



# **BASES DE THERMODYNAMIQUE**

**SM3004**

**Cours**

# BASES DE THERMODYNAMIQUE

## INTRODUCTION

<b>CHAP 1 : DECOUVRONS LE MONDE DE LA THERMODYNAMIQUE</b>	1
<b>I - Généralités :</b>	1
1) Décrivons quelques expériences	1
2) Quel point commun entre ces trois expériences	3
3) Quelques définitions	3
4) Le schéma à 2 compartiments, le monde en miniature	5
5) Précisons les choses avec un exemple	6
<b>II - L'état d'équilibre macroscopique :</b>	8
1) Energie totale	8
2) Postulat de conservation de l'énergie	9
3) L'énergie interne U	9
4) Grandeurs d'état	9
5) Variables (fonctions) d'état intensives / extensives	11
6) Variations de l'énergie interne	11
<b>III - Le contenu de l'état d'équilibre :</b>	12
1) Description d'une expérience	12
2) Bilan énergétique	14
<b>CHAP 2 : A LA RECHERCHE DE L'ENTROPIE</b>	17
<b>I - Le système à l'échelle atomique :</b>	17
1) L'impossible photographie	27
2) Etats microscopiques d'un système	17
<b>II - Du microscopique à l'état d'équilibre macroscopique :</b>	18
1) Un modèle simplifié de gaz	18
2) Postulat de la thermodynamique	19
3) Lien avec l'entropie	20
<b>CHAP 3 : LES GRANDEURS D'ETAT <math>T, p, \mu</math></b>	
<b>I - Définition des paramètres T, p et <math>\mu</math></b>	21
1) A partir de $U(S, V, N)$	21
2) Une formulation équivalente des équations d'état	22
3) Signification physique des équations d'état	23
4) A propos de la constante de Boltzmann	24

5) En résumé	25
<b>II - Coefficients thermoélastiques et calorimétriques:</b>	26
1) Généralités	26
2) Coefficients thermoélastiques	26
3) Coefficients calorimétriques	26
4) Quelques relations utiles	30
<b>ANNEXE : quelques rappels sur les fonctions à plusieurs variables</b>	31
<b>CHAP 4 : DE NOUVELLES FONCTIONS D'ETAT</b>	33
<b>I - Quelques définitions :</b>	33
1) Variables naturelles d'une fonction	33
2) L'énergie libre F	33
3) Autres exemples	34
<b>II - Quelques relations utiles :</b>	35
1) Relation de Gibbs-Duhem	35
2) Potentiel chimique molaire	36
3) Un autre exemple de fonction d'état normalisée	37
<b>III – Application au gaz parfait :</b>	37
1) Potentiel chimique d'un gaz parfait	37
2) Coefficients calorimétriques d'un gaz parfait	38
<b>IV – Application aux systèmes incompressibles :</b>	38
<b>CHAP 5 : TROUVER L'ETAT D'EQUILIBRE</b>	39
<b>I - Retrouvons l'état d'équilibre :</b>	39
1) Description d'une expérience	39
2) Etats d'équilibre contraints et naturel	40
<b>II - Théorème d'extremum pour un système isolé :</b>	41
1) Un exemple en mécanique	41
2) Cas de la thermodynamique	42
3) Un exemple d'utilisation du théorème d'extremum	43
<b>III - Le théorème d'extremum se transpose :</b>	45
1) Un premier exemple	45
2) Compliquons l'expérience	47
3) Un autre exemple	48
<b>CHAP 6 : MELANGE DE PLUSIEURS CORPS PURS</b>	49
<b>I - Généralités</b>	49
1) Relation de Gibbs-Duhem	49

2) Potentiels chimiques, activités	50
3) Grandeurs de mélange	50
<b>II - Mélange idéal</b>	51
1) Mélange idéal de gaz	51
2) Solution idéale	54
<b>III - Limite idéalement diluée</b>	56
1) Généralités	56
2) Limite diluée	56

# INTRODUCTION

## *Expérience, théorie et modèle :*

La physique et la chimie sont par nature des sciences expérimentales. La réalisation d'expériences et leur analyse sont donc essentielles. C'est le plus souvent par l'**expérience** que les sciences expérimentales progressent, même si l'élaboration de **théories** et de **modèles** est aussi une étape très importante. Ces trois concepts étant essentiels pour comprendre ce cours, nous commencerons ici par les définir en prenant un exemple emprunté à la thermodynamique.

### **L'expérience :**

Au XIX<sup>ème</sup> siècle, de nombreuses expériences ont été consacrées aux gaz. Parmi les résultats obtenus, citons en un, connu sous le nom de « loi de Mariotte » : pour un gaz dilué, le produit  $pV_{\text{mol}}$  (où  $p$  est la pression et  $V_{\text{mol}}$  le volume occupé par une mole de gaz) ne dépend que de la température. Ce résultat peut être obtenu de manière purement empirique. Il suffit pour cela de disposer d'appareils de mesure (en particulier d'un thermomètre et d'un baromètre) et de faire l'expérience qui consiste à mesurer  $V_{\text{mol}}$ , à une température donnée, en fonction de la pression. Notons que la loi de Mariotte a joué un rôle essentiel dans le développement de la thermodynamique puisqu'elle a permis de définir une nouvelle échelle de température, la **température absolue**  $T$ , en posant :

$$pV_{\text{mol}} = RT$$

où  $R$  est la « constante des gaz parfaits » dont nous reparlerons.

On peut noter que, dans cette logique purement expérimentale, la formule ci-dessus n'est pas démontrée mais simplement **posée**. De plus, même si l'on s'est persuadé par l'expérience que la loi s'applique pour un grand nombre de gaz, il est purement gratuit de supposer que l'on peut généraliser cette loi à tous les gaz dilués. Pourquoi un nouveau gaz n'échapperait-il pas à la règle ?

### **Théorie et modèle :**

Pour conforter un résultat expérimental, la démarche adoptée par les scientifiques consiste à élaborer des théories. Une théorie permet de décrire toute une classe de phénomènes physiques ou physico-chimiques. Ainsi, la théorie de l'électromagnétisme discute de l'ensemble des phénomènes électriques ou magnétiques. Dans le cadre d'une théorie, on analyse souvent un problème donné en construisant un modèle. Il s'agit par exemple de

décrire un dispositif expérimental, éventuellement en le simplifiant, pour pouvoir appliquer une théorie et expliquer les résultats obtenus par l'expérience. On schématisera par exemple un circuit électrique par un ensemble de résistances et de capacités pour pouvoir en calculer l'impédance et la comparer à la mesure.

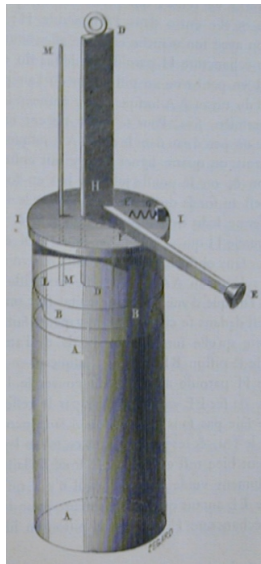
Si l'on veut comprendre le comportement d'un gaz dilué, la théorie à utiliser est la **thermodynamique**, introduite dans la suite de ce cours. Ayant compris les bases de cette théorie, nous pourrons construire un modèle simple de gaz dilué, le **modèle du gaz parfait**. Grâce à ce modèle, nous **démontrerons** la relation  $pV_{\text{mol}} = RT$ , ce qui permettra en particulier de discuter le domaine de validité de cette expression.

Expérience et approche théorique sont donc complémentaires. Même si la seconde occupe la plus grande place dans un cours, il faut garder à l'esprit que les raisonnements effectués sont presque toujours guidés par l'expérience. Ce point de vue met en évidence l'importance des travaux pratiques dont le but est de permettre aux étudiants d'illustrer et d'approfondir les notions introduites en cours.

### ***Une brève introduction à la thermodynamique :***

Chaque théorie, chaque partie de la science que les étudiants découvrent à l'Université a son histoire. Celle-ci est souvent compliquée, semée d'embûches : la science ne se construit pas de manière « linéaire » et certaines intuitions la font progresser, tout en semblant *a posteriori* bien étranges. Progressivement se construit la forme la plus achevée qui est aussi en général la plus abordable, la plus facile à enseigner, car les idées y sont présentées dans l'ordre le plus logique. Connaître l'histoire de cette science, ses versions antérieures, relève plutôt de l'histoire des sciences, discipline malheureusement trop peu enseignée à l'Université.

La thermodynamique n'échappe pas à cette règle. C'est une science qui naît à la fin du XVII<sup>ème</sup> siècle. D. Papin (physicien français, 1647-1714) imagine alors l'ancêtre des machines à vapeur (figure ci-dessous : le piston à vapeur).



les machines indispensables à l'industrie naissante. On dit que Denis Papin eut l'idée de construire une machine utilisant la vapeur d'eau



en regardant bouillir de l'eau dans une marmite. La vapeur soulevant le couvercle, elle pouvait donc aussi repousser un piston et ainsi fournir du travail. La motivation initiale était donc de répondre à un besoin industriel essentiel à l'époque : trouver les conditions optimales pour « transformer » la « chaleur » en « travail ». On trouve dans cette phrase les trois mots fondateurs de la thermodynamique. Le nom même donné à cette théorie emprunte à son histoire : il vient du grec

« θερμη » et « δυναμις » qui signifient respectivement chaleur et force. Pourtant, nous verrons dans ce cours qu'aucun de ces trois concepts n'est essentiel pour comprendre la version actuelle de la théorie. A l'époque, on s'intéressait davantage à la **machine thermique** qu'à l'eau qui sert à la faire fonctionner.

Entre le travail de D. Papin et la thermodynamique moderne telle qu'elle est enseignée aujourd'hui, plusieurs étapes importantes vont marquer son histoire :



- en 1824, Nicolas Léonard Sadi Carnot (physicien français, 1796-1832) développe les premières réflexions sur « la puissance motrice du feu et des machines propres à développer cette puissance ». Ces machines servent alors de support expérimental à une réflexion scientifique et à une ébauche de théorie. En 1831, Carnot propose que la chaleur se conserve: un moteur thermique ne peut fournir du travail que s'il emprunte de la chaleur à la source chaude et en restitue à la source

froide.

- en 1860 : une nouvelle étape importante est franchie par James Prescott Joule (physicien et industriel anglais, 1818-1889). Il énonce le principe fondateur de la thermodynamique « L'énergie se conserve, et tout travail peut être



intégralement transformé en chaleur ». Voilà énoncé le **premier principe de la thermodynamique** qui ne fait qu'exprimer un postulat maintenant accepté par tous : la conservation de l'énergie. L'énergie devient alors la grandeur importante de la thermodynamique et en particulier l'énergie propre au système : l'énergie interne  $U$ .

- en 1865 : Rudolph Clausius (physicien allemand, 1822-1888) précise que l'on ne peut pas faire n'importe quoi même si l'énergie se conserve. Il énonce le **second principe de la thermodynamique** qui permettra de définir la **température thermodynamique** ( $T$ ) et une grandeur bien difficile à comprendre par cette approche, **l'entropie** ( $S$ ).



Ainsi, la thermodynamique du XIX<sup>ème</sup> siècle est la science des **transformations**. De plus, le concept d'atome est loin d'être accepté à cette époque. La version historique de la thermodynamique repose donc essentiellement sur des postulats, appelés **principes**, sans référence à la physique à l'échelle atomique. Ces différents postulats constituent un ensemble cohérent pour introduire la thermodynamique, mais cependant très peu abordable. Il est difficile de faire le lien entre l'expérience sur laquelle reposent les raisonnements, le fonctionnement d'une machine à vapeur, et de nombreuses applications modernes de la thermodynamique. Ceci est d'autant plus évident que la plupart de ces applications ne mettent

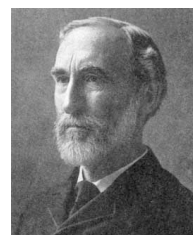
pas en jeu l'étude de transformations. Depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle, nous savons que l'objet premier de la thermodynamique est l'étude de **l'état d'équilibre** d'un système, situation particulière dans laquelle celui-ci se trouve avant ou après une transformation.

- en 1875 : les travaux de Ludwig Boltzmann (physicien autrichien, 1844-1906) démontrent



que la thermodynamique, qui traite avant tout de phénomènes macroscopiques, peut être comprise au niveau microscopique : les atomes existent ! Il introduit la célèbre relation définissant l'entropie d'un système :  $S = k_B \ln(\Omega)$ . Dès lors, il est possible de donner un sens physique à différentes grandeurs comme l'entropie ou la température, grâce au passage de l'échelle atomique (ou microscopique) à la description macroscopique d'un système.

- en 1880 : Josiah Williard Gibbs (physicien américain, 1839-1903) généralise le raisonnement de Boltzmann et définit les fonctions d'état énergie libre (F), enthalpie libre (G)... décrivant un état d'équilibre ; les notions de chaleur et de travail deviennent alors secondaires.



Ainsi, une nouvelle présentation de la thermodynamique se met progressivement en place à la croisée des XIX<sup>ème</sup> et XX<sup>ème</sup> siècles. Cette nouvelle approche, qui s'appuie essentiellement sur la description de l'atome, se verra renforcée par les travaux de Max Planck (1900) et d'Albert Einstein (1905) qui définissent les bases de la théorie de l'atome que l'on appelle la **mécanique quantique**.

C'est cette approche moderne, présentée de la manière la plus simple possible, que nous décrirons dans ce cours. L'état d'équilibre et les variables qui lui sont associées seront décrits dans un premier temps pour un corps pur. Dans un deuxième temps, nous décrirons l'état d'équilibre naturel d'un mélange. Dans cette présentation, l'étude des transformations est une application parmi d'autres de la connaissance de l'état d'équilibre. Nous montrerons également que la thermodynamique permet de trouver l'état d'équilibre d'un système quand celui-ci n'est pas connu. C'est la version moderne du « second principe ».

Ce cours qui présente les bases de la thermodynamique pourra servir d'introduction à de nombreuses applications. Ce sont par exemple l'analyse du fonctionnement des machines thermiques et de leur rendement ou la description des réactions chimiques. Ces deux exemples montrent que la thermodynamique est une science essentielle, à la fois pour la physique et la chimie. Par exemple, c'est grâce à la thermodynamique que de nombreux résultats de recherche en physique et physico-chimie des matériaux sont actuellement discutés dans les laboratoires, comme l'étude des supraconducteurs, des matériaux magnétiques, des polymères ou des cristaux liquides. Nous découvrirons également, à travers de nombreux exemples donnés dans ce cours, que la thermodynamique intervient très souvent dans l'explication de phénomènes de la vie courante.

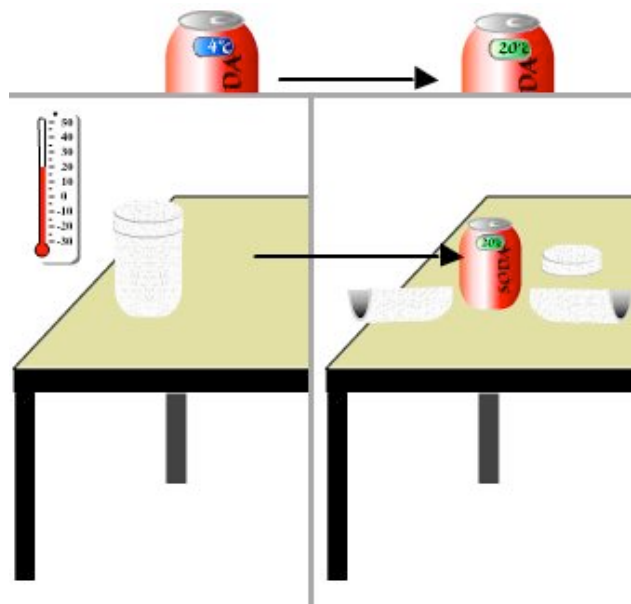


# Chapitre I : DECOUVRONS LE MONDE DE LA THERMODYNAMIQUE

## I - Généralités :

### 1) Décrivons quelques expériences :

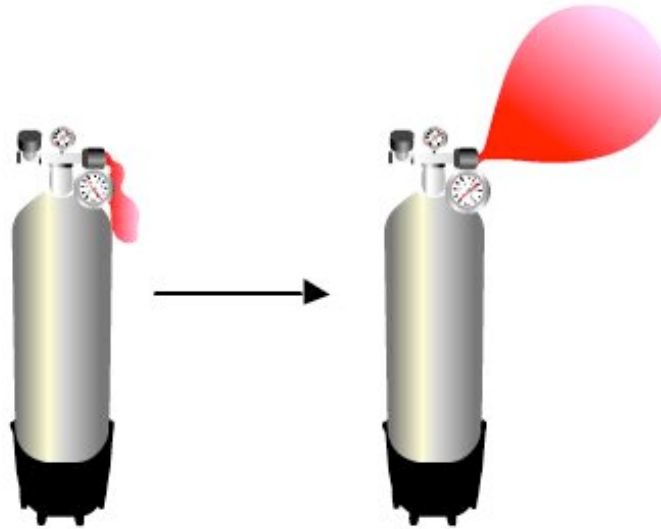
Nous allons, dans un premier temps, décrire trois expériences facilement réalisables. Le but est de faire sentir au lecteur quel est l'objet d'étude de la thermodynamique. La première expérience est la suivante :



Vous avez placé depuis longtemps au réfrigérateur un récipient (une canette sur la figure ci-dessus) contenant votre boisson favorite. La température à l'intérieur du réfrigérateur est par exemple de 4°C. C'est aussi la température du liquide contenu dans la canette. Pour maintenir la boisson à cette température à l'extérieur du réfrigérateur (la canette étant par exemple placée sur une table dans une pièce à 20 °C), il faut « isoler » ce récipient, par exemple en l'entourant d'une paroi en polystyrène. Si l'on supprime cette paroi à un instant donné, la boisson va se réchauffer pour atteindre peu à peu la température extérieure. Des échanges, traditionnellement qualifiés de **transfert de chaleur**, se produisent alors entre la canette et son environnement. Nous savons tous que cette évolution n'est pas instantanée. Dans cette expérience, il existe donc deux situations distinctes : celle où la boisson se réchauffe, et celle où la température du liquide a atteint la température de la pièce. Dans ce dernier cas, on dit que le liquide est en **équilibre thermique** avec le milieu extérieur. Notons que le liquide se trouvait aussi en équilibre thermique avec son environnement à l'intérieur du réfrigérateur. Par contre, placé sans protection sur la table, le liquide s'est réchauffé. Dans cette phase

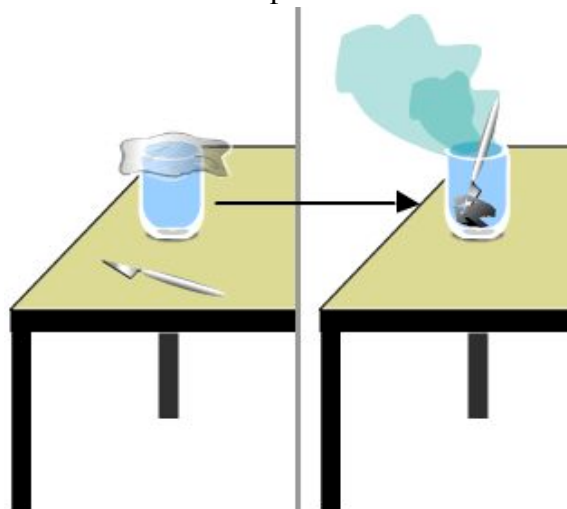
intermédiaire, il est **hors d'équilibre**, on dit qu'il subit une **transformation**, passant d'un **état d'équilibre** à un autre.

Soit maintenant l'expérience illustrée par la figure ci-dessous :



Une bouteille d'hélium est utilisée pour gonfler des ballons de baudruche. Initialement, la bouteille est fermée et un ballon vide est positionné à la sortie de la bouteille. Il est alors totalement dégonflé. Lorsqu'on ouvre la bouteille, du gaz s'en échappe et gonfle le ballon. La bouteille restant ouverte, la pression à l'intérieur de celle-ci est égale à celle dans le ballon. Si l'élasticité du ballon est négligeable, on atteint un **état d'équilibre** lorsque la pression d'hélium dans le ballon est égale à la pression extérieure (bien sûr, l'expérimentateur s'est arrangé pour que la pression dans la bouteille ne soit pas suffisamment grande pour faire éclater le ballon). L'égalité de deux pressions étant réalisée lorsque l'équilibre est atteint, on parle **d'équilibre mécanique**. Ce nouvel équilibre s'établit encore grâce à des échanges avec le milieu extérieur. Nous verrons dans la suite qu'un **transfert de travail** mécanique est mis en jeu dans cette transformation.

Imaginons maintenant une dernière expérience :



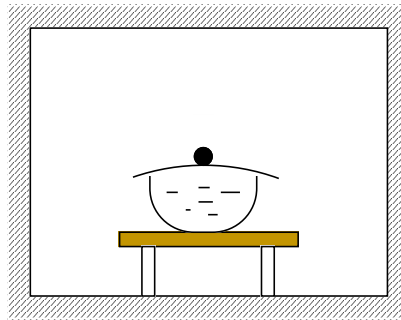
On ouvre une bouteille d'éther dans une pièce fermée. Progressivement, l'odeur d'éther va être perceptible dans la pièce. Des molécules d'éther se sont donc échappées de la bouteille vers la pièce. Comme précédemment, il finit par s'établir un équilibre où une partie des molécules d'éther restera dans la bouteille, le reste se trouvant dans la pièce. Cet équilibre résulte ici d'un **échange de matière** (l'éther). On parle alors d'**équilibre osmotique**.

## 2) Quel point commun y a-t-il entre ces trois expériences ?

De fait, une première analyse des trois expériences précédentes nous a conduit à faire de la thermodynamique sans le savoir. Dans les trois cas, l'expérimentateur provoque une transformation. Au cours de celle-ci, nous observons l'évolution d'un système en fonction du temps. Par exemple, le volume du ballon augmente dans le deuxième exemple. Dans le troisième, la quantité d'éther présente dans la pièce augmente avec le temps. Dans tous les cas, la transformation s'accompagne d'un échange avec l'environnement. A la fin de l'expérience, quand un état d'équilibre est atteint, cet échange n'existe plus. La thermodynamique est la théorie qui va nous permettre de faire une analyse quantitative de ces expériences et en particulier de caractériser la nature de l'état d'équilibre que l'on atteint.

## 3) Quelques définitions :

Prenons la marmite de Denis Papin et intéressons nous à l'eau qu'elle contient. La marmite sur laquelle on place par exemple un couvercle est posée sur une table, dans une pièce :



Choisir de s'intéresser à l'eau contenue dans la marmite, c'est faire le choix d'un **système**. Tout ce qui entoure le système (le « reste de l'univers ») constitue le **milieu extérieur**. Notons que dans l'exemple choisi, les **parois** de la marmite font partie du milieu extérieur, tout comme l'air contenu dans la pièce. Il serait bien sûr possible, pour la même expérience, de faire un choix différent de système (et donc de milieu extérieur). Dans la suite du cours, nous ferons parfois plusieurs analyses d'une même expérience en changeant le système étudié. *Il faut retenir à ce niveau qu'il est impossible d'élaborer un raisonnement thermodynamique sans d'abord parfaitement définir un système.* Pour terminer la description de la figure ci-dessus, on notera que les limites de la pièce sont matérialisées par des hachures. Dans toute la suite, cela voudra dire que ces limites, qui

constituent de nouvelles **parois**, isolent complètement l'intérieur de la pièce de tout ce qui l'entoure. En pratique, il est toujours possible d'isoler une partie de l'univers, seule susceptible de réaliser des échanges avec le système étudié. C'est cette partie « active » de l'univers que nous prendrons comme milieu extérieur. Nous pourrions alors déclarer que l'ensemble système plus milieu extérieur constitue un **système isolé**. Tout ce qui se situe à l'extérieur de cet ensemble pourra alors être ignoré dans les raisonnements.

Précisons alors une caractéristique importante du système (l'eau contenue dans la marmite dans l'exemple choisi). Nous savons tous que l'eau se présente sous forme de molécules de formule chimique  $H_2O$ . Dans une marmite de taille raisonnable, disons un litre, le nombre de molécules d'eau est extraordinairement grand. Rappelons que la masse molaire de l'eau est d'environ 18 g. Pour cette masse d'eau, il y a donc environ  $N_A \approx 6,02 \cdot 10^{23}$  molécules (nombre d'Avogadro) et donc environ  $3,3 \cdot 10^{25}$  molécules dans un litre d'eau. On dit que le système est **macroscopique**. Retenons dès maintenant :

*La thermodynamique est une science qui décrit les systèmes macroscopiques.*

C'est le très grand nombre d'atomes ou de molécules contenus dans la marmite qui est à l'origine de la plupart des propriétés observées. Ainsi, l'eau bout à  $100^\circ C$  (à pression atmosphérique). On dit que l'on observe un changement d'état (ou changement de phase), liquide-vapeur. Il n'y aurait pas de changement d'état si le nombre de molécules n'était pas macroscopique.

Une dernière idée est capitale. La thermodynamique ne permet pas de décrire les systèmes macroscopiques en toute circonstance. Pour préciser ceci, imaginons que, dans l'expérience précédente, la marmite contienne au départ de l'eau chaude (à une température supérieure à celle de la pièce). Nous savons intuitivement ce qui va se passer : l'eau va « se refroidir ». Si l'on attend très longtemps, la température de l'eau dans la marmite sera égale à celle de la pièce. A partir de là, une série de mesures de la température donnera toujours le même résultat. On a atteint un **état d'équilibre** du système. Les mesures effectuées sur le système sont alors indépendantes du temps; le système se trouve dans une situation particulièrement simple. L'étape qui a précédé était beaucoup plus complexe. Ainsi, lorsque l'eau « se refroidit », **sa température n'est plus définie**. Pour s'en convaincre, on peut plonger un thermomètre à différents endroits de la marmite (près des parois ou plus au centre) et on trouvera des valeurs différentes. De plus, la plupart des mesures effectuées sur le système donne des résultats dépendants du temps. Le système étudié est alors **hors d'équilibre** car il subit une **transformation**.

*On appelle ainsi transformation le passage d'un état d'équilibre à un autre.*

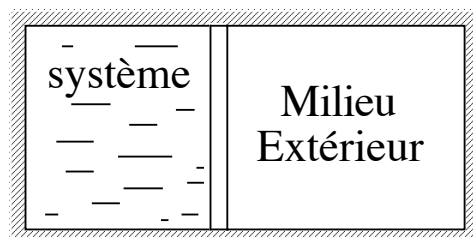
Au XIX<sup>ème</sup> siècle, les premières expériences sur lesquelles furent construits les fondements de la thermodynamique portaient sur des transformations (il faut provoquer une transformation pour produire du travail avec une machine). Paradoxalement, les scientifiques qui ont amélioré la théorie au début du XX<sup>ème</sup> siècle ont montré que le véritable objet d'étude de la thermodynamique était la description de l'état d'équilibre. L'étude des transformations devient alors une application de l'analyse de l'état d'équilibre. Au XIX<sup>ème</sup> siècle, la thermodynamique a, en quelque sorte, été inventée à l'envers. Il est naturel, au début du XXI<sup>ème</sup> siècle, de remettre les choses à l'endroit ! Ce premier chapitre est donc naturellement consacré à la description de l'état d'équilibre.

#### **4) Le schéma à 2 compartiments, le monde en miniature :**

Dans l'expérience précédente, nous avons choisi le système (l'eau dans la marmite) et le milieu extérieur (la pièce plus les parois de la marmite). Précisons tout d'abord le rôle des parois qui séparent le système du milieu extérieur. Dans une expérience réelle, ces parois sont constituées d'une certaine quantité de matière. On peut cependant toujours raisonner en supposant les parois comme une frontière immatérielle. Dans ce cas, elles n'appartiennent ni au système, ni au milieu extérieur. Elles restent cependant essentielles car elles fixent les **conditions aux limites** imposées au système.

Ainsi, si le récipient que l'on sort du réfrigérateur est entouré d'une paroi de polystyrène, le liquide qu'il contient restera à sa température initiale tant que l'on laissera cette paroi isolante. De même, à l'inverse, la bouteille contenant de l'éther peut être poreuse, ce qui entraînera, bouchon fermé, un échange de molécules d'éther entre la bouteille et la pièce. Si cette bouteille est en verre, il faudra l'ouvrir pour permettre cet échange. Ainsi, la nature des parois détermine les échanges possibles entre le système et le milieu extérieur. Lorsque l'échange d'atomes ou de molécules est interdit, on parle de **système fermé**. Si tout échange d'énergie est interdit, on parle de **système isolé**.

Pour compléter les arguments précédents, on notera que l'on va retrouver dans toute la suite le couple système / milieu extérieur. Cet ensemble peut se schématiser de manière très simple : par un schéma à deux compartiments. Ainsi, on peut imaginer déformer continûment la figure précédente pour amener la marmite dans un coin de la pièce, puis déformer la pièce pour se retrouver dans la situation suivante :



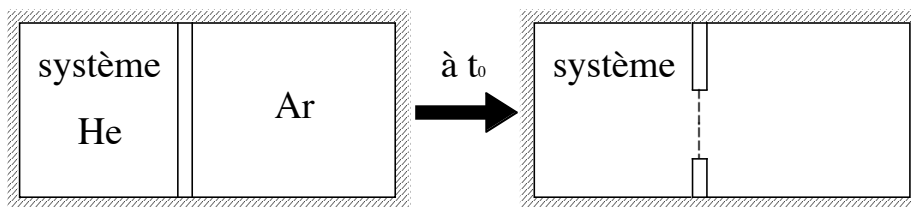
Le compartiment de gauche symbolise alors le système, celui de droite le milieu extérieur. La paroi qui sépare les deux compartiments symbolise l'ensemble des parois existant à la frontière du système. Les hachures rappellent que l'ensemble système plus milieu extérieur constitue un système isolé. Il faut bien sûr réaliser que ce schéma n'est pas « à l'échelle » : en général, le milieu extérieur est de beaucoup plus grande taille que le système lui-même et il faudrait alors dessiner un compartiment de droite beaucoup plus gros que celui de gauche !

Les trois expériences décrites au début de ce chapitre peuvent être schématisées de la même façon, une fois choisis le système et le milieu extérieur. Cela signifie que la forme de la canette dans la première expérience, la forme du ballon et de la bouteille de gaz dans la deuxième ou la forme de la bouteille qui contient l'éther dans la troisième ne sont pas importantes.

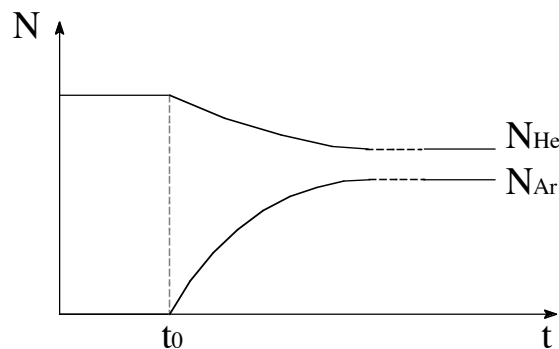
En fait, on peut décrire de nombreuses expériences de thermodynamique grâce à ce schéma à deux compartiments.

### 5) Précisons les choses avec un nouvel exemple :

Considérons un récipient fermé contenant un gaz (par exemple de l'hélium) posé dans une pièce contenant un autre gaz (de l'argon par exemple). Au temps  $t_0$ , on ouvre ce récipient (on perce la paroi). Si l'on adopte la schématisation précédente, nous représenterons l'expérience de la façon suivante :



Mesurons alors le nombre d'atomes d'hélium,  $N_{\text{He}}$ , et d'atomes d'argon,  $N_{\text{Ar}}$ , dans le système (dans le compartiment de gauche) au cours du temps :



Pour  $t < t_0$ ,  $N_{\text{He}}$  et  $N_{\text{Ar}}$  ne dépendent pas du temps. En effet, le système étant préparé ainsi depuis très longtemps, il se trouve alors dans un **état d'équilibre**. De plus,  $N_{\text{Ar}}$  est nul. L'ouverture du récipient à  $t_0$  provoque une **transformation** au cours de laquelle les nombres d'atomes  $N_{\text{He}}$  et  $N_{\text{Ar}}$  dans le système changent. C'est donc grâce à un échange de matière que le système atteint un nouvel état d'équilibre où  $N_{\text{He}}$  et  $N_{\text{Ar}}$  sont maintenant tous les deux non nuls et ne changent plus. On retiendra :

*Lorsque l'état d'équilibre est atteint, il n'y a plus d'échange entre le système et le milieu extérieur*

Une définition plus rigoureuse de l'état d'équilibre d'un système est donc :

*Un état d'équilibre d'un système macroscopique est une situation particulière où le système n'échange rien avec le milieu extérieur et où ses propriétés macroscopiques sont indépendantes du temps.*

On précise ici « propriétés macroscopiques » car il s'agit de résultats de mesures « à notre échelle ». Par exemple, on mesure les nombres  $N_{\text{He}}$  et  $N_{\text{Ar}}$ , ce qui revient à estimer la masse d'hélium ou d'argon présente dans le système. Nous verrons dans le chapitre suivant ce que l'on peut dire si l'on observe le système avec une résolution beaucoup plus grande, pour suivre par exemple les atomes individuellement.

*A contrario*, pendant une transformation, il peut y avoir des échanges entre le système et son environnement. Nous précisons dans la suite la nature de ces échanges.

Nous retiendrons dès maintenant :

*La thermodynamique est la science dont le but premier est de décrire les états d'équilibre d'un système macroscopique.*

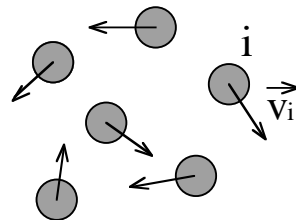
Il est donc indispensable de préciser la nature de l'état d'équilibre et en particulier de définir les grandeurs qui le caractérisent.

## II - L'état d'équilibre macroscopique :

### 1) Energie totale :

Nous savons que l'une des caractéristiques d'un système quelconque (outre sa position, sa vitesse, ...) est son énergie. Ainsi si nous lançons une balle en l'air, cette énergie se compose de deux contributions, l'énergie cinétique et l'énergie potentielle. De manière plus générale, **l'énergie totale** d'un système est donnée par la somme de toutes les contributions à l'énergie.

Prenons l'exemple d'un gaz (par exemple de l'hélium). Si l'on observe ce système à l'échelle atomique (on dit alors que l'on en fait une **description microscopique**), le système est constitué d'un ensemble d'atomes en mouvement :



Dans le cas le plus simple où il n'y a pas d'interaction entre les atomes, l'énergie de ce système est la somme des énergies cinétiques de chaque atome :  $E_c = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2$ , où  $m$  est la masse d'un atome,  $\vec{v}_i$  la vitesse de l'atome  $i$  et  $N$  le nombre total d'atomes.

---

### *A propos de l'origine des énergies en mécanique :*

*On écrit en général l'énergie cinétique d'un atome de masse  $m$  :*

$$\varepsilon_c = \frac{1}{2} m \vec{v}^2$$

*ce qui implique que l'énergie cinétique est nulle quand la vitesse est nulle. Selon la théorie de la relativité restreinte, une formule plus générale est :*

$$\varepsilon_c = mc^2 / \sqrt{1 - \frac{\vec{v}^2}{c^2}}$$

*Lorsque la vitesse  $v$  est petite devant  $c$  (vitesse de la lumière), cette formule devient (on utilise la formule approchée  $1/\sqrt{1-x} \approx 1+x/2$ , pour  $x \ll 1$ ) :*

$$\varepsilon_c = mc^2 + \frac{1}{2} m \vec{v}^2$$

*La nouvelle origine des énergies est donc  $mc^2$ , valeur de l'énergie à vitesse nulle. Elle serait de  $Nmc^2$  pour un système de  $N$  atomes.*

*On retiendra que, dans un problème de mécanique, il faut faire un choix d'origine des énergies. Ceci est vrai, bien sûr, en thermodynamique.*

---



## 2) Postulat de conservation de l'énergie :

En thermodynamique, comme dans toute la physique et la chimie, on admet le postulat de conservation de l'énergie :

*L'énergie totale d'un système se conserve*

Ainsi, toute variation de l'énergie totale d'un système résulte d'un échange entre le système et le milieu extérieur. Donc (puisque'il n'y a pas d'échange à l'équilibre) :

*A l'équilibre thermodynamique, l'énergie totale du système reste constante*

## 3) L'énergie interne $U$ :

Enlevons de l'énergie totale tout ce qui n'est pas intéressant pour faire de la thermodynamique, par exemple l'énergie de translation ou de rotation résultant d'un mouvement d'ensemble du système (ce n'est pas parce que l'on est dans le train que la description de l'eau que contient une bouteille est différente !). De plus, éliminons tout effet d'un champ extérieur, par exemple le champ de pesanteur (la description de l'eau sera la même au premier étage et au rez-de-chaussée d'un bâtiment !). Une fois enlevés ces différents termes, il ne reste que l'énergie propre au système lui-même\*. Pour cette raison, on parle alors d'énergie interne :

*L'énergie interne  $U$  est l'énergie du système au repos, en absence de champ extérieur*

Donc :

*Si le système est au repos et en absence de champ extérieur, le principe de conservation de l'énergie s'applique à  $U$  qui reste constante à l'équilibre*

## 4) Grandeurs d'état :

Dans toute la suite, on considère le système au repos et en absence de champ extérieur. L'énergie interne  $U$  reste alors constante à l'équilibre. C'est donc une grandeur qui caractérise en partie cet état d'équilibre. On dira que  **$U$  est une grandeur d'état**.

De manière plus systématique, on cherche une liste de grandeurs d'état qui caractérisent l'état d'équilibre d'un système macroscopique. En plus de l'énergie interne  $U$ ,

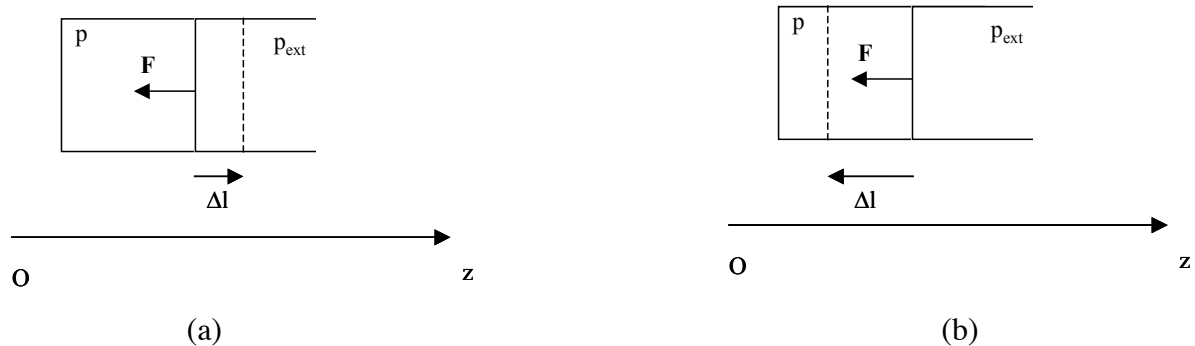
---

\* Notons qu'omettre ces termes revient ni plus ni moins qu'à faire un choix d'origine des énergies.

on peut aussi citer le nombre d'atomes  $N$  de chaque espèce atomique ou moléculaire présente dans le système. De manière empirique, on sait aussi que la température  $T$  (à définir rigoureusement dans la suite du cours) ou la pression  $p$  doivent être des grandeurs d'état.

Le volume  $V$  du système est également une grandeur d'état. En effet, une modification de volume  $\Delta V$  d'un système implique un échange d'énergie (de travail mécanique) entre le système et le milieu extérieur. Par exemple, si la pression extérieure,  $p_{ext}$ , est supposée constante, le travail des forces de pression<sup>†</sup> est ( $\Sigma$  est la surface du piston qui ferme le système et qui se déplace de  $\Delta l$  dans la direction  $z$ , ce qui implique que  $\Delta V = \Sigma \Delta l$ ) :

$$W = \vec{F} \Delta \vec{l} = -p_{ext} \Sigma \Delta l = -p_{ext} \Delta V$$



Dans le cas (a), la force appliquée à une composante suivant  $z$  négative et la variation de volume est positive,  $W$  est donc négatif. Dans le cas (b), la force n'a pas changé de sens, mais la variation de volume est négative.  $W$  est donc positif.

On peut donc commencer à dresser une liste de **grandeurs d'état** :  $T, p, U, V, N, \dots$  Toutes ces grandeurs ne sont pas indépendantes. Ainsi, l'énergie interne  $U$  d'un corps pur (système constitué d'un seul type d'atomes<sup>‡</sup>) varie avec  $T, V$  et  $N$ . Donc, on pourra considérer que  $U$  est fonction de  $T, V$  et  $N$ . On dira donc que  $U$  est une **fonction d'état**,  $T, V, N$  jouant alors le rôle de **variables d'état**. Toutefois, en inversant la relation  $U(T, V, N)$ , on obtient par exemple  $T(U, V, N)$  où  $T$  est maintenant une fonction d'état, et  $U, V$  et  $N$  des variables d'état. Toute variable d'état peut donc être fonction d'état et réciproquement. C'est pour cette raison que l'on parle de grandeurs d'état.

Remarquons enfin que  $U, V$  et  $N$  sont définies même hors d'équilibre. Ce n'est pas le cas de  $T$  ou  $p$ . En fait, on sait définir l'énergie, le volume ou le nombre d'atomes

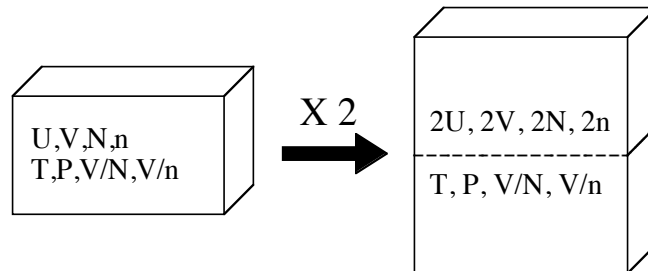
<sup>†</sup> Le travail des forces de pression est calculé en considérant la force extérieure qui s'applique sur la paroi. Cette force est toujours dirigée de l'extérieur vers l'intérieur, quelles que soient les pressions relatives.

<sup>‡</sup> Dans la suite, on parlera pour simplifier d'atomes, même si les constituants élémentaires du système sont des molécules.

indépendamment de toute analyse thermodynamique. Pour cette raison, on dit que  $U$ ,  $V$  et  $N$  sont des **grandeurs d'état primitives**.

### 5) Variables (fonctions) d'état intensives / extensives :

On multiplie la taille d'une expérience par 2, toute chose égale par ailleurs :



Certaines variables (comme  $U$ ,  $V$ ,  $N$ ) ont doublé. On dit que ce sont des **variables extensives**. D'autres n'ont pas changé (comme  $p$  ou  $T$ ). On dit que ce sont des **variables intensives**. Remarquons que  $v_N = V/N$ , volume par atome, rapport de deux variables extensives, est une variable intensive. On peut aussi introduire le nombre de moles,  $n = N/N_A$  qui est une variable extensive (en passant de  $N$  à  $n$ , on effectue en quelque sorte un simple « changement d'unité »). Alors, le volume molaire  $V_{\text{mol}} = V/n$  est une variable intensive.

On notera que certaines grandeurs d'état, comme  $V^2$  ou  $1/V$  ne sont ni intensives, ni extensives. Notons enfin qu'il y a deux types de grandeurs intensives. Celles, comme  $T$  ou  $p$ , qui s'égalisent quand deux systèmes sont en équilibre thermodynamique. On dit que ce sont des paramètres intensifs de type **champ**. D'autres, construites comme le rapport de deux variables extensives (comme  $V/N$ ) peuvent rester différentes<sup>§</sup>. On dit que ce sont des paramètres intensifs de type **densité**.

### 6) Variations de l'énergie interne :

L'énergie interne d'un système ne peut ainsi varier que lors d'échanges avec le milieu extérieur, au cours d'une transformation. Les trois expériences décrites au début de ce chapitre montrent qu'il existe trois façons différentes de réaliser ces échanges :

- dans la première expérience, le volume de la canette et la quantité de matière qu'elle contient ne changent pas pendant la transformation. Un échange d'énergie est néanmoins possible sous forme de transfert de chaleur, noté  $Q$ . Dans l'expérience décrite, cet échange conduit à une augmentation de la température du système.

<sup>§</sup> Par exemple, à  $0^\circ\text{C}$  et à 1 bar, on peut préparer de l'eau sous forme liquide ou solide. Ces deux phases en équilibre n'ont pas le même volume molaire (la glace est alors moins dense que l'eau liquide).

• la deuxième expérience fournit un exemple où se produit un échange de travail. Si le système considéré est l'ensemble bouteille + ballon, la quantité de matière ne change pas (on parle alors de système fermé) mais le volume augmente au cours de la transformation. Pour cette expérience,  $W$  est négatif ( $\Delta V > 0$ ) et l'on peut constater que la détente du gaz produit une diminution de sa température. Une évolution inverse, où le gaz serait comprimé, correspondant à  $W > 0$ , conduirait à une augmentation de température.

• La troisième expérience montre un échange de matière qui correspond également à une variation de l'énergie du système. On dit parfois que cette variation correspond à un transfert de travail chimique noté  $\Phi$ .

Dans une expérience plus compliquée, on pourrait envisager d'utiliser simultanément ces trois façons indépendantes pour faire varier l'énergie interne du système. On écrirait alors, en notant  $\Delta U$  la variation d'énergie interne lors de la transformation :

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

Cependant, chacun des trois termes pris individuellement ne permet pas de déduire la nature de l'état d'équilibre final. On peut arriver au même résultat de plusieurs façons. On peut ainsi augmenter la température d'un gaz, soit en le comprimant (par transfert de travail), soit en lui imposant un transfert de chaleur. Lorsque l'état d'équilibre est atteint, seule la valeur de l'énergie interne est importante et les quantités de chaleur ou de travail transférés ne caractérisent pas séparément l'état d'équilibre, pour lequel elles ne sont pas définies.

### *Chaleur et travail ne sont pas des grandeurs d'état*

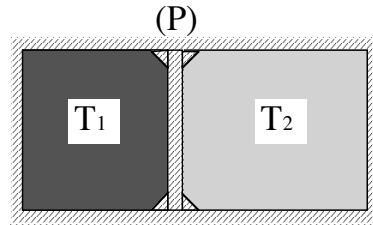
Cette remarque est essentielle pour la suite.

## **III - Le contenu de l'état d'équilibre :**

### **1) Description d'une expérience :**

Considérons la première expérience décrite dans ce chapitre : un récipient contenant un liquide initialement à 4°C est posé sur une table, dans une pièce dont la température est de 20°C. Adoptons une schématisation avec deux compartiments. Le compartiment de gauche symbolise le système (ici le liquide), celui de droite le milieu extérieur (la pièce). La paroi centrale symbolise l'ensemble des parois autour du liquide qui contrôlent les échanges entre le système et le milieu extérieur.

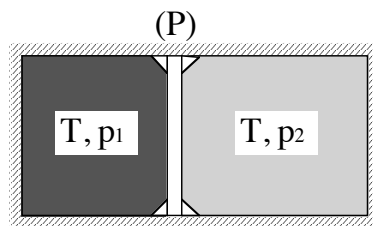
Initialement, la paroi centrale empêche tout échange entre le système et le milieu extérieur. On dit que cette paroi est **isolante**\*\* . Dans une expérience réelle, une paroi métallique entourée d'une couche d'isolant comme le polystyrène constitue une bonne approximation de paroi isolante. Suivant la convention déjà introduite, on hachure alors la paroi centrale (P) :



Préparés ainsi, le système et le milieu extérieur se trouvent chacun dans un état d'équilibre. La température  $T$  et la pression  $p$  du système sont mesurables. Elles n'ont aucune raison d'être égales à la température et à la pression du milieu extérieur, la paroi centrale assurant une parfaite isolation du système.

On modifie à un instant donné la nature de la paroi centrale, en enlevant le polystyrène. Il ne reste alors que la paroi métallique de la canette et des échanges d'énergie sont maintenant possibles entre le système et le milieu extérieur.†† Il s'agit ici de transfert de **chaleur**‡‡. Par contre, la paroi centrale est indéformable et imperméable (c'est-à-dire non poreuse), ce qui assure que le volume et le nombre d'atomes présents dans le système ne changent pas. On génère ainsi une transformation où un échange d'énergie entre le système et le milieu extérieur s'effectue à volume et à nombre d'atomes constants. On atteint alors un nouvel état d'équilibre et nous savons intuitivement que la température du système est maintenant égale à celle du milieu extérieur.

*On dit alors que le système et le milieu extérieur sont en équilibre thermique.*



Notons que les pressions du système et du milieu extérieur sont encore *a priori* différentes et il n'y a pas eu non plus de mélange entre le liquide du système et le gaz de la pièce (le milieu extérieur). Repartons de ce nouvel état d'équilibre, en imaginant que la paroi qui entoure le système peut se déformer, ou bouger, changeant ainsi le volume du système.

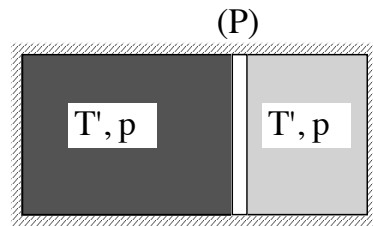
\*\* Traditionnellement, on qualifie d'**adiabatique** une paroi empêchant tout échange de chaleur. Une paroi isolante est adiabatique, indéformable et étanche.

†† On dit alors que la paroi est **diathermale**.

‡‡ Rappelons que la notion de chaleur ne peut se définir que dans le cadre d'un échange entre le système et le milieu extérieur, c'est à dire pendant une transformation. La chaleur n'est pas une grandeur d'état qui peut caractériser un état d'équilibre.

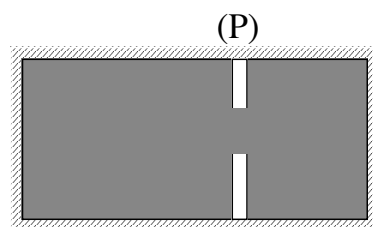
On débloque donc la paroi centrale qui se déplace jusqu'à ce que les pressions du système et du milieu extérieur deviennent identiques (dans ce cas la somme des forces qui s'appliquent sur la paroi centrale est nulle et celle-ci peut rester immobile).

Dans cette deuxième étape, qui rappelle la deuxième expérience décrite au début de ce chapitre, le volume du système a changé : il y a eu **échange de volume** entre le système et le milieu extérieur. Notons que cet échange, qui résulte du travail des forces de pression du milieu extérieur, est également un transfert de **travail** mécanique. Il aboutit à l'égalité des pressions, c'est-à-dire à l'**équilibre mécanique** :



*Le système et le milieu extérieur sont en équilibre thermique et mécanique*

Une troisième étape est encore possible : on peut provoquer une nouvelle transformation en perçant la paroi centrale, c'est-à-dire en permettant un échange d'atomes entre le système et le milieu extérieur. C'est ce que nous avons fait en ouvrant une bouteille d'éther dans un pièce (troisième expérience). Cet échange de matière conduit à un nouvel équilibre que l'on appelle **équilibre osmotique** :



*Le système et le milieu extérieur sont maintenant en équilibre thermique, mécanique et osmotique. On dit qu'ils sont alors en **équilibre thermodynamique***

Ainsi, l'équilibre thermodynamique résulte, dans cette expérience, de la conjonction des trois équilibres, thermique, mécanique et osmotique.

## 2) Bilan énergétique :

A chaque étape du raisonnement, on a pu identifier des échanges entre le système et son environnement qui correspondent tous à des échanges d'énergie. Ainsi, les transferts de **chaleur** (étape 1) ou de **travail** (étape 2) sont des échanges d'énergie. L'étape 3 correspondant à un échange de matière implique également une modification de l'énergie interne du système. On dit que l'on transfère du **travail chimique**. A chaque étape, le système

passé d'un état d'équilibre à un autre. L'énergie interne varie. Cette variation correspond à l'échange d'énergie avec le milieu extérieur.

Analysons plus en détail **l'étape 2**, qui aboutit à l'équilibre mécanique. L'échange d'énergie est alors un transfert de travail mécanique et correspond à un échange de volume entre le système et l'environnement. Ce dernier aspect est le plus important : rappelons que le travail, contrairement au volume n'est pas une grandeur d'état (il n'y a pas une certaine quantité de travail à l'équilibre dans un système). Puisque l'on cherche une liste des grandeurs d'état attachées à l'état d'équilibre, on retiendra que l'étape 2 correspond à un échange de volume. Dans le même temps, l'équilibre mécanique est atteint quand les pressions du système et de l'environnement sont égales. On met ainsi en évidence un couple de **grandeurs d'état conjuguées** (nommées aussi **variables conjuguées** si l'on traite ces grandeurs comme des variables) :

*V, variable extensive s'échange, p variable intensive s'égalise.*

Il est assez naturel que la variable V qui s'échange soit extensive (il faudra échanger deux fois plus pour arriver au même résultat si le système est deux fois plus gros). De même, il est normal que p soit intensif car l'égalité des pressions intervient quelle que soit la taille du système.

Considérons **l'étape 1** (qui conduit à l'équilibre thermique). Nous connaissons intuitivement la variable intensive qui s'égalise : il s'agit de la température T. La grandeur d'état associée à l'échange nous est inconnue (il ne peut s'agir de la chaleur car celle-ci n'est pas une grandeur d'état, tout comme le travail). Il s'agit donc d'une nouvelle grandeur d'état, extensive, qu'il faut définir à ce niveau. On l'appelle **entropie** et on la note S.

Considérons enfin **l'étape 3**. Nous connaissons la variable extensive qui s'échange, c'est le nombre d'atomes (il y en a deux,  $N_1$  et  $N_2$ , si deux types d'atomes sont présents). La variable intensive (une par type d'atome) est inconnue. On l'appelle **potentiel chimique** et on la note  $\mu$ . On doit introduire  $\mu_1$  et  $\mu_2$  si deux types d'atomes sont présents.

On peut résumer l'état de la discussion par un tableau qui fait apparaître les couples de variables conjuguées à chaque étape :

	Variable intensive qui s'égalise	Variable extensive associée à l'échange	
Equilibre thermique	T	S	Transfert de chaleur Q
Equilibre mécanique	p	V	Transfert de travail W
Equilibre osmotique	$\mu_1$	$N_1$	Transfert de travail chimique $\Phi$
	$\mu_2$	$N_2$	

De manière générale, il y a quatre lignes au tableau pour un mélange de deux constituants, car il n'y a que quatre façons indépendantes d'échanger de l'énergie entre le système et son environnement. De même, pour un corps pur simple (un seul type d'atomes et dans lequel aucun phénomène électrique ou magnétique n'intervient), il n'y a que 3 modes d'échanges indépendants et donc trois lignes au tableau qui devient alors :

	Variable intensive qui s'égalise	Variable extensive associée à l'échange
Equilibre thermique	T	S
Equilibre mécanique	p	V
Equilibre osmotique	$\mu$	N

Terminons la discussion en prenant l'exemple du corps pur simple. Les trois lignes du tableau correspondent à des échanges d'énergie. Ceci signifie qu'il y a pour un corps pur trois façons indépendantes de faire varier l'énergie interne :

- à V et N constants, en faisant varier S
- à S et N constants, en faisant varier V
- à S et V constants, en faisant varier N

En d'autres termes, l'énergie interne U est fonction des trois variables indépendantes S, V, et N, soit  $U(S, V, N)$ . Ici, U est traitée comme fonction et S comme variable. Il est bien sûr équivalent d'inverser le raisonnement et de considérer que S est fonction de U, V et N, soit  $S(U, V, N)$ . Présenté ainsi, notre raisonnement montre qu'une façon de connaître l'état d'équilibre suppose la connaissance de la fonction  $S(U, V, N)$ , les variables primitives U, V et N étant connues. Une étape essentielle de la construction de la thermodynamique est donc la définition de l'entropie qu'il faudra dans un premier temps exprimer en fonction de U, V et N. Nous verrons au chapitre suivant que la signification physique de cette grandeur d'état peut être précisée si l'on part d'une description à l'échelle atomique du système, pour remonter à l'état d'équilibre macroscopique.



## Chapitre II : A LA RECHERCHE DE L'ENTROPIE

### I - Le système à l'échelle atomique :

#### 1) L'impossible photographie :

Imaginons que l'on cherche à photographier un gaz pour visualiser la position des atomes à un instant donné. La première condition à réaliser est d'avoir un grossissement très important. La dimension des atomes est en effet très petite, de l'ordre de l'Angström. Cependant, même si cette condition est nécessaire, elle n'est pas suffisante. Les appareils photos que nous avons l'habitude d'utiliser ont un temps de pose très long devant le temps qui s'écoule entre deux chocs atomiques. En effet, celui-ci est, dans un gaz, de l'ordre de  $10^{-10}$  à  $10^{-9}$  s. Une photographie effectuée, par exemple en une milliseconde, ne permettra donc pas de distinguer les atomes : elle sera floue. C'est typiquement ce que l'on observe sur une photo dont le sujet a bougé, parfois de telle sorte qu'il est difficile de distinguer ce sujet. Pour obtenir une image nette qui permette de visualiser les atomes, il faudrait donc atteindre un temps de pose de l'ordre de quelques  $10^{-10}$  s.

#### 2) Etats microscopiques d'un système :

Cette image où l'on pourrait visualiser la position de tous les atomes nous fait toucher du doigt ce que l'on appelle **l'état microscopique d'un système**. En répétant l'opération toutes les  $10^{-10}$  s, on pourrait suivre la trajectoire de chacun des atomes\*. A un instant donné, chaque atome est ainsi caractérisé par une position (trois coordonnées) et une vitesse (trois coordonnées), soit globalement par 6 paramètres dépendant du temps (chaque atome bouge et sa vitesse change au cours du temps). Pour une mole d'atomes ( $N_A$  atomes), cela correspond à environ  $3,6 \cdot 10^{24}$  variables dépendant du temps. La donnée de toutes ces variables constitue la caractérisation de l'état microscopique du système à un instant donné dans une description classique (non quantique). Cette complexité semble en contradiction avec la donnée nécessaire pour caractériser l'état d'équilibre macroscopique d'un corps pur, c'est à dire une simple fonction de trois variables d'état indépendantes du temps ! Si l'on abandonne la mécanique classique pour faire appel à la mécanique quantique, la description de l'état microscopique est encore plus compliquée.

Même si la signification physique des grandeurs d'état prend naissance à l'échelle atomique, il existe donc un « filtre » qui fait que tout se simplifie considérablement lors du passage de l'échelle atomique à la description macroscopique. C'est R. Boltzmann, en 1875,

---

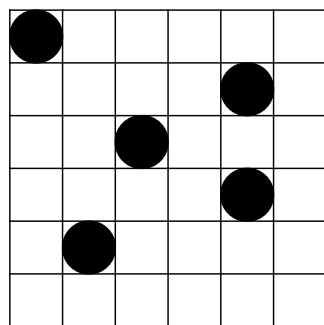
\* En fait, la mécanique quantique nous apprend qu'il est impossible de définir la trajectoire d'un atome. On adopte donc ici une vision simplifiée, en décrivant les atomes à l'aide de la mécanique classique.

qui donna le premier l'origine physique de ce filtre et donc la clé pour comprendre la thermodynamique et en particulier l'origine physique de l'entropie.

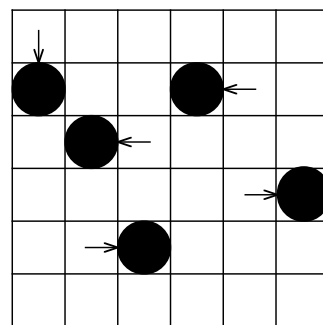
## II - Du microscopique à l'état d'équilibre macroscopique :

### 1) Un modèle simplifié de gaz :

Imaginons un modèle simplifié de gaz qui ne prend en compte que la position des atomes, sans se soucier de leurs vitesses. Ainsi, on partage le volume  $V$  du système en petits volumes élémentaires ou cases,  $v_0$ , qui contiennent au plus un atome. Chaque case est donc soit vide, soit occupée par un atome à un instant donné. On précisera l'état microscopique du système à un instant donné en spécifiant l'état (vide ou occupé) de chacune des  $N_0$  cases ( $V = N_0 v_0$ ). Si le nombre d'atomes dans le système est  $N$  (forcément inférieur à  $N_0$ ), le nombre de cases pleines est  $N$  et le nombre de cases vides,  $N_0 - N$ . Par ailleurs, chaque atome dans le gaz parcourt une distance de quelques Angströms en environ  $10^{-10}$  s. Cet intervalle de temps est donc aussi celui qu'il faut à un atome pour passer d'une case à l'une des cases voisines. En d'autres termes, le système change d'état microscopique toutes les  $10^{-10}$  s environ :

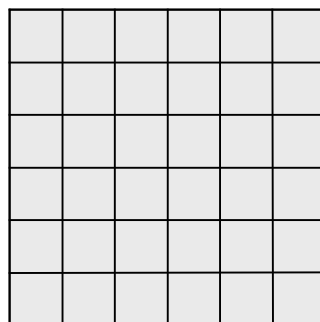


l'état microscopique à  $t$



l'état microscopique à  $t + 10^{-10}$  s

Imaginons que l'on fasse une mesure qui dure une milliseconde. Même pendant ce petit intervalle de temps, le système a le temps d'explorer un très grand nombre d'états microscopiques. Si, dans une animation, chaque atome est représenté par une boule noire, la moyenne sur ce grand nombre d'états microscopiques conduira à une image où toutes les cases apparaîtront identiques, et colorées en gris.



On est expérimentalement dans l'incapacité d'observer un état microscopique.

Lors d'une mesure sur un système macroscopique, on fait nécessairement une moyenne sur un grand nombre d'états microscopiques.

Une fois la moyenne réalisée, l'image, représentative d'une description macroscopique du système, sera la même à tout instant. Elle est bien indépendante du temps ! La coloration uniforme nous dit, qu'**en moyenne**, la répartition de la matière est uniforme dans tout le volume  $V$ . On découvre sur cet exemple, l'origine du filtre lors du passage entre le microscopique et l'état d'équilibre macroscopique. Cet argument est général et nous conduit au seul postulat nécessaire pour construire la thermodynamique dans cette présentation (une fois admis le postulat général de la conservation de l'énergie).

## 2) Postulat de la thermodynamique :

De manière générale, l'état d'équilibre macroscopique va résulter d'une moyenne sur un très grand nombre d'états microscopiques. Il faut bien sûr tenir compte de la préparation du système. Dans l'exemple précédent, on avait choisi le nombre d'atomes  $N$  et le volume  $V$  du système. Les états microscopiques concernés étaient ceux correspondant aux mêmes valeurs de  $N$  et de  $V$ . Dans le cas général où la vitesse des atomes (et donc leur énergie cinétique) rentre en compte, il faudra également préciser la valeur de l'énergie interne. On obtient alors un nombre  $\Omega$  d'états microscopiques possibles. Une valeur de  $\Omega$  correspond à des valeurs données de  $U$ ,  $V$  et  $N$ . Changer la valeur d'une de ces trois variables change  $\Omega$ . Ce nombre est donc bien une fonction de  $U$ ,  $V$  et  $N$ .

Le postulat repose sur la remarque suivante :  $U$ ,  $V$  et  $N$  étant fixés à l'équilibre, le système explore  $\Omega$  états microscopiques et aucun d'eux n'est privilégié. En d'autres termes, la probabilité d'observer le système dans un de ces états à un instant donné est la même pour chaque état. Cette probabilité est donc égale à  $1/\Omega$ . C'est le même raisonnement que pour calculer la probabilité de tomber sur une face particulière en lançant un dé : celle-ci est égale à  $1/6$ , puisqu'il y a 6 faces possibles. On peut énoncer le postulat de la façon suivante :

*L'état d'équilibre macroscopique résulte d'une moyenne sur un grand nombre d'états microscopiques, de même énergie et correspondant à un volume  $V$  et à un nombre d'atomes  $N$ .*

*Ces états microscopiques sont tous équiprobables.*

A l'échelle macroscopique, le résultat d'une mesure (par exemple  $V_{\text{mol}}(T,p)$ ) ne peut alors dépendre que de  $\Omega$ , nombre d'états microscopiques concernés, indépendamment de l'ordre dans lequel ces états microscopiques sont explorés par le système au cours du temps. Ainsi,  $\Omega(U, V, N)$  est la seule information pertinente à l'échelle macroscopique. Au cours de

ce raisonnement, nous avons trouvé l'origine du filtre que nous avons évoqué. On obtient bien une fonction  $\Omega$  des trois variables primitives,  $U$ ,  $V$  et  $N$ , indépendante du temps.

### 3) Lien avec l'entropie :

Présentée ainsi, la thermodynamique devient une conséquence de la mécanique quantique, qui comme nous le verrons, permet d'estimer le nombre d'états  $\Omega$ . Reste maintenant à relier ce nombre à l'entropie. Pour ceci, nous allons à l'aide du modèle simplifié de gaz déjà présenté, mettre en évidence une propriété remarquable de  $\Omega$ . Ce modèle simple permet en effet une estimation exacte de  $\Omega$ . On trouve :

$$\Omega = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!}$$

et, en utilisant la formule de Stirling ( $\ln N! \approx N \ln N - N$ ), valable pour  $N$  grand, à chacun des termes précédents, on obtient :

$$\ln \Omega = -N_0(x \ln x + (1-x) \ln(1-x))$$

Rappelons que  $N_0$  est proportionnel au volume  $V$  du système ( $V = N_0 v_0$  où  $v_0$  est le volume d'une case).

On obtient  $\ln \Omega$  qui est une fonction de  $V$  et  $N$  (ici la variable  $U$  manque car l'énergie cinétique des atomes n'est pas prise en compte). De plus, comme  $x$  est une variable intensive et que  $N_0$  est extensive,  $\ln \Omega$  est une fonction extensive. Ce résultat est essentiel. Il montre que c'est  $\ln \Omega$  plutôt que  $\Omega$  qu'il faut identifier à l'entropie qui est une grandeur d'état extensive. En fait,  $\ln \Omega$  est sans dimension. Historiquement, l'entropie a été pour la première fois introduite par Clausius vers 1865 par une approche complètement différente (à l'aide du second principe de la thermodynamique). L'entropie de Clausius n'est pas sans dimension, mais est homogène à une énergie divisée par une température ( $J.K^{-1}$ ). Pour respecter la définition historique, on introduira une constante, homogène à des  $J.K^{-1}$ , notée  $k_B$  et appelée **constante de Boltzmann**. On pose finalement :

$$S = k_B \ln \Omega$$

La valeur de la constante de Boltzmann sera précisée dans le chapitre suivant.

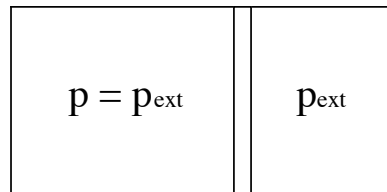
## Chapitre III : LES GRANDEURS D'ETAT $T, p, \mu$

Le chapitre II a permis de définir l'entropie et de l'exprimer comme fonction des trois variables indépendantes  $U, V$  et  $N$ . Evidemment, la connaissance de la fonction  $S(U, V, N)$  permet immédiatement de calculer la fonction  $U(S, V, N)$ . Il faut maintenant comprendre comment définir les paramètres intensifs  $T, p$  et  $\mu$ .

### I – Définition des paramètres $T, p$ et $\mu$ :

#### 1) A partir de $U(S, V, N)$ :

Pour ceci, on s'appuiera une fois de plus sur l'étape 2 de l'expérience décrite précédemment. Une fois l'équilibre mécanique établi, la situation est la suivante :



A partir de là, modifions le volume du système de  $dV$  (infinitement petit). L'échange infinitésimal d'énergie\* entre le système et le milieu extérieur qui résulte de cette variation de volume s'écrit :

$$dU = \delta W = -p_{\text{ext}}dV = -pdV$$

On applique ici la formule générale du travail échangé lorsque la pression extérieure est connue, avec de plus,  $p = p_{\text{ext}}$  (équilibre mécanique).

On notera que  $dU$  correspond, dans ce cas particulier, à la variation d'énergie interne (sans rien changer d'autre, c'est-à-dire compte tenu de la discussion précédente, à  $S$  et  $N$  constants).† La pression s'obtient donc, au signe près, en effectuant le rapport  $dU/dV$ , soit, avec une notation plus correcte (car elle précise les variables fixées lors de la dérivation) :

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N}$$

Le signe moins permet ici de retrouver la définition habituelle de la pression (quantité toujours positive ou nulle avec cette convention de signe).

Donc, une fois la fonction  $U(S, V, N)$  connue, il suffit de calculer sa dérivée partielle par rapport à  $V$ , à  $S$  et  $N$  constants, pour obtenir la pression. Par analogie, on définira les deux

---

\* On note  $\delta W$ , plutôt que  $dW$ , le travail élémentaire pour bien noter que  $W$  n'est pas une grandeur d'état.

† Ce n'est pas la différentielle totale de  $U$  qui correspondrait à la variation la plus générale de cette fonction (voir le rappel mathématique sur les fonctions à plusieurs variables à la fin de ce chapitre).

autres grandeurs intensives  $T$  et  $\mu$  à partir des deux autres dérivées partielles de cette fonction. Cette fois, il n'y a pas de définition pré-établie et donc pas de raison d'introduire un signe moins, soit :

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \quad \text{et} \quad \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}$$

Cela revient à écrire la différentielle totale de la fonction  $U(S, V, N)$  :

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

On notera que cette différentielle totale contient trois termes (pour un corps pur) puisque l'énergie interne est alors fonction de trois variables indépendantes.

On reconnaît dans cette forme différentielle (ou dans les définitions de  $T$ ,  $p$  et  $\mu$ ) les couples de variables conjuguées. On dira que  $T$  et  $S$  sont conjuguées par rapport à  $U$ , tout comme  $-p$  et  $V$  ou  $\mu$  et  $N$ . Pour prendre en compte le signe moins associé à la pression, on actualisera le tableau précédent, en introduisant ce signe à la deuxième ligne, première colonne du tableau :

	Variable intensive qui s'égalise	Variable extensive associée à l'échange
Equilibre thermique	$T$	$S$
Equilibre mécanique	$-p$	$V$
Equilibre osmotique	$\mu$	$N$

## 2) Une formulation équivalente des équations d'état :

Les trois relations précédentes permettent de calculer  $T$ ,  $p$ ,  $\mu$  à partir de la fonction  $U(S, V, N)$  et ainsi de compléter la construction du tableau. On les appelle les trois **équations d'état** du système. Pour un corps pur, il y a bien trois équations d'état, puisqu'il y a trois lignes au tableau (de même, il y en aurait quatre pour un mélange de deux constituants).

Compte tenu de la discussion du paragraphe précédent, il est cependant plus naturel de partir de la fonction  $S(U, V, N)$  et donc de chercher la signification physique des trois dérivées partielles de cette fonction. A partir de :

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

on tire :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

soit :

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} \quad \frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} \quad \frac{\mu}{T} = - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}$$

Ceci constitue une nouvelle forme, équivalente à la première, des trois équations d'état d'un corps pur.<sup>‡</sup> On montre ainsi que la fonction  $S(U, V, N)$  permet directement de calculer  $T$ ,  $p$ ,  $\mu$  (en fait  $1/T$ ,  $p/T$  et  $\mu/T$ ) et donc de compléter la connaissance du tableau. Tout comme  $U(S, V, N)$ , cette fonction contient donc bien à **elle seule** toute l'information sur l'état d'équilibre du corps pur. On notera que  $1/T$  et  $U$  forment un couple de variables conjuguées par rapport à  $S$ , tout comme  $p/T$  et  $V$  et  $-\mu/T$  et  $N$ .

### 3) Signification physique des équations d'état :

Reprenons l'analyse d'une expérience qui conduit à l'équilibre mécanique. A  $T$  et  $N$  fixés, une modification de volume conduit à l'égalité des pressions du système et du milieu extérieur. Dans une telle expérience, on ne peut donc pas prétendre fixer simultanément  $p$  et  $V$ . Si l'on fixe le nombre d'atomes (la quantité de matière), la température et la pression d'un système, il n'est plus possible de contrôler aussi le volume de ce système. Réciproquement, ayant fixé le nombre d'atomes et la température, on ne peut pas contrôler la pression si l'on a déjà fixé le volume.

D'un point de vue purement mathématique, considérons les deux premières équations d'état écrites à partir de l'entropie. La première va permettre de calculer  $T(U, V, N)$ . La seconde va donner  $p/T$  en fonction du même jeu de variables. En rassemblant ces deux informations, on va en déduire  $U(T, V, N)$  et  $p(T, V, N)$ .

Prenons par exemple cette dernière fonction. Elle indique que la pression s'exprime en fonction des variables  $T$ ,  $V$  et  $N$ . En inversant cette relation, on pourra de manière équivalente exprimer  $V$  en fonction de  $T$ ,  $p$ ,  $N$ . Les quatre grandeurs d'état  $T$ ,  $V$ ,  $N$  et  $p$  ne sont donc **pas indépendantes**. Plus précisément, on note que ce sont les **variables conjuguées**  $V$  et  $p$  qui ne sont pas indépendantes.

De manière plus générale, deux variables conjuguées ne sont pas indépendantes. Pour préciser l'état d'équilibre d'un système, il faut choisir un jeu de trois variables indépendantes en prenant une variable par ligne du tableau précédent. Une fois ce choix effectué, le reste de l'information s'obtiendra soit par des mesures, soit en élaborant un modèle du système étudié. Les équations d'état expriment précisément les relations existant entre les différentes variables d'état.

Cette remarque prend tout son sens lorsque l'on traite des applications. Ainsi, pour décrire le diagramme d'état d'un corps pur<sup>§</sup>, il faut choisir deux variables intensives

<sup>‡</sup> Notons ici que l'énergie interne  $U$  et le potentiel chimique  $\mu$  s'expriment en joule (J) et l'entropie en joule par kelvin ( $J.K^{-1}$ ).

<sup>§</sup> On appelle diagramme d'état un diagramme exprimé en fonction de variables d'état soigneusement choisies montrant dans quel domaine le corps est par exemple gazeux, liquide ou solide.

indépendantes, car la quantité de matière n'est pas pour cette discussion une variable pertinente. En accord avec la discussion précédente, ces variables seront par exemple T et p ou encore T et  $V_{\text{mol}}$  (soit la variable V normalisée à une mole), mais jamais p et  $V_{\text{mol}}$ .

#### 4) A propos de la constante de Boltzmann :

Pour trouver la valeur de  $k_B$ , nous allons à nouveau utiliser le modèle simplifié de gaz, en se plaçant plus particulièrement dans la limite diluée (quand N est très petit devant  $N_0$ , soit  $x \ll 1$ ). Dans cette limite, la formule obtenue pour ce modèle devient (cf. chapitre 2) :

$$\ln \Omega \approx N \ln \left( \frac{V}{Nv_0} \right)$$

Où l'on a utilisé l'expression du volume qui s'écrit  $V = N_0 v_0$  ( $v_0$  est le volume d'une case).

Ceci implique, dans la limite diluée :

$$S(V, N) = k_B N \ln \left( \frac{V}{Nv_0} \right)$$

Même si la variable U est absente dans ce modèle simple, la dépendance en V permet de calculer la pression. Pour ceci, on va utiliser la deuxième équation d'état :

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

soit :

$$\frac{p}{T} = \frac{k_B N}{V}$$

ou encore :

$$pV = Nk_B T$$

Depuis le milieu du XIX<sup>ème</sup> siècle, cette équation d'état est connue pour un gaz dilué, elle est couramment appelée « équation d'état des gaz parfaits ». En fait, si on nomme  $V_{\text{mol}}$  le volume molaire, on constate expérimentalement que le produit  $pV_{\text{mol}}$  n'est fonction que de T dans la limite d'un gaz dilué. Cette propriété avait été utilisée pour définir une échelle de température, **la température absolue** (exprimée en K), qui s'identifie à la température thermodynamique, en posant :

$$pV_{\text{mol}} = RT$$

R est une constante, appelée constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

Sachant que :

$$V_{\text{mol}} = \frac{V}{n} = \frac{V}{N} N_A$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro ( $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ ). On peut identifier les deux relations en posant :

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

Ceci fait le lien entre l'approche moderne et la présentation historique et, pour un gaz parfait :

$$pV = nRT = Nk_B T$$



La mécanique quantique permet de calculer l'entropie d'un gaz parfait monoatomique. En considérant que l'énergie cinétique de chaque atome est la seule énergie mise en jeu et en prenant l'origine de l'énergie pour chaque atome lorsque sa vitesse est nulle, l'énergie de chaque atome s'écrit :  $\varepsilon_c = \frac{1}{2} m \bar{v}^2$  et on obtient :

$$S(U, V, N) = k_B N \ln\left(\frac{V}{N}\right) + \frac{3k_B N}{2} \ln\left(\frac{U}{N}\right) + \frac{3k_B N}{2} \ln\left(\frac{m}{3\pi\hbar^2}\right) + \frac{5k_B N}{2}$$

On notera dans cette expression la présence de la constante de Planck  $h$ . Cette constante n'intervient qu'en mécanique quantique (elle vaut  $6,62 \cdot 10^{-34}$  J.s et  $\hbar = h/2\pi$ ). Donc, même ce modèle simple de gaz dilué n'est cohérent que grâce à la mécanique quantique dont découle la thermodynamique. Un des problèmes de la thermodynamique est donc qu'elle a été inventée trop tôt (avant la mécanique quantique) pour prendre dès le départ sa forme définitive.

De plus, la première équation d'état s'écrit :

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N} = \frac{3k_B N}{2U}$$

Elle implique donc :

$$U = \frac{3}{2} N k_B T.$$

Du fait du choix de l'origine des énergies,  $U/N$  est donc encore la valeur moyenne de l'énergie cinétique d'un atome, soit :

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

où le symbole  $\langle \rangle$  signifie « moyenne sur les différents atomes du système ». Cette expression donne un sens physique à la température thermodynamique  $T$  qui mesure l'agitation thermique moyenne de chacun des atomes.

### 5) En résumé :

A ce stade du cours, il est intéressant de résumer la démarche à adopter pour étudier l'état d'équilibre d'un système macroscopique. Nous prendrons une fois de plus l'exemple d'un corps pur. La mécanique quantique nous fournit le nombre  $\Omega$  d'états microscopiques intervenant dans la construction de l'état d'équilibre macroscopique. Cette quantité permet, grâce à la formule de Boltzmann, de calculer  $S(U, V, N)$  qui contient toute l'information sur l'état d'équilibre. Les dérivées partielles de cette fonction donnent alors les grandeurs d'état intensives  $T$ ,  $p$ ,  $\mu$  (les équations d'état).

## II – Coefficients thermoélastiques et calorimétriques :

### 1) Généralités :

A ce stade du cours, les grandeurs d'état introduites nous sont plus ou moins familières. Pour le réaliser, il suffit de se demander celles que nous saurions mesurer. Il est clair que la mesure de la température, de la pression, du volume ou du nombre d'atomes (c'est-à-dire de la masse si la masse molaire du corps pur est connue) sont possibles. Il n'en est pas de même pour l'entropie et le potentiel chimique. C'est pour cette raison que nous avons tendance à privilégier les jeux de variables indépendantes (T, V, N) ou (T, p, N). De plus, le paragraphe précédent nous a montré l'intérêt de mesurer ou de calculer à l'aide d'un modèle  $U(T, V, N)$  ainsi que la relation existant entre p, T, V et N. Dans ce but, nous allons introduire des quantités mesurables qui permettent de préciser ces relations.

### 2) Coefficients thermoélastiques :

Le but est de caractériser la variation avec T et p du volume d'un système. On définit essentiellement deux coefficients thermoélastiques :

- le **coefficient de dilatation isobare**  $\alpha$  qui mesure la variation de volume liée à une variation de T, à p et N constants :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p, N} = \frac{1}{v_N} \left( \frac{\partial v_N}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V_{mol}} \left( \frac{\partial V_{mol}}{\partial T} \right)_p$$

- le **coefficient de compressibilité isotherme**  $\chi_T$  qui mesure la variation de volume en fonction de la pression, à T et N constants :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T, N} = -\frac{1}{v_N} \left( \frac{\partial v_N}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V_{mol}} \left( \frac{\partial V_{mol}}{\partial p} \right)_T$$

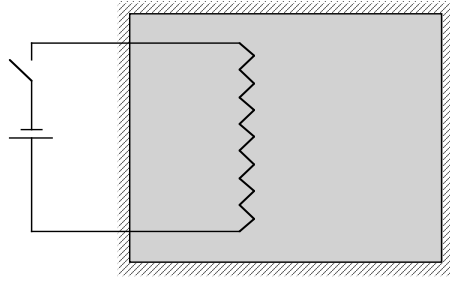
(le signe - permet de définir un coefficient positif car V diminue quand p augmente).

Pour un système incompressible, on a :  $\chi_T = 0$  (pas de variation du volume molaire avec p).

### 3) Coefficients calorimétriques :

On veut maintenant préciser la fonction  $U(T, V, N)$ . Rappelons que T n'est pas une variable naturelle de U. Cependant, il peut être commode, si l'on veut discuter certains résultats expérimentaux, d'exprimer U en fonction de (T, V, N) plutôt que (S, V, N). Comme l'origine des énergies est choisie arbitrairement, seules les variations de l'énergie interne sont mesurables. Il est en particulier intéressant de caractériser la variation de l'énergie interne avec T, à V et N constants. La raison en est la suivante.

On imagine que l'on réalise l'expérience suivante :



On apporte une quantité d'énergie  $\Delta E$  par une résistance électrique. C'est le seul apport car les parois autour du système sont adiabatiques. On cherche la relation avec la variation de température  $\Delta T$ . La réponse du système est alors caractérisée par le rapport  $\frac{\Delta E}{\Delta T}$ . Pour cette expérience, on a encore  $\Delta E = \Delta U$ , et si cette quantité est infiniment petite, le rapport précédent tend vers  $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}$ . Cette quantité est appelée **capacité calorifique à volume constant**\* (sous entendu aussi à N constant). On voit que pour la calculer il faut partir de la fonction  $U(T, V, N)$ . On a ainsi :

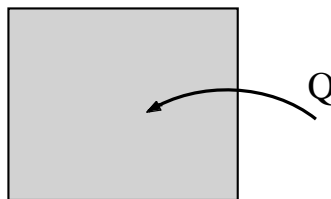
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} dN$$

soit :

$$dU = C_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} dN$$

Ainsi,  $C_V$  est extensive et l'on définit aussi la capacité calorifique par atome  $c_V = C_V/N$  ou par mole  $C_V^{mol} = C_V/n$ . Lors d'une normalisation par gramme, on parle plutôt de **chaleur spécifique**. Ces trois dernières grandeurs sont intensives.

On notera qu'une variante de l'expérience précédente est la suivante :



L'apport énergétique est cette fois réalisé par un transfert de chaleur  $\Delta E = Q$ . On a toujours  $\Delta E = \Delta U$  et la quantité de chaleur reçue par le système dans cette transformation qui s'effectue à V et N constants est identifiable à  $\Delta U$ .

On écrit quelquefois :

$$Q_V = \Delta U$$

---

\* Les capacités calorifiques sont quelquefois appelées capacités thermiques.

et pour une transformation infinitésimale\*\* :

$$\delta Q_V = C_V dT$$

De manière équivalente, on peut dire que  $C_V$  mesure aussi le rapport entre la chaleur échangée à V et N constants et la variation de température.

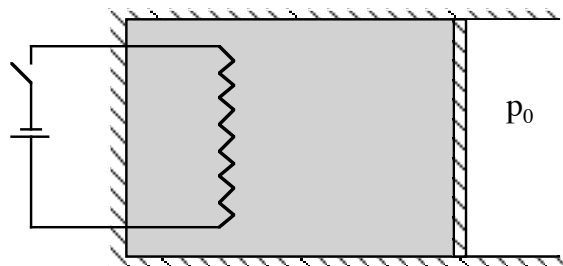
Notons que, du fait de l'expression de la différentielle totale de  $U(S, V, N)$ , on obtient aussi :

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} dN$$

soit :

$$C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} \text{ ou encore : } C_V^{mol} = T \left( \frac{\partial S_{mol}}{\partial T} \right)_{V_{mol}}$$

Décrivons maintenant l'expérience suivante, réalisée à p et N constants.



On apporte une quantité d'énergie  $\Delta E$  par une résistance électrique. Les parois autour du système sont adiabatiques mais le système échange du travail avec le milieu extérieur (V change). On cherche toujours la relation entre  $\Delta E$  et  $\Delta T$ . La réponse du système est toujours caractérisée par le rapport  $\frac{\Delta E}{\Delta T}$ . Pour cette expérience, on a  $\Delta U = \Delta E - p_0 \Delta V$ , où  $p_0$  est la pression extérieure. Donc :

$$\Delta E = \Delta U + p_0 \Delta V = \Delta(U + p_0 V) = \Delta H$$

(car la pression  $p_0$  est la même au début et à la fin de la transformation), où l'on a défini une nouvelle fonction d'état,  $H = U + pV$ , appelée enthalpie. Nous reviendrons au chapitre IV sur les propriétés de H.

Le rapport pertinent est ainsi  $\Delta H / \Delta T$ . Si la variation de température est infiniment petite, ce rapport tend vers  $C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,N}$ . On l'appelle **capacité calorifique à pression**

**constante** (sous entendu aussi à N constant). On voit que pour la calculer il faut partir de la fonction  $H(T, p, N)$ .

On a ainsi :

---

\*\* Comme dans le cas du travail, on écrit  $\delta Q$  plutôt que  $dQ$  pour noter que Q n'est pas une grandeur d'état.

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,N} dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,N} dp + \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{T,p} dN$$

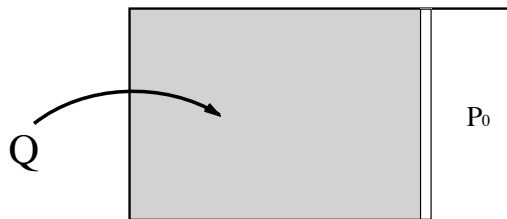
soit :

$$dH = C_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{T,N} dp + \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{T,p} dN$$

Ainsi,  $C_p$  est extensive, et on définit aussi la capacité calorifique par atome  $c_p$  ou par mole  $C_p^{mol}$ . Lors d'une normalisation par gramme, on parle plutôt de **chaleur spécifique**.

Ces trois dernières grandeurs sont intensives.

Une variante de l'expérience précédente est la suivante :



L'apport énergétique est cette fois réalisé par un transfert de chaleur  $\Delta E = Q$ . On a toujours  $\Delta E = \Delta H$  et la quantité de chaleur reçue par le système dans cette transformation qui s'effectue à  $p$  et  $N$  constants est identifiable à  $\Delta H$ . On écrit quelquefois :

$$Q_p = \Delta H,$$

et pour une transformation infinitésimale :

$$\delta Q_p = C_p dT$$

De manière équivalente, on peut dire que  $C_p$  mesure aussi le rapport entre la chaleur échangée à  $p$  et  $N$  constants et la variation de température.

On a de plus :

$$dH = dU + Vdp + pdV = TdS + Vdp + \mu dN$$

En utilisant cette expression, on obtient aussi :

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N} dp + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,p} dN,$$

soit :

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N} \text{ ou encore : } C_p^{mol} = T \left( \frac{\partial S_{mol}}{\partial T} \right)_p$$

$$\text{On pose en général : } \gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_p^{mol}}{C_V^{mol}}.$$

#### 4) Quelques relations utiles :

Calculons la différence d'énergie interne d'un système entre deux températures, pour les mêmes valeurs de V et N. On a :

$$U(T, V, N) - U(T_0, V, N) = \int_{T_0}^T C_V dT$$

où  $C_V$  peut dépendre de T. Cette relation se simplifie si  $C_V$  peut être considérée comme indépendante de T. On obtient alors :

$$U(T, V, N) - U(T_0, V, N) = C_V (T - T_0)$$

La même procédure peut être appliquée à l'entropie. On a :

$$S(T, V, N) - S(T_0, V, N) = \int_{T_0}^T \frac{C_V}{T} dT$$

et si  $C_V$  peut être considérée comme indépendante de T :

$$S(T, V, N) - S(T_0, V, N) = C_V \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

De même :  $H(T, p, N) - H(T_0, p, N) = \int_{T_0}^T C_p dT$

et :  $S(T, p, N) - S(T_0, p, N) = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT$

et si  $C_p$  peut être considérée comme indépendante de T :

$$H(T, p, N) - H(T_0, p, N) = C_p (T - T_0)$$

et :

$$S(T, p, N) - S(T_0, p, N) = C_p \ln\left(\frac{T}{T_0}\right)$$

## QUELQUES RAPPELS SUR LES FONCTIONS A PLUSIEURS VARIABLES

Soit par exemple une fonction de deux variables indépendantes  $f(x, y)$ . La différentielle totale de  $f$  est la variation la plus générale de  $f$ , soit :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

On introduit ici les deux dérivées partielles de  $f$ , à  $y$  constant et à  $x$  constant.

Si l'on écrit systématiquement toute l'expression de la différentielle totale, les variables sont aussi explicites et une notation supplémentaire est inutile. En thermodynamique, il est courant d'effectuer de nombreux changements de variables, tout en n'écrivant pas l'ensemble des différentielles. Il est alors d'usage d'écrire la différentielle précédente de la façon suivante:

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

ce qui permet d'éviter toute erreur de calcul.

Prenons un exemple :  $f(x, y) = xy^2$ . On a :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = y^2 \text{ et } \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = 2xy$$

Notons que l'on peut donner un nom à la fonction  $f(x, y)$  et par exemple la noter  $u$ . La relation précédente s'écrira :  $u = xy^2$ . Il est important de noter que cette égalité peut, en inversant, permettre de calculer par exemple  $x$  en fonction de  $u$  et de  $y$ . Ainsi :  $x = u/y^2$ . On retrouve ici une remarque déjà faite dans le chapitre 1 : toute variable peut jouer le rôle de fonction et inversement.

Montrons maintenant l'importance d'être précis dans les notations lors d'un changement de variables. Dans l'exemple précédent, posons par exemple :  $y = 2x+z$ . La fonction  $f$  exprimée avec les nouvelles variables est  $f(x, z) = x(2x+z)^2$ . On a :

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_z = (2x+z)^2 + 4x(2x+z) \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial f}{\partial z} \right)_x = 2x(2x+z)$$

Si l'on revient aux anciennes variables  $x$  et  $y$  :  $\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_z = y^2 + 4xy \neq \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y$

d'où l'importance des indices. Ainsi :

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \left( \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz \right),$$

en se servant de la définition de  $df$  pour le jeu de variables  $x, z$ :

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_z dx + \left( \frac{\partial f}{\partial z} \right)_x dz$$

on en déduit par identification :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z$$

On retrouve ainsi la relation  $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_z = y^2 + 4xy$  dans l'exemple choisi.

**Exercice :** On suppose une relation  $z(x,y)$  entre trois variables  $x, y$  et  $z$ .

Montrer que :

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

**Correction :**

Dire que  $z$  est une fonction de  $(x, y)$  revient à dire que  $y$  est une fonction de  $(z, x)$  ou bien que  $x$  est une fonction de  $(y, z)$ . On a donc d'une part :

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

d'autre part :

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz$$

En injectant  $dy$  dans  $dz$ , on trouve :

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left( \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \right) = \left( \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \right) dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz$$

En identifiant les termes proportionnels à  $dz$  et ceux proportionnels à  $dx$ , on tire :

$$\boxed{\begin{aligned} \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x &= \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x} \\ \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z &= -\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \end{aligned}}$$



## Chapitre IV : DE NOUVELLES FONCTIONS D'ETAT

Dans les trois chapitres précédents, nous avons introduit les bases de la thermodynamique, suffisantes pour traiter n'importe quelle application. A ce niveau, tout raisonnement a comme origine la fonction  $S(U, V, N)$ , ou, après inversion, la fonction  $U(S, V, N)$ . Dans ce dernier cas, les variables sont donc  $S, V$  et  $N$ . La première au moins n'est pas facile à relier à l'expérience : il n'y a pas « d'entropimètre » qui permette de mesurer l'entropie. Il serait donc agréable de travailler avec un jeu de variables plus proches de l'expérience, comme  $T, V, N$  ou même  $T, p, N$ . Le but de ce chapitre est de se donner les outils pour le faire.

### I - Quelques définitions :

#### 1) Variables naturelles d'une fonction :

A ce stade du cours, nous connaissons l'ensemble des variables présentes dans le tableau du chapitre I. La première réaction est alors probablement d'effectuer un simple changement de variables, c'est-à-dire de calculer  $U(T, V, N)$  à partir de  $U(S, V, N)$  et de  $T(S, V, N)$ . Toutefois, les deux expressions ne sont pas équivalentes :  $U(S, V, N)$  contient **toute** l'information sur l'état d'équilibre naturel. Ce n'est plus le cas de  $U(T, V, N)$ . Ainsi, dans le cas d'un gaz parfait monoatomique,  $U(T, V, N) = \frac{3}{2} N k_B T$  (ici indépendant de  $V$ ) ne contient pas toute l'information sur l'état d'équilibre et ne permet pas, par exemple, de retrouver la deuxième équation d'état  $pV = N k_B T$ . D'une manière générale, les trois équations d'état sont nécessaires pour avoir toute l'information sur un corps pur.

Les variables  $S, V$  et  $N$  jouent donc un rôle particulier pour la fonction d'état  $U$ . C'est seulement lorsque  $U$  est exprimée à l'aide de ces variables que cette fonction contient **à elle seule** toute l'information sur l'état d'équilibre d'un corps pur. On dit que  $S, V$ , et  $N$  sont les **variables naturelles** de  $U$ .

De même,  $S(U, V, N)$  contenant toute l'information sur l'état d'équilibre,  $U, V$  et  $N$  sont les variables naturelles de  $S$ .

Donc, la question posée au début de ce chapitre est la suivante : existe-t-il des fonctions d'état dont les variables naturelles soient respectivement  $T, V$  et  $N$  ou  $T, p$  et  $N$  ? Si c'est le cas (et c'est effectivement le cas), ces nouvelles fonctions d'état seront plus simples à utiliser, car elles mettent en jeu des variables plus accessibles expérimentalement.

#### 2) L'énergie libre $F$ :

A titre d'exemple, montrons comment on construit une nouvelle fonction d'état dont les variables naturelles sont  $T, V$  et  $N$ . Mathématiquement, cela revient à introduire une

transformation mathématique, appelée **transformation de Legendre** (du nom de son inventeur) qui va faire correspondre à la fonction  $U(S, V, N)$  la fonction  $F(T, V, N)$ . Nous donnerons simplement ici le résultat en vérifiant *a posteriori* que l'on retrouve l'ensemble des grandeurs d'état attachées à l'état d'équilibre. On notera que dans la liste de variables de  $U$ ,  $(S, V, N)$ , il s'agit d'éliminer  $S$  au profit de sa variable conjuguée (par rapport à  $U$ )  $T$ .

*Une transformation de Legendre permet d'éliminer une variable au profit de sa variable conjuguée et de définir de nouvelles fonctions d'état extensives.*

La "recette" est la suivante (en prenant l'exemple de  $F$ ) :  $F = U - TS$ . C'est à dire que l'on retire à la fonction de départ ( $U$ ) le produit des deux variables conjuguées ( $TS$ ) pour obtenir  $F$  qui est donc, comme  $U$ , une grandeur extensive.

Ceci signifie que  $F(T, V, N) = U(T, V, N) - TS(T, V, N)$  contient toute l'information sur l'état d'équilibre naturel (même si chacun des deux termes du second membre ne la contient pas). Vérifions en effet que l'on retrouve toutes les grandeurs d'état introduites au chapitre I. On connaît au départ  $T, V, N$  et  $F$ . Pour en savoir plus, on cherche la signification physique des trois dérivées partielles de la fonction  $F$  :

$$dF = dU - TdS - SdT = (+TdS - pdV + \mu dN) - TdS - SdT = -SdT - pdV + \mu dN$$

soit :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$$

ce qui permet de calculer  $S, p$  et  $\mu$  et bien sûr  $U = F + TS$ . Les trois dérivées partielles de  $F$  complètent donc l'information et donnent une nouvelle présentation aux équations d'état. Ainsi,  $T, V$  et  $N$  sont les variables naturelles de  $F$ . Ce sont des grandeurs facilement quantifiables expérimentalement.

### 3) Autres exemples :

On peut généraliser cette démarche pour construire, par exemple, une nouvelle fonction d'état appelée enthalpie libre  $G$ , dont les variables naturelles sont  $T, p$  et  $N$ . On éliminera  $V$  au profit de sa variable conjuguée  $-p$ , soit (attention au signe moins) :

$$G = F - (-pV) = F + pV$$

et

$$dG = dF + pdV + Vdp = -SdT + Vdp + \mu dN$$

soit :

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p}$$

et  $G(T, p, N)$  contient toute l'information sur l'état d'équilibre naturel :  $T$ ,  $p$  et  $N$  sont les variables naturelles de  $G$  (fonction extensive).

A chaque fois, on construit une nouvelle fonction d'état extensive dont les variables naturelles forment un jeu de variables indépendantes permettant de décrire l'état d'équilibre. Ainsi,  $(T, V, N)$  ou  $(T, p, N)$  forment un jeu de variables indépendantes. Par contre, il n'existe pas de fonction d'état dont les variables naturelles soient  $(p, V, N)$ , car, pour faire apparaître  $p$ , il faut faire disparaître  $V$  ! - $p$  et  $V$  sont des variables conjuguées **qui ne sont pas indépendantes** (dans une expérience, on ne contrôle pas à la fois  $p$  et  $V$ ).

### **Relation de Gibbs-Helmholtz :**

Donnons ici une relation utile pour la suite (et en particulier pour le cours de chimie consacré à l'étude des réactions chimiques, SM4001). On a :

$$G = H + T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N}$$

et :

$$\left( \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_{p,N} = \frac{1}{T^2} \left[ T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N} - G \right]$$

Ce qui implique :

$$\left( \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_{p,N} = -\frac{H}{T^2}$$

C'est la relation de Gibbs-Helmholtz que l'on écrit aussi :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{RT} \right)_{p,N} = -\frac{H}{RT^2}$$

## **II - Quelques relations utiles :**

### **1) Relation de Gibbs-Duhem :**

Considérons la fonction  $G(T, p, N)$  et factorisons la variable  $N$  pour introduire  $g_N = G/N$ , enthalpie libre par atome. La fonction  $G$  étant extensive,  $g_N$  est intensive et ne peut donc dépendre que de variables intensives, soit ici  $T$  et  $p$  (sans pouvoir dépendre de  $N$ ). On a donc :

$$G(T, p, N) = N g_N(T, p)$$

En d'autres termes,  $G$  est une fonction linéaire de  $N$ . Dans ce cas, on a :

$$g_N = \frac{G}{N} = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p}$$

Mais cette dérivée partielle est égale à  $\mu$  (voir expression de la différentielle totale de  $G$ ).  
Donc, en définitive :

$$G(T, p, N) = N\mu(T, p)$$

Cette relation est appelée relation de « Gibbs-Duhem ». Notons qu'historiquement, de nombreux raisonnements faisaient appel à des relations différentielles. Ainsi, si l'on prend la différentielle de chacun des membres de la relation ci-dessus, on tire (en utilisant l'expression de  $dG$ ) :

$$dG = Nd\mu + \mu dN = -SdT + Vdp + \mu dN$$

soit :

$$-SdT + Vdp - Nd\mu = 0$$

qui est aussi parfois appelée relation de « Gibbs-Duhem », même s'il s'agit d'un « sous-produit » de l'égalité initiale. Cette dernière égalité est cependant utile car elle implique :

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dp = -s_NdT + v_Ndp$$

soit :

$$s_N = -\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p \quad v_N = \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T$$

*Ainsi, le potentiel chimique, exprimé en fonction de ses variables naturelles  $T$  et  $p$  contient toute l'information sur l'état d'équilibre d'un corps pur (si la quantité de matière ou  $N$  est connue). Les expressions ci-dessus donnent la signification physique des deux dérivées partielles de cette fonction.*

## 2) Potentiel chimique molaire :

Dans certaines applications, comme l'étude des réactions chimiques, une normalisation par mole (plutôt que par atome) est préférable. Soit  $n = N/N_A$  le nombre de moles du corps pur, on transpose alors toutes les relations déjà écrites :

$$G(T, p, n) = n\mu_{mol}(T, p) \quad \text{où} \quad \mu_{mol}(T, p) = N_A\mu(T, p)$$

$G(T, p, n)$  contient toute l'information sur l'état d'équilibre du corps pur (rappelons que  $n$  est une variable extensive).

De plus :

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_{mol}dn$$

et :

$$d\mu_{mol} = -\frac{S}{n}dT + \frac{V}{n}dp = -S_{mol}dT + V_{mol}dp$$

soit :

$$S_{mol} = -\left(\frac{\partial \mu_{mol}}{\partial T}\right)_p, \quad V_{mol} = \left(\frac{\partial \mu_{mol}}{\partial p}\right)_T$$

On rappelle que  $S_{mol}$  et  $V_{mol}$ , bien que notées avec des lettres majuscules, sont des grandeurs d'état intensives.

### 3) Un autre exemple de fonction d'état normalisée :

Le potentiel chimique est donc l'enthalpie libre normalisée par atome (ou par mole). On peut évidemment construire d'autres fonctions d'état normalisées, comme  $f_N = F/N$ . On écrira :

$$F(T, V, N) = N f_N(T, v_N)$$

$f_N$  est bien fonction de deux variables intensives seulement. Toutefois, comme  $v_N = V/N$ , la fonction  $F$  n'est pas une fonction linéaire de  $N$  !

Remarque : On trouve parfois l'écriture  $dF = -SdT - pdV$  ou  $dG = -SdT + Vdp$ , on notera que cela ne peut pas être la différentielle totale de  $F$  ou de  $G$ . Il s'agit soit d'une variation particulière (à  $N = \text{cste}$ ) de l'énergie libre ou de l'enthalpie libre, soit de la différentielle de  $F_{mol}$ , ou  $G_{mol} = \mu_{mol}$ , les indices « mol » n'étant pas indiqués.

## III – Application au gaz parfait :

### 1) Potentiel chimique d'un gaz parfait :

Pour un gaz parfait, on a :

$$v_N = \frac{k_B T}{p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T$$

soit, en intégrant par rapport à  $p$ , à  $T$  constant :

$$\mu(T, p) = \mu(T, p_0) + k_B T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

Cette expression du potentiel chimique est valable pour tous les gaz parfaits. Elle s'écrit aussi en normalisant par mole :

$$\mu_{mol}(T, p) = \mu_{mol}(T, p_0) + RT \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)$$

Par convention, on définit alors la pression standard  $p^\circ = 1 \text{ bar}$  et le potentiel chimique standard :

$$\mu^\oplus(T) = \mu_{mol}(T, p^\circ)$$

Dans cette expression, le symbole  $\oplus$  désigne le corps pur et  $^\circ$  signifie « conditions standards ». On obtient alors :

$$\mu_{mol}^+(T, p) = \mu^\oplus(T) + RT \ln \left( \frac{p}{p^0} \right)$$

## 2) Coefficients calorimétriques d'un gaz parfait :

L'expression ci-dessus contient toute l'information sur l'état d'équilibre naturel du gaz parfait. Elle permet par exemple, en dérivant par rapport à  $p$ , à  $T$  constant, de retrouver la deuxième équation d'état commune à tous les gaz parfaits. L'entropie s'obtient en dérivant le potentiel chimique par rapport à  $T$ , à  $p$  constant. On en déduit alors les autres grandeurs molaires, par exemple  $U_{mol}$  et  $H_{mol}$  (voir TD). On trouve en particulier l'égalité remarquable :

$$C_p^{mol} - C_v^{mol} = R$$

ou :

$$C_p - C_v = Nk_B$$

Cette relation, valable pour tous les gaz parfaits est appelée **relation de Mayer**.

Dans le cas du gaz parfait monoatomique, l'expression de l'entropie donnée au chapitre II permet de calculer le potentiel chimique standard. Il est alors possible de calculer séparément les deux capacités calorifiques. On trouve (voir TD) :

$$C_v^{mol} = \frac{3}{2}R \text{ et } C_p^{mol} = \frac{5}{2}R$$

La relation de Mayer est bien entendu vérifiée.

## IV – Application aux systèmes incompressibles :

En pratique, les liquides et les solides peuvent être, à une bonne approximation, considérés comme incompressibles. On utilise par exemple une huile pour transmettre la pression exercée sur la pédale de frein ou d'embrayage dans une automobile. Dans ce cas, le volume molaire (ou par atome) est supposé indépendant de la pression. On en déduit, en intégrant par rapport à  $p$ , à  $T$  constant :

$$\mu^+(T, p) = \mu^+(T, p_0) + v_N(p - p_0) \text{ ou } \mu_{mol}^+(T, p) = \mu^\oplus(T) + V_{mol}(p - p^0).$$

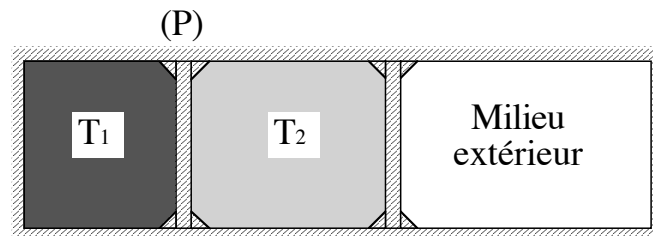
## Chapitre V : TROUVER L'ETAT D'EQUILIBRE

Jusqu'à présent, nous avons supposé connu l'état d'équilibre, par exemple en supposant avoir affaire à un gaz. Nous avons alors appris à décrire cet état d'équilibre à l'aide de grandeurs d'état. Cependant, il existe des situations où il est d'abord nécessaire de trouver la nature de l'état d'équilibre. Par exemple, si l'on s'intéresse à un corps pur pouvant exister sous plusieurs phases (par exemple gaz, liquide ou solide), il faut savoir dans quelle phase se trouve le système (en trouver la nature) avant de chercher à le modéliser (le décrire). Nous allons voir maintenant que la thermodynamique ne se contente pas de décrire l'état d'équilibre, elle permet aussi de le trouver !

### I - Retrouvons l'état d'équilibre :

#### 1) Description d'une expérience :

Nous reprenons ici l'expérience déjà décrite au chapitre I. Le dispositif expérimental était constitué de deux compartiments. Toutefois, nous considérons maintenant que le système étudié est constitué de **l'ensemble** de ces deux compartiments. Si l'on inclut le milieu extérieur dans une représentation schématique de l'expérience, il faut donc envisager trois compartiments, celui de droite symbolisant le milieu extérieur, les deux autres constituant le système. Ainsi, dans l'état d'équilibre initial, on a :



Dans toute la suite du raisonnement, nous supposerons que le système reste isolé du milieu extérieur. Ce dernier ne joue donc ici aucun rôle et les schémas du chapitre I, supposés représenter maintenant le seul système, seront suffisants pour discuter cette expérience. Nous ne les reproduirons donc pas ici.

On s'intéresse alors aux états d'équilibre de ce nouveau système, obtenus à chacune des étapes du raisonnement effectué au chapitre I. Quatre situations doivent être distinguées :

(a) au départ de l'expérience, la paroi (P) est isolante et les deux parties du système sont complètement isolées l'une de l'autre.

(b) après l'étape 1, la paroi (P) permettant les échanges de chaleur, les températures sont les mêmes dans les deux compartiments même si les pressions sont *a priori* différentes.

(c) après l'étape 2, la paroi (P) étant de plus mobile, T et p sont maintenant égales dans les deux compartiments mais les gaz restent non mélangés.

(d) après l'étape 3, la paroi (P), trouée permettant tous les échanges, les température, pression et potentiel chimique de chaque espèce sont les mêmes à gauche et à droite.

Rappelons que le système considéré est l'ensemble des deux compartiments. Par construction, celui-ci est isolé du reste de l'univers. Donc le système n'échange rien avec son environnement au cours de l'expérience et les valeurs de U, V et N sont les mêmes dans chacune des situations (a), (b), (c), (d). De plus, pour chacune d'elles, les propriétés du système sont indépendantes du temps. Donc, les situations (a), (b), (c), (d) correspondent à quatre états d'équilibre du système (suivant la définition adoptée au chapitre I). Toutefois, la situation (4) a un statut particulier : si on enlève la paroi (P), il ne se passe rien. Par contre, dans les trois autres cas, la suppression de la paroi (P) provoque une transformation qui amène le système dans l'état (d). Il faut donc distinguer les états d'équilibre (a), (b) et (c) de l'état d'équilibre (d).

## 2) Etats d'équilibre contraints et naturel :

On dira que pour (a), (b) ou (c), la paroi (P) joue le rôle de **contrainte interne**. Les états d'équilibre correspondants seront donc appelés **états d'équilibre contraints**. En (d), la contrainte interne a été supprimée et l'on a atteint le véritable état d'équilibre du système, que nous appellerons **l'état d'équilibre naturel**. Auparavant, lorsque l'on parlait d'état d'équilibre thermodynamique d'un système, c'était implicitement de l'état d'équilibre naturel dont il était question.

Le fait nouveau est que la thermodynamique s'intéresse non seulement à l'état d'équilibre naturel mais aussi aux états d'équilibre contraints d'un système macroscopique.

Pour chercher l'état d'équilibre naturel d'un système, on peut imaginer que l'on prépare un grand nombre (voire une infinité) d'états d'équilibre contraints et qu'à chaque fois, on enlève la contrainte interne pour voir si ceci provoque une transformation du système. On aura trouvé la bonne solution s'il ne se passe rien. Prenons l'exemple d'un mélange obtenu lors d'une réaction chimique. Un état d'équilibre contraint sera préparé en imposant une composition arbitraire des réactifs et des produits de réaction et en supposant que l'on empêche la réaction chimique de se produire (cette condition est l'équivalent de la paroi interne dans l'exemple précédent). A un instant donné, on permet à la réaction de se produire (par exemple en introduisant un catalyseur). Le seul cas où il ne se passe rien est celui où l'on avait trouvé au départ la composition à l'équilibre.

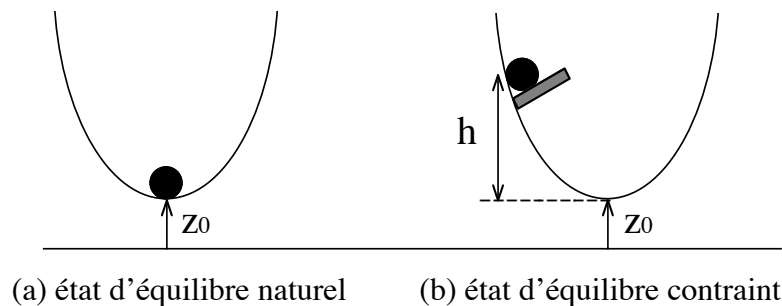
Notre but va être de prévoir cette composition particulière par le calcul. Plus généralement, nous allons montrer que l'entropie permet de trouver l'état d'équilibre naturel. Ce faisant, nous allons démontrer que celle-ci atteint une valeur extrême à l'état d'équilibre naturel, d'où le nom de **théorème d'extremum** donné à ce résultat.



## II - Théorème d'extremum pour un système isolé :

### 1) Un exemple en mécanique :

Le raisonnement que nous allons développer n'est pas spécifique à la thermodynamique. La même démarche existe par exemple en mécanique, lorsque l'on considère l'énergie potentielle. On réalise une expérience simple en plaçant une bille dans une cuvette. L'état d'équilibre naturel est atteint lorsque la bille est au fond de la cuvette (schéma a). Pour obtenir un état d'équilibre contraint, il faut placer la bille immobile dans une position différente, par exemple à l'aide d'une cale qui joue ici le rôle de contrainte interne (schéma b).



Pour faire la différence entre (a) et (b), il suffit de considérer l'énergie potentielle de la bille,  $W_p = mgz$ , où  $z$  est l'altitude de la bille par rapport au sol.  $W_p$  est naturellement la plus faible dans le cas (a).

Précisons alors les variables mises en jeu. L'état d'équilibre naturel n'est ici décrit que par une seule variable,  $z_0$ , qui donne l'altitude du fond de la cuvette. La variable  $z_0$  est l'analogue du triplet (U, V, N) du corps pur (ici, seul l'équilibre mécanique est concerné) :

$$W_p^{nat}(z_0) = mgz_0$$

Un état d'équilibre contraint est quant à lui caractérisé par deux variables,  $z_0$  et  $h$ , cette dernière donnant la position de la cale par rapport au fond de la cuvette.  $h$  est une variable supplémentaire, dite **variable interne**, qui précise les caractéristiques de la contrainte interne imposée au système. On a :

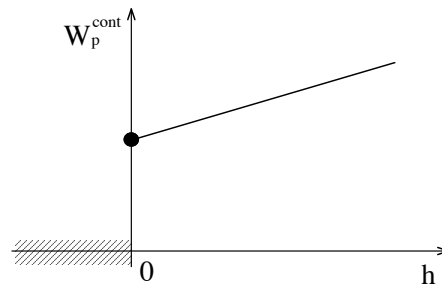
$$W_p^{cont}(z_0, h) = mg(z_0 + h)$$

On sait en mécanique que l'état d'équilibre naturel est obtenu quand l'énergie potentielle est minimale. En pratique, cela veut dire que l'on cherche le minimum de  $W_p^{cont}(z_0, h)$  **en faisant varier la variable interne,  $h$ , et en laissant  $z_0$  constant**. Puisque  $h$  est positif ou nul, la solution est  $h = 0$ . On retrouve donc l'état d'équilibre naturel par minimisation de l'énergie potentielle, à condition de respecter scrupuleusement la règle du jeu énoncée ci-dessus ( $z_0$  est constant). Le fait que l'on cherche un minimum plutôt qu'un maximum vient de la définition de l'énergie potentielle. En changeant le signe de  $W_p$ , on transformerait le minimum en maximum. Ce qui est important, c'est que l'état d'équilibre naturel corresponde à un **extremum** de l'énergie potentielle.

On peut de plus faire deux remarques :

- si l'on enlève la cale en changeant en même temps la position de la cuvette (en changeant  $z_0$ ), on ne peut rien dire du signe de la variation de l'énergie potentielle. Il est essentiel de respecter la règle du jeu.

- le minimum de  $W_p^{cont}(z_0, h)$  ne correspond pas à l'annulation mathématique de la dérivée partielle de cette fonction par rapport à  $h$ , car la solution,  $h = 0$ , correspond à la limite physique de l'intervalle de définition de  $h$  (voir figure ci-dessous).

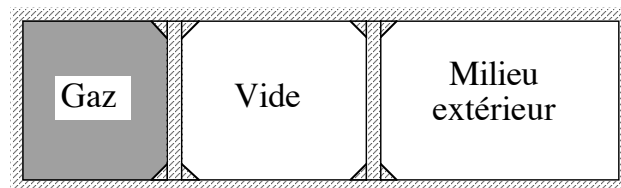


On verra des cas de figures du même type en thermodynamique.

## 2) Cas de la thermodynamique :

Dans le cas précédent, on peut démontrer que l'énergie potentielle est extrême à l'équilibre en partant de la théorie de la gravitation universelle. Avec l'approche que nous avons adoptée, nous allons de même pouvoir démontrer un théorème d'extremum appliqué à l'entropie.

Prenons l'exemple connu sous le nom de détente de Joule Gay-Lussac. Le schéma de l'expérience est le suivant :



Le système, isolé du milieu extérieur, est constitué de l'ensemble des deux compartiments. Celui de gauche contient un gaz, celui de droite est vide. La paroi interne constitue la contrainte interne qui maintient le gaz dans le compartiment de gauche.

---

*Décrivons la détente de Joule Gay-Lussac en utilisant le modèle simplifié de gaz. Ceci revient à considérer un système constitué de  $N_0$  cases et contenant  $N$  atomes. Dans un premier temps, on suppose que ces atomes ne peuvent accéder qu'à  $N_1$  cases, avec  $N_1 < N_0$ . Dans un deuxième temps, on supprime cette contrainte interne et les  $N$  atomes peuvent accéder à l'ensemble du volume du système. On compte les états microscopiques dans les deux cas.*

---

---

Pour illustrer ce raisonnement, prenons par exemple 9 cases et 2 atomes. Dans un premier temps, on suppose que la paroi interne limite le volume accessible aux deux atomes à 4 cases. Le nombre d'états microscopiques est alors :

$$\Omega_{cont} = \frac{4!}{2!.2!} = 6$$

Dans un deuxième temps, on supprime la contrainte interne et les 9 cases sont accessibles. Le nombre d'états microscopiques devient :

$$\Omega_{nat} = \frac{9!}{7!.2!} = 36$$

On trouve donc :

$$\Omega_{nat} > \Omega_{cont}$$

On pourrait vérifier que cette inégalité est vraie quel que soit  $N_1$  inférieur à  $N_0$ .

---

D'une manière générale, le cas non contraint possède tous les états microscopiques présents dans le cas contraint, plus d'autres. Donc  $\Omega$  augmente quand on supprime une contrainte. Il est bien sûr important de comparer les deux situations pour les mêmes valeurs de  $N$  et  $N_0$ , soit dans le cas général, pour les mêmes valeurs de  $U, V, N$ . On conclue donc :

$$\Omega_{nat} > \Omega_{cont}, \text{ à } U, V, N \text{ constants}$$

soit encore, la fonction logarithme étant monotone croissante :

$$S_{nat} > S_{cont}, \text{ à } U, V, N \text{ constants}$$

On vient de démontrer :

*Pour les mêmes valeurs de  $U, V$  et  $N$ , l'entropie augmente  
quand on supprime des contraintes internes.  
Ainsi, l'entropie est maximale pour l'état d'équilibre naturel.\**

On dit parfois : *L'entropie d'un système isolé est maximale à l'équilibre.*

« Isolé » signifie que l'on compare les situations contraintes et non contraintes pour les mêmes valeurs de  $U, V$  et  $N$  (c'est la règle du jeu pour appliquer ce théorème d'extremum). L'équilibre signifie ici équilibre naturel.

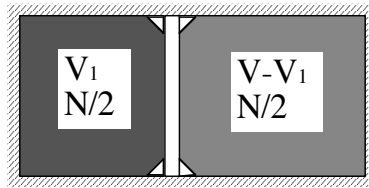
### 3) Un exemple d'utilisation du théorème d'extremum :

Il est important de réaliser ce que signifie chercher l'extremum de l'entropie pour trouver l'état d'équilibre naturel. Prenons un exemple, voisin de la détente de Joule Gay-Lussac. On considère un système constitué de deux compartiments, chacun d'eux contenant  $N/2$  atomes de gaz ( $N$  est donc le nombre total d'atomes dans le système). On suppose que la

---

\* Dans le cas où l'on enlève partiellement les contraintes internes, l'entropie augmente sans atteindre le maximum possible.

température est la même dans les deux compartiments, mais l'équilibre mécanique n'est *a priori* pas réalisé car la paroi centrale, fixée, sépare arbitrairement le volume  $V$  du système en  $V_1$  et  $V-V_1$ . La paroi centrale joue donc le rôle de contrainte interne. Le volume  $V_1$ , choisi arbitrairement, est la variable interne associée. On obtient donc une infinité d'états d'équilibre contraints possibles, en donnant à  $V_1$  toutes les valeurs possibles comprises entre 0 et  $V$ . Parmi eux, se trouve l'état d'équilibre naturel (avec un peu d'intuition, on peut imaginer que celui-ci correspond à  $V_1 = V/2$ , c'est ce que l'on veut retrouver en appliquant le théorème d'extremum).



Utilisons pour ceci le modèle simplifié de gaz (une démonstration avec n'importe quel modèle de gaz parfait donnerait le même résultat, puisque seule la dépendance de l'entropie en fonction du volume est importante, et elle est la même pour tous ces modèles). Rappelons que pour le modèle considéré :

$$S(V, N) = k_B N \ln \left( \frac{V}{N v_0} \right)$$

L'entropie d'un état d'équilibre contraint s'obtient en sommant les entropies de chacun des compartiments (l'entropie étant extensive) :

$$S_{cont}(V, N, V_1) = k_B \frac{N}{2} \ln \left( \frac{2V_1}{N v_0} \right) + k_B \frac{N}{2} \ln \left( \frac{2(V - V_1)}{N v_0} \right)$$

On note la présence, en plus des variables  $V$  et  $N$  fixées une fois pour toute lorsque l'on applique le théorème, de la variable interne  $V_1$  qui décrit la contrainte. En faisant varier  $V_1$ , à  $V$  et  $N$  fixés, on cherche l'extremum de  $S_{cont}$ . Dans cet exemple, l'extremum correspond nécessairement à une valeur de  $V_1$  strictement comprise entre 0 et  $V$  car la fonction  $S_{cont}$  tend vers  $-\infty$  pour ces deux valeurs extrêmes.

On peut donc écrire sans risque :

$$\left( \frac{\partial S_{cont}}{\partial V_1} \right)_{V, N} = 0$$

ce qui donne :

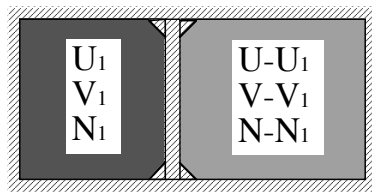
$$\frac{1}{V_1} = \frac{1}{V - V_1}$$

et:

$$V_1 = \frac{V}{2}$$

Notons que la relation ci-dessus traduit l'égalité des pressions dans les deux compartiments. Le théorème d'extremum permet donc de retrouver cette condition qui exprime l'équilibre mécanique.

Dans l'exemple précédent, une seule variable interne décrivait l'état d'équilibre contraint. On peut cependant imaginer des cas plus complexes. Ainsi, l'exemple précédent pourrait être généralisé en imaginant une répartition arbitraire de l'énergie interne, du volume et du nombre d'atomes entre les deux compartiments composant le système :



Ceci implique l'existence de trois variables internes  $U_1$ ,  $V_1$  et  $N_1$ , en plus des variables  $U$ ,  $V$ , et  $N$  qui doivent rester constantes (car le système est isolé) si l'on veut appliquer le théorème d'extremum (il faut bien sûr considérer un modèle de gaz qui prenne en compte l'énergie interne).  $S_{\text{cont}}$  est alors fonction de 6 variables, dont trois variables internes  $U_1$ ,  $V_1$  et  $N_1$ .

L'annulation des trois dérivées partielles par rapport à ces variables internes conduit à trois relations donnant les valeurs de  $U_1$ ,  $V_1$  et  $N_1$  à l'équilibre naturel. Ces relations traduisent l'égalité des paramètres  $T$ ,  $p$  et  $\mu$ , c'est-à-dire l'équilibre thermodynamique des deux compartiments. Ce résultat justifie les définitions de  $T$ ,  $p$  et  $\mu$  données au chapitre I.

### III - Le théorème d'extremum se transpose :

Jusqu'à présent, on sait utiliser le théorème d'extremum pour un système isolé, avec l'entropie  $S$ , en comparant les situations contrainte et non contrainte pour les mêmes valeurs de  $U$ ,  $V$ ,  $N$ . On notera que  $U$ ,  $V$  et  $N$ , variables fixées par la règle du jeu, sont précisément les variables naturelles de  $S$ . Il n'est donc pas surprenant que le théorème d'extremum se transpose à de nouvelles fonctions d'état, **si l'on change la règle du jeu**. Précisons qu'un changement de règle du jeu revient à fixer de nouvelles variables (par exemple  $(T, p, N)$ ) plus appropriées au problème étudié. Ainsi, on cherche souvent la composition d'un mélange réactif en ayant effectué la réaction chimique à température et pression constantes. Il est alors naturel d'adopter comme règle du jeu  $T$ ,  $p$  et  $N$  fixés, ce qui interdit de travailler avec l'entropie !

#### 1) Un premier exemple :

Un récipient contenant un fluide (le système étudié) est placé dans une pièce dont la température est  $T_0$ . L'ensemble système plus pièce constitue un système total isolé. Au

départ, le fluide à la température  $T$  est entouré d'une paroi isolante. A un instant donné, on remplace cette paroi par une autre qui permet des échanges de chaleur. Dans toute l'expérience, le volume  $V$  et le nombre  $N$  d'atomes du fluide sont constants. L'état d'équilibre final correspond à l'équilibre thermique entre le système et la pièce, elle-même très grande, ce qui permet, en première approximation, de supposer que la température finale est  $T_0$  :



Appliquons le théorème d'extremum au système total isolé. Pour celui-ci, la paroi qui entoure le système (le fluide) est effectivement une contrainte interne. L'entropie étant extensive, on écrira, en utilisant le principe d'extremum :

$$\Delta S_{tot} = \Delta S + \Delta S_E > 0$$

où  $\Delta X$  est la variation d'une grandeur d'état pendant la transformation ( $\Delta X = X_{fin} - X_{ini}$ ). La variation d'entropie correspondant au système est notée sans indice, celle pour la pièce avec l'indice E (cette convention sera conservée dans la suite de la démonstration).

De plus, la pièce étant de très grande dimension, on suppose que ses paramètres de champ ( $T_0, p_0, \mu_0$ ) ne changent pas au cours de l'expérience. Ainsi, la relation différentielle (concernant la pièce) :

$$dS_E = \frac{1}{T_0} dU_E + \frac{p_0}{T_0} dV_E - \frac{\mu_0}{T_0} dN_E$$

s'intègre pour une variation finie des grandeurs  $U_E, V_E, N_E$  :

$$\Delta S_E = \frac{1}{T_0} \Delta U_E + \frac{p_0}{T_0} \Delta V_E - \frac{\mu_0}{T_0} \Delta N_E$$

Revenons au cas étudié. Il n'y a pas d'échange de volume ou d'atomes entre le système et la pièce pendant la transformation, donc  $\Delta V_E = 0$  et  $\Delta N_E = 0$ . De plus, le système total étant isolé :

$$\Delta U + \Delta U_E = 0$$

où  $\Delta U$  est la variation d'énergie interne du système au cours de la transformation qui l'amène de l'état initial à l'état final. Donc, dans le cas étudié :

$$\Delta S_E = \frac{1}{T_0} \Delta U_E = -\frac{1}{T_0} \Delta U$$

et, comme  $\Delta S + \Delta S_E > 0$ , le théorème d'extremum se traduit par :

$$\Delta S - \frac{1}{T_0} \Delta U > 0$$

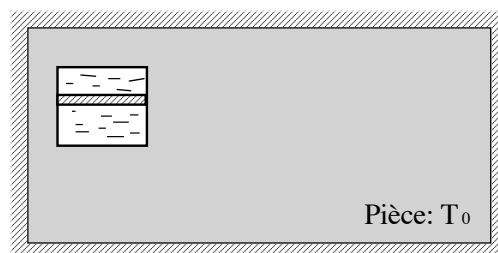
ou encore :  $\Delta U - T_0 \Delta S = \Delta(U - T_0 S) < 0$

Dans cette expérience, le théorème d'extremum s'applique à une nouvelle fonction, notée  $F_{\text{ext}}$  dont la définition est  $F_{\text{ext}} = U - T_0 S$ . On notera que cette fonction est construite avec des grandeurs d'état extensives ( $U$  et  $S$ ) du système et avec une grandeur intensive ( $T_0$ ) du milieu extérieur. La présence de la température  $T_0$  dans l'expression de  $F_{\text{ext}}$  lui confère un caractère particulier. On ne peut donc la considérer à proprement parler comme une grandeur d'état du système. On la qualifie parfois de **potentiel thermodynamique**.

## 2) Compliquons l'expérience :

On refait maintenant la même expérience en ajoutant en plus, au départ, une contrainte interne dans le système (par exemple une paroi qui sépare le système en deux parties).

Le nouvel état initial est le suivant :



On provoque la transformation en enlevant la contrainte interne au système et en modifiant **simultanément** (comme dans l'exemple précédent) la paroi qui sépare le système de la pièce. On permet ainsi des échanges de chaleur. L'état final est donc le même qu'auparavant et toute la démonstration précédente est encore valable. Le théorème d'extremum se traduit toujours par l'inégalité  $\Delta F_{\text{ext}} < 0$ .

Envisageons enfin le cas particulier où, dans l'expérience ci-dessus, la température initiale du système est déjà  $T_1 = T_0$ . C'est bien sûr aussi la température finale et, dans ce cas,

$F_{\text{ext}}$  s'identifie à  $F$  pour les états d'équilibre initial et final. L'inégalité  $\Delta F_{\text{ext}} < 0$  s'écrit encore :

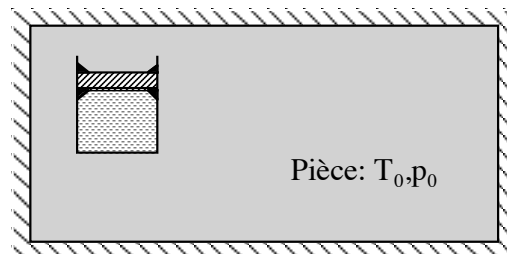
$$\Delta F < 0$$

Ici, le théorème d'extremum s'applique à l'énergie libre du système. On notera que, pour celui-ci,  $T, V, N$  sont les mêmes au début et à la fin de l'expérience, c'est-à-dire pour les états d'équilibre contraint et naturel. C'est la règle du jeu imposée au système et nous venons de démontrer que le théorème d'extremum s'applique ici à l'énergie libre  $F$ . La seule différence est que l'état d'équilibre naturel correspond à un **minimum** de l'énergie libre.

*Pour les mêmes valeurs de  $T, V$  et  $N$ , l'énergie libre diminue quand on supprime des contraintes internes. L'énergie libre  $F$  est alors minimale à l'état d'équilibre naturel.*

### 3) Un autre exemple :

On peut refaire la démarche précédente avec l'expérience suivante :



Cette fois, l'énergie et le volume du système changent durant la transformation, le raisonnement reste cependant le même. En généralisant la démonstration précédente, on montre que le théorème d'extremum se traduit maintenant par l'inégalité :

$$\Delta S - \frac{1}{T_0} \Delta U - \frac{p_0}{T_0} \Delta V > 0$$

C'est à dire que le théorème d'extremum s'applique ici à la fonction  $G_{\text{ext}} = U - T_0 S + p_0 V$ . Si on part avec une contrainte interne dans le système et avec  $T = T_0$  et  $p = p_0$ , le théorème d'extremum s'applique donc à l'enthalpie libre :

***L'enthalpie libre est minimale à l'équilibre naturel à  $(T, p, N)$  fixés.***

De manière générale, on retiendra que si l'on fixe les variables naturelles d'une fonction pour comparer les différents états d'équilibre contraints, le théorème d'extremum s'applique à cette fonction. Ainsi, il s'applique à  $F$ , à  $T, V$  et  $N$  fixés et à  $G$ , à  $T, p, N$  fixés. Pour ces deux fonctions, l'extremum correspond à un minimum. Rappelons une nouvelle fois que la minimisation se fait en faisant varier une ou plusieurs variables internes. Par exemple, si l'on travaille à  $T, p$  et  $N$  constants, on construit  $G_{\text{cont}}(T, p, N, X)$ , où  $X$  symbolise la ou les variables internes et l'on cherche le minimum de cette fonction en faisant varier  $X$ , à  $T, p$  et  $N$  constants.



## Chapitre VI : MELANGE DE PLUSIEURS CORPS PURS (Etat d'équilibre naturel)

Dans les chapitres précédents, nous avons principalement pris l'exemple du corps pur. Toutefois, la description des mélanges est essentielle, par exemple en chimie, pour l'étude des réactions chimiques. Une fois de plus, la problématique est double :

- chercher l'état d'équilibre naturel à l'aide du théorème d'extremum
- décrire l'état d'équilibre naturel par un jeu de grandeurs d'état.

On s'intéressera essentiellement au deuxième point dans ce chapitre. La recherche de l'état d'équilibre naturel d'un mélange réactif grâce à la « loi d'action de masse » sera traité ultérieurement (SM4001). On suppose donc que l'on connaît les nombres  $N_i$  d'atomes ou de molécules de chaque constituant dans le mélange à l'équilibre.

### I - Généralités

Comme dans le chapitre IV, on privilégie l'enthalpie libre,  $G$ , dont les variables naturelles sont proches des paramètres contrôlés dans une expérience. Soit un mélange de  $c$  constituants ( $c > 1$ ); en généralisant le raisonnement effectué pour le corps pur, il est facile de réaliser que les  $c + 2$  variables naturelles de  $G$  sont :  $T, p$  et les nombres  $N_i$  ( $i = 1$  à  $c$ ), soit :

$$G(T, p, N_1, N_2, \dots, N_c)$$

#### 1) Relation de « Gibbs-Duhem » :

Pour un corps pur, on avait  $G = N\mu = n\mu_{mol}$ . Que devient cette relation pour un mélange de  $c$  constituants ? Prenons l'exemple d'un mélange binaire (2 constituants) où l'enthalpie libre s'écrit :

$$G(T, p, N_1, N_2)$$

L'enthalpie libre possède maintenant deux variables naturelles extensives. On ne peut donc pas appliquer directement la relation de « Gibbs-Duhem ». Pour y parvenir, on effectue une transformation de Legendre en posant :  $K_1 = G - \mu_1 N_1$ , et les variables naturelles de la fonction  $K_1$  sont  $T, p, \mu_1$  et  $N_2$ .  $N_2$  étant la seule variable extensive, on peut écrire la relation de « Gibbs-Duhem » correspondante, soit :

$$K_1(T, p, \mu_1, N_2) = N_2 \mu_2(T, p, \mu_1), \text{ soit } G - \mu_1 N_1 = \mu_2 N_2$$

ce qui implique :

$$G = \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2$$

Le raisonnement se généralise pour une valeur de  $c$  quelconque et conduit à :

$$G = \sum_{i=1}^c \mu_i N_i = \sum_{i=1}^c \mu_{imol} n_i$$

On notera que ce résultat est général, c'est à dire indépendant de tout modèle.

## 2) Potentiels chimiques, activités :

$G(T, p, N_1, \dots, N_c)$  contient toute l'information sur l'état d'équilibre naturel d'un mélange. Il en sera de même de la donnée de l'ensemble des potentiels chimiques, par exemple  $\mu_{imol}$ , exprimés en fonction des bonnes variables intensives (si on a par ailleurs les nombres de moles,  $n_i$ ). Pour construire ces variables intensives, on utilise les nombres  $N_i$  et on définit les fractions molaires :

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{N_i}{N} \quad \text{avec} \quad N = \sum_{i=1}^c N_i$$

On exprimera alors chaque  $\mu_i$  en fonction de  $T$ ,  $p$  et des variables  $x_i$ .

Pour des raisons pratiques, on définit de plus l'activité. En prenant comme référence le corps pur dans les conditions standards, on écrit :

$$\mu_{imol} = \underbrace{\mu_i^{\oplus}(T)}_{\text{corps pur dans les conditions standards}} + RT \underbrace{\ln a_i}_{\text{correction due au mélange}}$$

$a_i$  est l'activité du constituant  $i$  dans le mélange.  $\mu_i^{\oplus}(T) = \mu_{imol}^+(T, p^o)$  est le potentiel chimique du constituant  $i$  pur, dans les conditions standards (à  $p^o = 1$  bar et à la température  $T$ ). Ainsi, le symbole  $+$  est utilisé pour désigner le corps pur, le symbole  $\circ$  précise que l'on se trouve dans les conditions standards. Cette définition est indépendante de tout modèle. L'activité dépend de  $T$ ,  $p$  et des fractions molaires  $x_i$ .

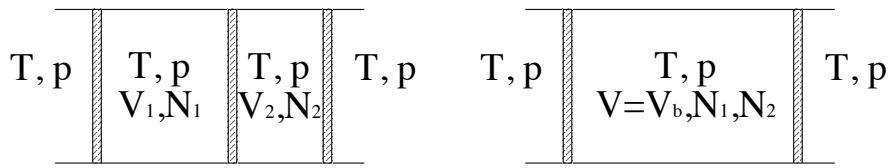
Il est parfois nécessaire de ne plus prendre le corps pur comme référence (pour décrire des ions en solution par exemple). La définition plus générale de l'activité est alors :

$$\mu_{imol} = \mu_i^{\circ}(T) + RT \ln a_i$$

où  $\mu_i^{\circ}(T)$  est le potentiel chimique standard (compte tenu de la référence choisie) à la température  $T$ .

## 3) Grandeurs de mélange :

On calcule la différence entre la valeur d'une grandeur d'état extensive pour les corps purs séparés et mélangés. On définit ainsi des **grandeurs de mélange**. L'idée étant de spécifier l'influence du mélange, la comparaison est faite pour les mêmes valeurs de  $T$  et  $p$ .



(a) corps purs séparés

(b) corps purs mélangés

La grandeur de mélange  $X_m$  sera définie par :  $X_m = X_b - X_a$ .

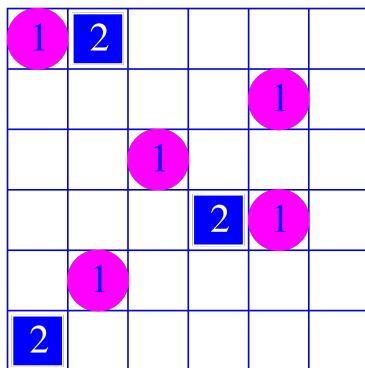
## II – Mélange idéal

### 1) Mélange idéal de gaz :

Le but de ce paragraphe est de décrire un mélange de deux ou plusieurs gaz parfaits. Pour ceci, nous reviendrons dans un premier temps au modèle simple de gaz, déjà utilisé au chapitre II, pour généraliser ensuite les conclusions à un mélange quelconque de gaz parfaits.

#### a) Modèle simple :

On mélange deux gaz parfaits. Si l'on revient au modèle simple sur un réseau (voir chapitre 2), chaque case est maintenant :



soit  $\begin{cases} \text{occupée par un atome 1} \\ \text{occupée par un atome 2} \\ \text{vide} \end{cases}$

Avec  $N_0$  cases,  $N_1$  atomes 1,  $N_2$  atomes 2 et  $N = N_1 + N_2$ , le nombre d'états microscopiques est :

$$\Omega = \frac{N_0!}{N_1! N_2! (N_0 - N_1 - N_2)!}$$

soit, 
$$\ln \Omega = -N_1 \ln \frac{N_1}{N_0} - N_2 \ln \frac{N_2}{N_0} - (N_0 - N) \ln \left( \frac{N_0 - N}{N_0} \right)$$

Pour  $N \ll N_0$  (limite diluée), cette expression devient ( $V = N_0 v_0$  est le volume du système) :

$$\ln \Omega = -N_1 \ln \left( \frac{N_1 v_0}{V} \right) - N_2 \ln \left( \frac{N_2 v_0}{V} \right)$$

soit :

$$\ln \Omega = N_1 \ln \left( \frac{N}{N_1} \right) + N_2 \ln \left( \frac{N}{N_2} \right) + N \ln \left( \frac{V}{N v_0} \right)$$

On trouve ainsi l'entropie (en multipliant par  $k_B$ ) dans la situation mélangée. Il est alors intéressant de comparer ce résultat avec celui obtenu dans le cas où les deux corps purs sont séparés.

Dans la situation (a) où les gaz ne sont pas mélangés, on a (pour ce modèle simple) :

$$\ln \Omega_a = N_1 \ln \left( \frac{V_1}{N_1 v_0} \right) + N_2 \ln \left( \frac{V_2}{N_2 v_0} \right)$$

mais :  $pV_1 = N_1 k_B T$  et  $pV_2 = N_2 k_B T$ , ce qui implique :

$$\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = v_N = \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} = \frac{V_a}{N}$$

où  $V_a$  est le volume du système (l'ensemble des deux compartiments) dans la situation (a).

L'entropie dans la situation (a) s'écrit donc :

$$S_a = k_B \ln \Omega_a = k_B (N_1 + N_2) \ln \left( \frac{V_a}{N v_0} \right) = k_B N \ln \left( \frac{V_a}{N v_0} \right)$$

De même, pour la situation (b) où les gaz sont mélangés, nous avons trouvé :

$$S_b = k_B \ln \Omega_b = k_B N_1 \ln \left( \frac{N}{N_1} \right) + k_B N_2 \ln \left( \frac{N}{N_2} \right) + k_B N \ln \left( \frac{V_b}{N v_0} \right)$$

La pression s'écrit :  $\frac{p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial V_b} \right)_{U,N} = \frac{N k_B}{V_b}$  et  $pV_b = (N_1 + N_2) k_B T$

Les valeurs de  $T$  et  $p$  étant par définition identiques en (a) et (b), on tire :

$$V_b = V_a \text{ soit } V_m = 0$$

Pour le système étudié, le **volume de mélange est nul**.

De plus, la pression totale est la somme des **pressions partielles** définies par :

$$p_i V = N_i k_B T$$

On a encore :  $S_b = k_B \ln \Omega_b = S_a + k_B N_1 \ln \left( \frac{N}{N_1} \right) + k_B N_2 \ln \left( \frac{N}{N_2} \right)$

Soit l'expression de l'entropie de mélange :

$$S_m = k_B N_1 \ln \left( \frac{N}{N_1} \right) + k_B N_2 \ln \left( \frac{N}{N_2} \right)$$

On a encore, avec  $x = N_1/N$  :  $S_m = -k_B N [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$

Notons que  $S_m$  est positif car chaque logarithme est négatif dans le second membre ( $x$  et  $(1-x)$  sont inférieurs à 1).

Ce modèle simple, qui ne prend pas en compte les vitesses des atomes, ne permet pas de calculer l'énergie interne. Toutefois, on peut rappeler que, pour un gaz parfait :

$$\frac{U}{N} = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

où  $\langle \rangle$  indique que l'on prend la valeur moyenne de la quantité concernée (ici  $v^2$ ) sur tous les atomes.

Donc l'énergie interne par atome,  $U/N$ , est indépendante de la masse et donc de la nature de l'atome considéré dans le mélange. Il est donc logique de conclure que  $U$  ne change pas lors d'un mélange de gaz parfaits. En d'autres termes, l'énergie interne de mélange d'un mélange de gaz parfaits est nulle :

$$U_m = 0$$

Ayant déjà trouvé  $V_m = 0$ , on tire alors :  $H_m = 0$

Enfin, la relation  $G = H - TS$  implique, pour un mélange de gaz parfaits :

$$G_m = -TS_m$$

Soit l'enthalpie libre de mélange :

$$G_m = -k_B T N_1 \ln \left( \frac{N}{N_1} \right) - k_B T N_2 \ln \left( \frac{N}{N_2} \right)$$

Pour avoir l'enthalpie libre du système mélangé,  $G_b$ , il suffit de rajouter  $G_a$  (la contribution des corps purs séparés) à l'enthalpie libre de mélange.  $G_a$  est obtenue en appliquant la relation de « Gibbs-Duhem » à chacun des corps purs, soit :

$$G_b = N_1 \mu_1^+(T, p) + N_2 \mu_2^+(T, p) + G_m$$

On rappelle que le symbole + précise que l'on décrit les corps purs.

Cette expression s'écrit sous la forme :

$$G_b(T, p, N_1, N_2) = N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2$$

avec :

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^+(T, p) + k_B T \ln x_i \quad \text{pour } i = 1 \text{ ou } 2$$

qui donne l'expression du potentiel chimique du constituant  $i$  dans le mélange. Cette formule est générale à tout mélange de gaz parfaits : le potentiel chimique d'un constituant dans le mélange est égal à la somme du terme corps pur et d'un terme proportionnel à  $k_B T$  que

multiplie le logarithme de la fraction molaire du constituant i (on retrouve bien le corps pur si  $x_i = 1$ ).

Normalisée par mole, cette expression devient :

$$\mu_{i,mol}(T,p,x_i) = \mu_{i,mol}^+(T,p) + RT \ln x_i$$

Quand on a une expression de ce type, on parle de **mélange idéal. Un mélange de gaz parfait est donc un mélange idéal.**

b) Activité :

L'expression précédente permet de calculer l'activité d'un constituant dans un mélange de gaz parfaits. Il suffit pour cela de se rappeler de l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait (corps pur) :

$$\mu_{i,mol}^+(T,p) = \mu_{i,mol}^+(T,p_0) + RT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right)$$

ce qui implique, si l'on prend pour  $p_0$  la pression standard,  $p^\circ = 1 \text{ bar}$  :

$$\mu_{i,mol}^+(T,p) = \mu^\oplus(T) + RT \ln \left( \frac{p}{p^\circ} \right)$$

Le potentiel chimique d'un constituant dans un mélange de gaz parfaits s'écrit donc :

$$\mu_{i,mol}(T,p) = \mu^\oplus(T) + RT \ln \left( \frac{x_i p}{p^\circ} \right)$$

Soit, en prenant comme référence le corps pur :

$$a_i = x_i \frac{p}{p^\circ}$$

Cette formule est vraie quel que soit le nombre de constituants, pour tout mélange de gaz parfaits, mono ou polyatomiques.

## 2) Solution idéale :

On considère maintenant un mélange de liquides, supposés incompressibles. Le modèle est maintenant le suivant,  $N_1 + N_2 = N$  est le nombre de cases :

1	2	1	2	2	2
2	2	1	1	1	2
2	1	1	2	2	1
1	2	2	2	1	2
2	1	1	2	1	2
2	2	1	2	1	2

Par rapport au corps pur, on obtient les états microscopiques en permutant les atomes, soit :

$$\Omega_m = \frac{N!}{N_1! N_2!}$$

Il s'agit bien directement d'un terme de mélange, car ce nombre d'état est égal à 1 si  $N_1 = 0$  ou  $N_1 = N$ . On compte ici le nombre d'états microscopiques supplémentaires induit par le mélange.

*Remarque* : Ce comptage signifie que l'on compte la même énergie d'interaction pour les paires (1, 1), (1, 2) et (2, 2), car tous les états que l'on compte, pour obtenir l'entropie grâce à la formule de Boltzmann, doivent avoir la même énergie. Les interactions entre 1-1, 1-2 et 2-2 doivent donc être comparables. Cette approximation ne sera en pratique pas valable pour tous les mélanges liquides.

a) Grandeurs de mélange :

L'expression de  $\Omega_m$  écrite ci-dessus implique :

$$S_m = k_B \ln \Omega_m = -k_B N_1 \ln \left( \frac{N_1}{N} \right) - k_B N_2 \ln \left( \frac{N_2}{N} \right)$$

De plus, par construction,  $U_m$  ou  $V_m$  sont nuls dans ce modèle (l'énergie et le volume sont les mêmes dans les cas séparé ou mélangé). On peut donc écrire :  $G_m = -T S_m$ , et l'enthalpie libre de mélange a la même expression que pour le mélange de gaz parfaits, même si le potentiel chimique des corps purs est certainement très différent !

On obtient encore :

$$\mu_{i,mol}(T,p) = \mu_{i,mol}^+(T,p) + RT \ln x_i$$

Le mélange ainsi décrit est donc **idéal**. On retiendra qu'il existe des mélanges liquides qui peuvent être décrits comme des mélanges idéaux.

b) Activité:

Pour calculer l'activité dans un mélange liquide idéal, on rappelle l'expression du potentiel chimique d'un corps pur incompressible (cf. chapitre III) :

$$\mu_{i,mol}^+(T,p) = \mu_i^\ominus(T) + V_{i,mol}(p - p^\ominus)$$

Donc si chaque liquide dans le mélange est supposé incompressible, on a :

$$\mu_{i,mol}(T,p) = \mu_i^\ominus(T) + \underbrace{V_{i,mol}(p - p^\ominus) + RT \ln x_i}_{RT \ln a_i},$$

ou :

$$a_i = x_i \exp \left( \frac{V_{i,mol}(p - p^\ominus)}{RT} \right)$$

Le volume molaire étant faible, on utilisera souvent en pratique (par exemple lors de l'étude des équilibres chimiques) :

$a_i \approx x_i$ dans le cas d'une solution idéale
-----------------------------------------------------

### III – Limite idéalement diluée :

#### 1) Généralités :

Il existe des solutions non idéales car les interactions entre les paires (1, 1), (1, 2) et (2, 2) ne sont pas identiques. Dans ce cas, une expression possible de l'enthalpie libre de mélange est :

$$G_m = K \frac{N_1 N_2}{N} - k_B T \left[ N_1 \ln \frac{N}{N_1} + N_2 \ln \frac{N}{N_2} \right]$$

On en déduit :

$$\mu_1 = \mu_1^+(T, p) + K(1 - x_1)^2 + k_B T \ln x_1$$

et :

$$\mu_2 = \mu_2^+(T, p) + Kx_1^2 + k_B T \ln(1 - x_1) = \mu_2^+(T, p) + K(1 - x_2)^2 + k_B T \ln x_2$$

Soit, de manière générale, en normalisant par mole :

$$\mu_{i,mol} = \mu_{i,mol}^+(T, p) + KN_A(1 - x_i)^2 + RT \ln x_i$$

Le mélange n'est donc idéal que pour  $K = 0$ .

Si l'on néglige la variation avec  $p$  du potentiel chimique du corps pur, on obtient :

$$\mu_{i,mol} \approx \mu_i^\oplus(T) + \underbrace{\left[ KN_A(1 - x_i)^2 + RT \ln x_i \right]}_{RT \ln a_i}$$

Soit :

$$a_i \approx x_i \exp\left(\frac{K(1 - x_i)^2}{k_B T}\right)$$

Notons que l'on définit le **coefficient d'activité**  $\gamma_i$  par :

$$a_i = \gamma_i x_i$$

Dans l'exemple ci-dessus, on a donc :

$$\gamma_i \approx \exp\left(\frac{K(1 - x_i)^2}{k_B T}\right)$$

#### 2) Limite diluée :

Plaçons nous maintenant dans la limite diluée :  $x_1 \ll 1$  et  $x_2 \approx 1$ . On dira que le composé majoritaire (2) est le solvant et que (1) est le soluté, qui se trouve en faible concentration dans le solvant. On trouve, en simplifiant les expressions précédentes :

$$\text{Pour le solvant : } \quad a_2 \approx 1 \quad \mu_2 \approx \mu_2^\oplus(T)$$



Pour le soluté : 
$$a_1 \approx x_1 \exp\left(\frac{K}{k_B T}\right) = \gamma_\infty x_1, \text{ avec } \gamma_\infty(T) = \exp\left(\frac{K}{k_B T}\right)$$

Si l'on pose, en définissant un nouvel état standard :

$$\mu_i^o(T) = \mu_i^\oplus(T) + KN_A,$$

on obtient :

$$\mu_{i,mol}(T) = \mu_i^o(T) + RT \ln x_i$$

Avec ce nouvel état standard, l'expression de l'activité devient :

$$a_1 \approx x_1$$

Elle est identique à celle d'un constituant dans un mélange idéal. On dit que le soluté est « **idéalement dilué** ». On retiendra que cette limite permet de décrire de manière simple un mélange quelconque (non idéal), dans le cas où le ou les solutés sont en concentration faible dans un solvant. Cette remarque est particulièrement importante dans le cas des solutions ioniques et est utilisée en chimie des solutions.