eau à 100% en $\text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Si l'on dilue x moles de HCl dans un litre d'eau, **quelle** est la concentration finale de H^+ et de OH^- dans la solution finale? **Quel** est le pH de cette solution? (On suppose que x soit suffisamment petit pour que la solution soit diluée.)

(Sec. 4.6.1)

14. **QC** Trois gaz parfaits A, B, C participent à la réaction



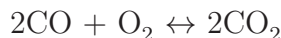
Dans une expérience à la pression atmosphérique P_0 , on trouve que la moitié des molécules A sont dissociées. **Trouvez** la constante d'équilibre K de la réaction. (Sec. 4.6.1)

15. **QC** Quatre gaz parfaits A, B, C, D participent à la réaction



Si on commence avec des quantités égales de chaque substance, et que $G_A^0 = G_B^0 > G_C^0 = G_D^0$, **lesquelles** des densités seront les plus grandes en équilibre : (A, B) ou (C, D) ? **Expliquez** brièvement. (Sec. 4.6.1)

16. On considère la réaction chimique



dans l'atmosphère. La pression totale est $P_0 = 1$ atm, et la température est $T_0 = 298$ K.

- (a) **Écrivez** la Loi d'Action de Masse pour la réaction ci-haute, en terme de l'énergie libre de Gibbs standard de la réaction ΔG_0 , T_0 , et les pressions pertinentes.
- (b) À pression P_0 et à température 298 K, on trouve $\Delta G_0 = -565.96$ J. **Trouvez** le rapport $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ à P_0 et T_0 . (Remarque : L'atmosphère est, à une bonne approximation, 21% O_2 et 79% N_2 , avec une faible concentration d'autres gaz (tels que CO et CO_2).)

- (c) Si la température augmente, **est-ce que** ce rapport augmente, diminue, ou reste invariant ?

(Sec. 4.6.1)

17. Trois substances A , B et C sont reliées par deux réactions chimiques :



Curieusement, les ΔG_0 pour les deux réactions sont égales. Les substances peuvent être traitées comme des gaz parfaits.

- (a) **Écrivez** la Loi d'Action de Masse pour chacune des deux réactions, en terme des variables $x_i = P_i/P_0$, $i = A, B, C$.
- (b) La réaction a lieu à pression totale P_0 ; donc, $x_A + x_B + x_C = 1$. Éliminez deux des trois variables x afin de **trouvez** une équation pour la troisième. La **solutionnez**, si possible.
- (c) On va étudier la limite de basse température. Si $|\Delta G_0| = 2.5$ kJ, **qu'est-ce qui** constitue «basse température» ?
- (d) À basse température, **trouvez** les pressions partielles P_i (en terme de la constante d'équilibre $K = \exp -G_0/k_B T$), si $\Delta G_0 > 0$. (Si vous trouvez un résultat trivial [e.g. $x_i = 0$ ou 1], vous devriez aller plus loin, si possible, afin de calculer une valeur plus précise.)
- (e) **Est-ce que** ce résultat concorde qualitativement avec votre intuition ? **Expliquez**.

(Sec. 4.6.1)

18. L'acide H_2SO_4 se dissocie en solution aqueuse en $\text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$; HSO_4^- se dissocie en $\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. La LAM pour ces deux réactions s'écrit, respectivement,

$$\frac{m_{\text{H}^+} m_{\text{HSO}_4^-}}{m_{\text{H}_2\text{SO}_4}} = 10^2; \quad \frac{m_{\text{H}^+} m_{\text{SO}_4^{2-}}}{m_{\text{HSO}_4^-}} = 10^{-1.9} = 0.0126.$$

- (a) **Montrez** que la première réaction est essentiellement complète, si la solution est considérée diluée (moins d'une molécule de l'acide pour 1000 molécules d'eau, disons). (Vous pouvez négliger l'effet de la deuxième réaction, et la présence d'ions H^+ provenant de la dissociation de l'eau.)
- (b) Si la molalité initiale de H_2SO_4 est de 5×10^{-5} , **montrez** que la deuxième réaction est essentiellement complète aussi. Dans ce cas, **quel** est le pH de l'eau ?
- (c) Si les molalités de HSO_4^- et SO_4^{2-} sont égales l'un à l'autre en équilibre, **quel** est le pH de la solution ?

(Sec. 4.6.1)