2 Les principes de la thermodynamique: température et entropie

La thermodynamique est une théorie phénoménologique basée essentiellement sur l'expérience. On introduira dans ce cours quelques principes thermodynamiques comme les postulats et ensuite on les expliquera par les méthodes de la mécanique statistique. Commençons par quelques définitions :

- Un système simple (homogène) est un système dont les propriétés sont les mêmes en tout point.
- Un système composé (hétérogène) est un système qui n'est pas simple.
- Un système isolé est un système sans interaction avec le milieu extérieur.
- Un système fermé est un système qui échange uniquement de la chaleur (énergie) avec le milieu extérieur (pas d'échange de matière).
- Un système ouvert peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.
- Un état d'équilibre thermodynamique : pour un système simple, il peut être décrit par un petit nombre de grandeurs macroscopiques comme la pression, la température, le nombre de particules, etc.

  Cette caractérisation ne dépend pas de la façon dont l'état a été préparé; et les grandeurs macroscopiques décrivant l'état restent constantes au cours du temps. Ces grandeurs sont appelées variables d'état (ou grandeurs d'état). Elles ne sont pas nécessairement indépendantes.

Il y a deux types de grandeurs d'état :

1. Intensives : elles ne dépendent pas de la quantité de matière, exemple : de l'eau à 20°C ajoutée à de l'eau à 20°C donne de l'eau à 20°C, donc la température est une grandeur intensive.

   La pression, le potentiel chimique et la densité en sont d'autres.
2. Extensives : elles sont proportionnelles à la quantité de matière présente dans le système, exemple : 100g d'eau et 100g d'eau font 200g d'eau, donc la masse est une grandeur extensive. Il en est de même pour le volume, le nombre de moles, l'énergie, etc.

2.1 Le principe zéro de la thermodynamique

Il existe une grandeur intensive appelée température. L'égalité entre les températures de deux corps est la condition d'équilibre thermique. Cet équilibre est transitif : si un corps A est en équilibre thermique avec un corps B, et si B est en équilibre thermique avec un corps C, alors A est en équilibre thermique avec C.

Mais comment est-ce qu'on peut définir (ou mesurer) la température? La réponse évidente est avec un thermomètre. Son principe de fonctionnement est lié à une "équation d'état", qui fournit une relation entre une grandeur d'état observée (ex : hauteur du mercure, résistance d'un fil conducteur) et la température.

Exemple: Considérons un gaz dilué à une certaine pression constante. Dans ce cas, il existe une relation linéaire entre le volume du gaz et sa température:

$$\frac{V}{T} = cte = \frac{V_0}{T_0} \Rightarrow T = T_0 \frac{V}{V_0}$$

En définissant une température particulière T_0 pour un volume standard V_0, on pourra définir une échelle de température (la relation ci dessus représente une droite qui passe par l'origine $T = 0, V = 0$, donc il suffit d'avoir un seul autre point pour bien la définir). Actuellement, on se sert du point de fusion de la glace à une pression de 1 atm : $T = 273.15K$, où l'unité à été nommée en l'honneur de Lord Kelvin.

Historiquement, on utilise l'échelle Celsius avec 0°C pour la température de fusion de la glace et 100°C pour la température d'ébullition de l'eau (à 1 atm).

2.2 Equation d'état des gaz parfaits

La relation ci-dessus est une bonne definition car tous les gaz dilués se comportent comme des *gaz parfaits* (modèle selon lequel les particules du gaz sont ponctuelles et n'interagissent pas entre elles).

En 1662, Robert Boyle publia la loi connue sous le nom de "loi de Boyle-Mariotte" : à température constante, la pression d'un gaz est inversement proportionnelle à son volume : $pV = cte$.

En 1809, Gay-Lussac établit que $\frac{V}{T} = cte$ à pression constante.

La combinaison de ces deux lois nous donne la "loi des gaz parfaits": $\frac{pV}{T} = cte$. Cette constante est extensive (car le volume l'est), donc elle est proportionnelle au nombre de particules N, donc

$$\frac{pV}{T} = k_B N$$

où k_B est la constante de proportionnalité (constante de Boltzmann) $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$

k_B dépend de l'unité choisie pour la température. L'échelle naturelle est le Joule (poser la constante de proportionnalité égale à l'unité ou bien remplacer $k_B T$ par T); on peut toujours traduire la température de Kelvin en Joule grâce à k_B. Dans la suite de ce cours, la constante de Boltzmann sera souvent omise ($k_B = 1$).

2.3 Théorie cinétique des gaz parfaits

On peut faire une théorie cinétique simple pour les molécules d'un gaz parfait. Cette théorie nous donne la relation suivante :

$$T = \frac{2}{3} \langle E_{cin} \rangle \qquad [J]$$

où $\langle E_{cin} \rangle$ est l'énergie cinétique moyenne d'une molécule.

On définit la *capacité thermique*

$$C_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V$$

où U est l'énergie interne totale du système et le signe $|_V$ indique que la dérivée partielle est faite à volume constant.

Pour un gaz monoatomique parfait de N particules, $U = N \cdot \langle E_{cin} \rangle \Rightarrow C_V = \frac{3}{2}N$.

2.4 Le premier principe de la thermodynamique : conservation de l'Energie

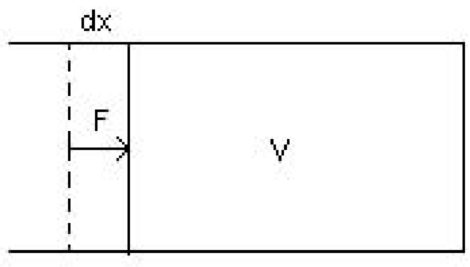
Il existe une variable d'état extensive U telle que lors du passage de l'état 1 à l'état 2, une quantité d'énergie E est fournie au système (ou absorbée par le système), $E = U_2 - U_1$, indépendante de la façon dont on passe de 1 à 2.

Il y a deux manières de fournir de l'énergie au système :

1. Travail (macroscopique), par exemple le déplacement d'un piston de surface σ sur une distance dx sous l'effet d'une force F; le travail fourni est donné par

   $$\delta A = -F \cdot dx = -p \cdot dV$$

   où le signe moins indique qu'un travail positif correspond à la diminution du volume du système, donc à une énergie fournie au système.

2. Chaleur (microscopique): δQ.

Le premier principe affirme que $\delta A + \delta Q = dU$, où dU est une *différentielle exacte*.

2.5 Une digression mathématique: théorie des formes différentielles

[V.J.Arnold "les méthodes mathématiques de la mécanique classique"]

- Soit $f(x_1, x_2)$ une fonction de deux variables indépendantes. On peut définir sa différentielle

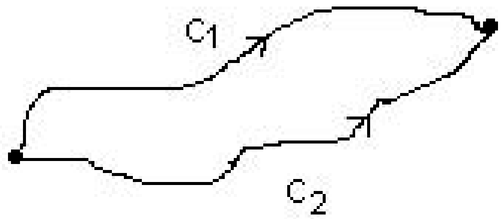
  $$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right) dx_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right) dx_2$$

- D'autre part, une forme différentielle (du premier ordre) ω est dite exacte si et seulement si :

  1. on peut trouver une fonction f telle que $\omega = df$

     $\Leftrightarrow$

  2. l'intégrale curviligne entre deux points est indépendante du chemin suivi :



$$\int_{C_1} \omega = \int_{C_2} \omega$$

     $\Leftrightarrow$

  3. l'intégrale le long d'un contour fermé est toujours nulle :

$$\oint_C \omega = 0$$

- Pour vérifier si la forme différentielle ω est exacte, on utilise le théorème de Stokes :

$$\oint_C \omega = \int_\Sigma d\omega$$

  où Σ est une surface et $C = \partial\Sigma$ est son bord.

  Dans un espace à deux dimensions, ceci correspond à

$$\oint_C \vec{v} \cdot d\vec{l} = \int_\Sigma \left(\vec{\nabla} \times \vec{v}\right) dS$$

  où

  $\omega = \vec{v} \cdot d\vec{l} = v_x dx + v_y dy$
  $\vec{\nabla} \times \vec{v} = \frac{\partial}{\partial x} v_y - \frac{\partial}{\partial y} v_x$

ω est une forme exacte $\Leftrightarrow v_x = \frac{\partial f}{\partial x}$ et $v_y = \frac{\partial f}{\partial y} \Rightarrow^{(*)} \vec{\nabla} \times \vec{v} := \frac{\partial}{\partial x} v_y - \frac{\partial}{\partial y} v_x = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} - \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = 0$

$^{(*)}$ on a une équivalence si l'espace à deux dimensions sur lequel $\vec{v}$ est defini est "simplement connexe (tout contour fermé est contractible).

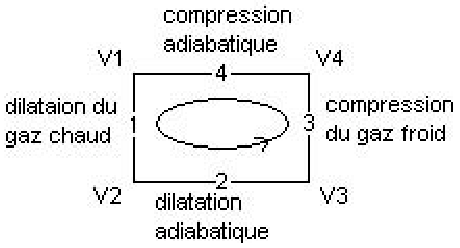
- On peut généraliser ce résultat à plusieurs dimensions:
  $\omega = \sum_i v_i dx_i$ est une forme exacte $\Rightarrow \frac{\partial v_i}{\partial x_j} = \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \qquad \forall i \neq j$
  La réciproque est vraie dans l'espace simplement connexe.

N.B.: δQ et δA ne sont pas des formes exactes.

2.6 Le cycle de Carnot:

On peut utiliser les processus cycliques pour transformer de la chaleur en travail et inversement (L'énergie totale est conservée!)

On considère un gaz parfait qui subit des processus quasistatiques (réversibles): par une succession d'actions infinitésimales suffisement lentes pour qu'à chaque instant le système puisse être caractérisé par les variables d'état (noter que la température par exemple n'est définie que pour un système en équilibre thermodynamique).



2.6.1 Equation des adiabatiques pour un gaz parfait

$\delta Q = dU - \delta A = 0$ par définition d'une transformation adiabatique

$dU = C_v dT = \frac{3}{2} N dT \qquad \delta A = -pdV$

$\Rightarrow \begin{cases} \frac{3}{2} N dT + pdV = 0 \\ pV = NT \end{cases}$

de la deuxième équation on tire en différenciant (N est constante) :

$NdT = pdV + Vdp$

$\Rightarrow \frac{3}{2}(pdV + Vdp) + pdV = 0$

$\Rightarrow \frac{5}{2}\frac{dV}{V} = -\frac{3}{2}\frac{dp}{p}$

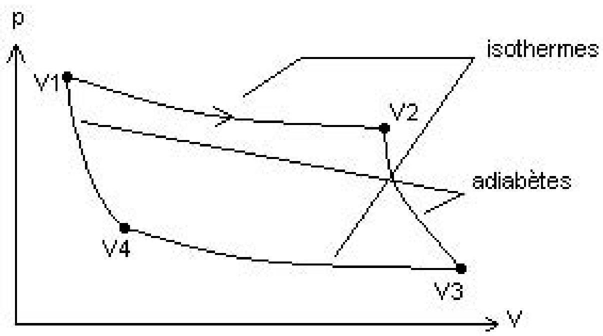
$\Rightarrow$ on intègre : $5 \ln V = -3 \ln p + cte$

$\Rightarrow pV^{\frac{5}{3}} = cte$

2.6.2 Diagramme pression - volume et bilan

Les processus adiabatiques: $pV^{\frac{5}{3}} = cte$

Les isothermes: $pV = NT = cte$



La chaleur totale reçue est: $\Delta Q_{tot} = \Delta Q_1 + \Delta Q_3$

Le travail total reçu par le gaz est: $\Delta A_{tot} = \Delta A_1 + \Delta A_2 + \Delta A_3 + \Delta A_4$ (c'est la surface du graphe ci-dessus)

Conservation de l'Energie totale: $\Delta Q_{tot} + \Delta A_{tot} = 0$

Le gaz reçoit donc de la chaleur ΔQ_1 du réservoir chaud, et fourni de la chaleur $\Delta Q_3 < 0$ au réservoir froid ainsi que du travail $\Delta A_{tot} < 0$ au milieu extérieur.

L'efficacité $\eta = \frac{\text{travail fourni}}{\text{chaleur absorbée}} = \frac{-\Delta A_{tot}}{\Delta Q_1}$

En faisant le calcul, on trouve que $\eta = 1 - \frac{T_1}{T_2} < 1$

Est-ce que c'est possible de produire un travail par transmission de la chaleur d'un système plus froid à un système plus chaud ? La réponse est non. Ceci découle du deuxième principe de la thermodynamique (relié à la notion d'entropie).

2.7 Le deuxième principe de la thermodynamique

2.7.1 L'entropie

$\frac{\delta Q}{T}$ est (dans les processus réversibles) une différentielle exacte, donc on peut l'intégrer et introduire la variable d'état S telle que $dS = \frac{\delta Q}{T}$

2.7.2 Le deuxième principe

Il existe une grandeur d'état extensive notée S (une fonction des paramètres du système) telle que pour des systèmes isolés :

- lors de processus réversibles : $dS = 0$
- lors de processus irréversibles : $dS > 0$: le système tend vers un nouvel état d'équilibre. Au cours de ces processus, l'entropie du système augmente, jusqu'à ce qu'elle atteigne son maximum à l'équilibre.

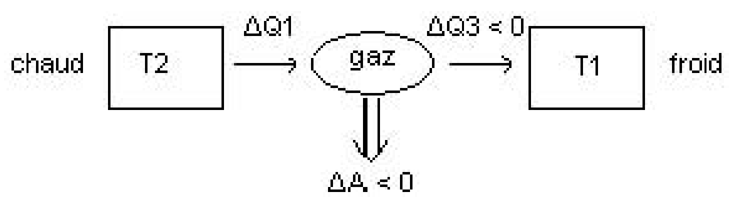
Remarquons que l'entropie du système peut diminuer s'il échange de la chaleur avec le milieu extérieur.

2.7.3 Relation entre S et T

On peut, soit postuler la relation $dS = \frac{\delta Q}{T}$, soit *définir la température* comme $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ (à volume constant donc $dU = \delta Q$)

2.7.4 Exemples:

1. Cycle de Carnot:



$\sum_{i=1}^{4} \Delta S_i = 0$ (car S est une grandeur d'état)

$\Delta S_2 + \Delta S_4 = 0$ (2 et 4 sont des processus adiabatiques)

$\Rightarrow \Delta S_1 + \Delta S_3 = 0 = \frac{\Delta Q_1}{T_2} + \frac{\Delta Q_3}{T_1}$ or $\Delta Q_1 + \Delta Q_3 + \Delta A_{tot} = 0$

$\Rightarrow \eta = \frac{-\Delta A_{tot}}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_3}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$

Si maintenant on utilise des processus irréversibles,

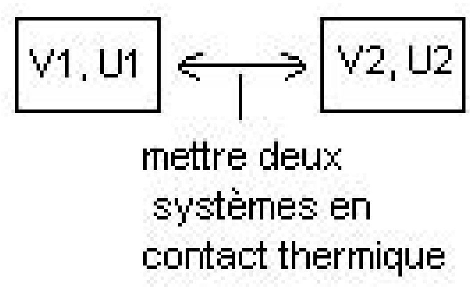
$0 = \oint dS = \frac{\Delta Q_1}{T_2} + \frac{\Delta Q_3}{T_1} + \oint \delta S_{irr}$

où le dernier terme représente l'augmentation de l'entropie lors des processus irréversibles

$\oint \delta S_{irr} > 0 \Rightarrow \eta_{irr} = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_3}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{T_1}{T_2} - \frac{T_1}{Q_1} \Delta S_{irr} < \eta$

De toutes les machines thermiques fonctionnant entre les températures fixées T_1 et T_2, celle qui utilise un cycle de Carnot est la plus efficace.

2. Equilibration thermique entre deux systèmes:



L'énergie totale $U_1 + U_2 = cte$

L'entropie totale $S = S_1(V_1, U_1) + S_2(V_2, U_2)$

La condition d'équilibre est: S atteint un maximum avec la contrainte $U_1 + U_2 = cte$

$\Rightarrow dS|_{équilibre} = 0 \qquad U_1 + U_2 = cte$

On suppose que les volumes V_1 et V_2 sont fixes,

$$\Rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V_2} dU_2 = 0 \\ \text{avec la condition } dU_1 + dU_2 = 0 \end{cases}$$

or $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T}$

$\Rightarrow \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 = 0$

$\Rightarrow$ à l'équilibre, $T_1 = T_2$

2.7.5 Remarques:

- $S = \int dS$, de cette façon, l'entropie est définie à une constante additive près $S + S_0$. En mécanique quantique, cette constante est fixée par la condition $S(T \to 0) = 0$. En mécanique classique par contre, il n'y a aucune possibilité de fixer cette constante, qui n'a d'ailleurs aucune conséquence physique, car c'est uniquement la différentielle dS qui compte.

- L'énergie interne est une fonction des grandeurs extensives $S, V, N, ...$

  A l'équilibre (attention les grandeurs d'états comme l'entropie ne sont pas bien définies pour un système qui n'est pas à l'équilibre), on peut écrire

  $dU = \delta Q + \delta A = TdS - pdV + \mu dN + \varphi dq + BdM + ...$ où

  μ est le potentiel chimique

  N est le nombre de particule

  φ est le potentiel électrique

  q est la charge électrique

  B est le champ magnétique

  M est l'aimantation

  A chaque grandeur extensive X_i correspond une grandeur intensive dite *conjuguée*: $\left.\frac{\partial U}{\partial X_i}\right|_{X_{j\neq i}}$. Exemples:

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

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

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