

**Introduction à la thermodynamique
PHYS-F-201**

*Nicolas Chamel
Institut d'Astronomie et d'Astrophysique, CP 226
Université Libre de Bruxelles*

Ce document est en partie issu du cours dispensé par Daniel Carati en 2010-2011.

Table des matières

1	Les principes de la thermodynamique	1
1.1	Définitions	1
1.2	Température et principe zéro de la thermodynamique	5
1.3	Transformations thermodynamiques et premier principe	7
1.4	Nature des échanges d'énergie	9
1.5	Le deuxième principe	12
1.6	Application des deux premiers principes	16
1.7	Troisième principe de la thermodynamique	18
2	Les potentiels thermodynamiques	19
2.1	Principe d'entropie maximale et conditions d'équilibre	19
2.2	Potentiels thermodynamiques	20
2.3	Relations de Maxwell, capacités calorifiques et coefficients thermomécaniques	22
2.4	Équilibre et stabilité	24
2.5	Relations de Maxwell et troisième principe	26
3	Cycles thermodynamiques	27
3.1	Cycles thermodynamique et deuxième principe	27
3.2	Cycle de Carnot	28
3.3	Rendements, efficacités et théorème de Carnot	32
3.4	Cycle de Joule-Brayton	35
3.5	Sources de chaleur et réservoirs	36
4	Théorie cinétique des gaz	39
4.1	Interprétation microscopique de la pression et de la température	39
4.2	Distribution de Maxwell-Boltzmann	41
4.3	Libre parcours moyen	42
4.4	Effusion d'un gaz et équilibre	44
4.5	Détente adiabatique réversible	45
4.6	Gaz réel - équation d'état de van der Waals	46
4.7	Théorème de l'équipartition de l'énergie	48
5	Systèmes multi-phasiques et transitions de phases	51
5.1	Systèmes multi-phasiques	51
5.2	Règle des phases de Gibbs	53
5.3	Équation de Clausius-Clapeyron	55
5.4	Transitions de phases et énergie libre de Gibbs	57
5.5	Transition du deuxième ordre, exposants critiques et théorie de Landau	59
5.6	Exposants critiques pour l'équation d'état de van der Waals	62
6	Thermodynamique des systèmes diélectriques et magnétiques	64
6.1	Équations de Maxwell et force de Lorentz	64
6.2	Polarisation des matériaux diélectriques	67
6.3	Aimantation des matériaux magnétiques	71
6.4	Équations de Maxwell dans la matière	74
6.5	Équations d'état des milieux diélectriques et magnétiques	75
6.6	Champ électromagnétique à l'interface entre deux milieux en régime permanent	76

6.7	Thermodynamique et électromagnétisme	77
6.8	Application : refroidissement par désaimantation adiabatique	80
7	Thermodynamique du rayonnement	82
7.1	Définition et propriétés d'un corps noir	82
7.2	Pression d'un gaz de photons	85
7.3	Équation d'état d'un corps noir	86
7.4	Moteur à photons	87
8	Introduction à la thermodynamique hors équilibre	89
8.1	L'approximation du continuum	89
8.2	Équation de transport de Reynolds	90
8.3	Conservation de la masse et du volume	91
8.4	Bilan local d'énergie	92
8.5	Loi de Fourier	94
8.6	Équation de la chaleur	95
	Rappel des propriétés des différentielles totales	97
	Tenseurs cartésiens en bref	100
	Traitement classique du corps noir	104

Chapitre 1

Les principes de la thermodynamique

Ce cours traite principalement de la thermodynamique dite classique dont le but est d'étudier le comportement des systèmes matériels dans lesquels interviennent les notions de température et de chaleur, à l'aide de quelques grandeurs physiques macroscopiques. Le lien entre les phénomènes macroscopiques et les lois microscopiques sous-jacentes est l'objet de la physique statistique dont quelques éléments seront introduits au chapitre 4.

1.1 Définitions

1.1.1 Systèmes et équilibre

Un système est un ensemble contenant un nombre macroscopique de particules (molécules, atomes, etc) et plus généralement un nombre macroscopique de degrés de liberté comme le rayonnement électromagnétique qui sera traité au chapitre 7. La réunion du système et de la partie du *monde extérieur* avec lequel il interagit (aussi appelé l'environnement) constitue l'univers thermodynamique. Pour la plupart des applications que nous considérerons, l'univers thermodynamique représentera une partie infime de l'univers cosmologique. Les contraintes extérieures peuvent être liées à l'imposition d'une température, d'une pression, d'une concentration ou encore d'un volume, et plus généralement à une combinaison de plusieurs de ces dernières.

Certains systèmes jouent un rôle fondamental dans l'étude des propriétés thermodynamiques de la matière. Le premier est le système isolé qui, comme son nom l'indique, ne peut interagir avec le monde extérieur. En particulier, un tel système n'échange ni matière, ni énergie avec le monde extérieur. Les systèmes isolés sont très utiles pour le physicien car ils permettent de développer plusieurs concepts intéressants, mais sont d'une utilité fort limitée dans le cadre d'applications pratiques. Notons cependant que l'univers est par définition un système isolé. Un système fermé est un système qui n'échange pas de matière avec le monde extérieur, mais peut échanger de l'énergie. Nous verrons par la suite que les échanges d'énergie peuvent être de différente nature. Un moteur peut généralement être considéré comme un système fermé, du moins dans une première approximation. Finalement, un système ouvert peut échanger aussi bien de l'énergie que de la matière avec le monde extérieur. Clairement, la plupart des systèmes chimiques ou biologiques doivent être considérés comme des systèmes ouverts. Un système simple est un système homogène (ses propriétés sont les mêmes en tout point), isotrope (ses proprié-

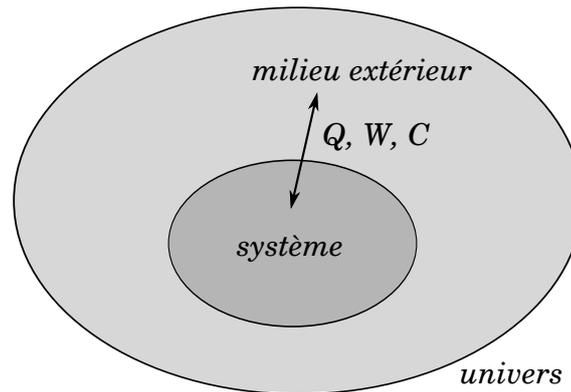


FIGURE 1.1 – L'univers thermodynamique est constitué de la réunion du système et du monde extérieur avec lequel il échange de l'énergie sous forme de chaleur Q , de travail mécanique W et de travail chimique C .

tés sont les mêmes en toute direction), chimiquement inerte (sa composition ne varie pas au cours du temps) et dont les effets de surface peuvent être négligés. Dans ce cas, les perturbations induites par des champs extérieurs (comme le champ gravitationnel) doivent donc être nécessairement très faibles. Les systèmes que nous considérerons par la suite seront supposés simples, sauf mention du contraire.

Après un temps suffisamment long, un système livré à lui-même et soumis à des contraintes macroscopiques invariables atteindra un état d'équilibre dans lequel il demeurera identique à lui-même, du moins à l'échelle macroscopique. De plus, ses propriétés seront indépendantes de son état initial¹. De manière générale, l'évolution dans le temps t des propriétés du système suit une loi exponentielle du type $\exp(-t/\tau)$, où le temps de relaxation τ représente la durée caractéristique de l'évolution vers l'équilibre. Dans certains cas, le temps τ est si grand que l'évolution du système en devient imperceptible. Le système peut alors généralement être considéré à l'équilibre. Remarquons en particulier que le fer représente l'état d'équilibre de la matière si l'on tient compte de toutes les réactions chimiques, nucléaires et électrofaibles possibles. Néanmoins, la transformation d'un échantillon de matière quelconque en fer est inobservable dans les conditions ordinaires. Le fer que l'on trouve sur Terre a été produit à l'intérieur des étoiles massives.

La thermodynamique décrit les états d'équilibre d'un système ainsi que les transformations menant un système à changer d'état d'équilibre².

1.1.2 Variables d'état

L'état d'équilibre d'un système macroscopiquement au repos peut être décrit à l'aide d'un nombre limité de grandeurs physiques macroscopiques telles que le nombre de particules N , la température T , le volume V , la pression P ou l'énergie interne U . Toute grandeur univoquement déterminée par l'état d'équilibre du système est appelée une variable d'état. L'existence d'un

1. Cette dernière condition exclut les états stationnaires pour lesquels, les propriétés du système sont indépendantes du temps du fait d'échanges permanents de matière et d'énergie avec le milieu extérieur : l'état du système dépend des sources de matière et d'énergie avec lesquelles il a été initialement mis en contact.

2. Une branche plus récente de la thermodynamique s'intéresse aux phénomènes hors équilibre. Elle fait encore l'objet de nombreuses recherches et ne sera pas abordée dans ce cours.

petit nombre de variables d'état est inhérente à la présence d'un très grand nombre de particules dans le système.

Certaines de ces variables, telles que le volume V ou le nombre de particules N , peuvent être définies de manière simple et intuitive. Le nombre de particules est parfois exprimé en nombre de moles. Par définition, une mole contient un nombre N_A de particules, où $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ est le nombre d'Avogadro³. La définition de l'énergie interne U est moins immédiate. Si un système est composé d'un ensemble de particules en interaction, l'énergie totale du système pourra alors être composée *i*) de la somme des énergies cinétiques de toutes les particules, *ii*) éventuellement de la somme des énergies potentielles de ces particules si elles sont soumises à une force dérivant d'un potentiel, *iii*) de la somme de toutes les énergies d'interaction entre les différentes particules et enfin *iv*) de la somme des énergies internes à chacune de ces particules. Déterminer l'énergie interne d'un système est donc en général bien plus difficile que de mesurer son volume ou d'estimer le nombre de particules qui le composent. Comme l'énergie interne U , la pression P est une notion fondamentale en mécanique. Elle traduit la force macroscopique qu'exerce le système sur un corps extérieur. La température T , qui nous est si familière, est une propriété propre aux systèmes thermodynamiques et n'a pas d'équivalent en mécanique. Nous reviendrons sur ces différentes notions dans le chapitre 4. Remarquons que certaines variables d'état comme V , N et U peuvent être définies même si le système n'est pas à l'équilibre.

1.1.3 Extensivité et intensivité

Une variable d'état dite extensive est une variable d'état dont la valeur est directement proportionnelle à la taille du système. Ainsi, le volume, l'énergie, et le nombre de particules sont clairement des variables d'état extensives. Les variables d'état extensives constituent des mesures globales de l'état du système. Au contraire, les variables d'état intensives sont par définition indépendantes de la taille du système. Elles constituent des mesures locales de l'état du système, telles que la pression ou la température. Le rapport de deux grandeurs extensives est intensif. Ainsi, la concentration définie comme le rapport entre le nombre de particules et le volume est une variable intensive. Les notions d'extensivité et d'intensivité permettent d'obtenir des contraintes sur les relations entre les variables thermodynamiques de manière similaire à l'analyse dimensionnelle. En particulier, une quantité intensive ne peut être égale à une quantité extensive. Ces notions sont intuitives pour la plupart des grandeurs thermodynamiques. Il faut cependant faire attention. Le langage courant emploie parfois la même terminologie pour différentes grandeurs au caractère extensif et intensif différent. Le paradoxe du Gruyère en est un exemple amusant. Dans un Gruyère, plus il y a de trous et moins il y a de fromage. Par contre, plus il y a de fromage et plus il y a de trous. Nous pouvons donc en conclure que plus il y a de trous et moins il y a de trous! Cette contradiction n'en est évidemment pas une. Dans la phrase « plus il y a de trous et moins il y a de fromage », il faut bien évidemment comprendre que « trous » correspond à une grandeur intensive donnée par le nombre de trous par kilo de fromage. Par contre dans la phrase « plus il y a de fromage et plus il y a de trous », le terme « trous » correspond à une grandeur extensive et mesure le nombre total de trous. Ainsi, nous utilisons parfois de manière indifférente le même vocable pour deux notions différentes. Cette confusion de langage au quotidien serait uniquement amusante si elle ne se retrouvait pas également dans le langage du thermodynamicien. Par exemple, la notion de capacité calorifique qui sera précisée ultérieurement mène à la même confusion. La capacité

3. Amedeo di Quaregna e Ceretta, comte Avogadro, chimiste et physicien italien (1776-1856). Il effectue ses recherches à Turin. Il émet en 1811 l'hypothèse selon laquelle il y a toujours le même nombre de molécules dans des volumes égaux de gaz différents à température et pression identiques.

calorifique d'un système est une grandeur extensive liée à l'énergie qu'il faut apporter au système pour augmenter sa température d'un degré. Clairement, il faut deux fois plus d'énergie pour augmenter la température de deux litres d'eau d'un degré que d'énergie pour augmenter la température d'un seul litre d'eau d'un degré. La capacité calorifique est donc une grandeur extensive. Cependant, la capacité calorifique d'un corps est parfois rapportée à sa masse ou à son nombre de moles. La capacité calorifique ainsi définie est une grandeur intensive. Il est alors plus rigoureux de parler de capacité calorifique massique ou molaire. Remarquons que certaines grandeurs ne sont ni extensives ni intensives.

La propriété d'extensivité d'une variable d'état telle que l'énergie interne n'est vraiment observée que pour des systèmes suffisamment grands. Considérons par exemple un système constitué de deux sous-systèmes. L'énergie interne totale du système n'est généralement pas égale à la somme des énergies internes de chacun des sous-systèmes en raison des interactions entre les particules des deux sous-systèmes. Néanmoins, si la distance typique d'interaction entre particules est petite par rapport à la taille des systèmes, alors l'énergie d'interaction sera négligeable et l'additivité de l'énergie interne sera satisfaite. Les interactions entre les particules jouent néanmoins un rôle essentiel pour l'établissement d'un état d'équilibre thermodynamique. Cette limite des grands systèmes est primordiale en thermodynamique et porte d'ailleurs le nom de limite thermodynamique. Un système thermodynamique est supposé suffisamment grand pour que toutes les grandeurs intensives, telles la concentration et l'énergie interne par particule, soient indépendantes de la taille du système :

$$\lim_{\substack{N \rightarrow +\infty \\ V \rightarrow +\infty}} \frac{N}{V} = n,$$

$$\lim_{\substack{N \rightarrow +\infty \\ V \rightarrow +\infty}} \frac{U}{N} = u.$$

En pratique cette limite est rencontrée pour la plupart des échantillons macroscopiques qui doivent être traités au quotidien. Cependant, la limite thermodynamique n'est généralement pas atteinte pour les systèmes rencontrés en astrophysique du fait de la très grande portée des interactions gravitationnelles qui y jouent un rôle primordial.

1.1.4 Équations d'état : exemple du gaz parfait

Le plus petit ensemble de variables d'état permettant de définir complètement les états d'équilibre d'un système donné détermine un espace thermodynamique. Chaque variable d'état du système sera alors définie de manière univoque dans cet espace, c'est-à-dire qu'une valeur unique pourra lui être associée en chaque point de l'espace thermodynamique. Les fonctions d'état sont donc des fonctions définies sur l'espace thermodynamique, ou au moins sur une partie de cet espace. En effet, le volume ou le nombre de particules par exemple sont nécessairement positifs.

Les variables d'état d'un système ne sont généralement pas indépendantes les unes des autres mais sont reliées entre elles par des équations d'état qui reflètent les propriétés microscopiques sous-jacentes du système, comme nous le verrons au chapitre 4. Considérons par exemple un gaz parfait, c'est-à-dire un gaz dont les molécules peuvent être traitées comme des particules ponctuelles et dont les interactions mutuelles sont négligeables devant leur énergie cinétique. Les états d'équilibre d'un gaz parfait peuvent être complètement caractérisés par trois variables d'état, par exemple (V, T, N) . Les autres variables s'obtiennent par les

équations d'état suivantes (le gaz étant supposé monoatomique) :

$$PV = Nk_B T \quad (1.1)$$

$$U = \frac{3}{2} Nk_B T, \quad (1.2)$$

où T la température mesurée en degrés Kelvin (symbole K)⁴ et $k_B = 1,3806503 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann⁵. Ces équations d'état sont parfois exprimées sous la forme équivalente :

$$PV = N_{\text{mol}} RT \quad (1.3)$$

$$U = \frac{3}{2} N_{\text{mol}} RT, \quad (1.4)$$

où $N_{\text{mol}} \equiv N/N_A$ désigne le nombre de moles et $R \equiv k_B N_A = 8,32 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ est la constante molaire du gaz parfait. Ces équations d'état fournissent une bonne approximation des équations d'état des gaz réels dans les conditions de laboratoire. Elles sont également appliquées pour modéliser la matière à l'intérieur des étoiles comme le Soleil.

Ces équations d'état, qui furent établies de manière empirique, suggèrent l'existence d'un zéro absolu de température à 0 K (-273,15 °C) puisque le volume et la pression sont des quantités positives. Il faut néanmoins supposer pour cela que les équations d'état des gaz parfaits restent valables à très basses températures. Or nous savons qu'en diminuant suffisamment la température d'un gaz, celui-ci va se liquéfier comme nous le verrons au chapitre 5.

1.2 Température et principe zéro de la thermodynamique

1.2.1 Échelles de températures

La notion de température est assez intuitive. Nous savons tous qu'elle mesure le caractère chaud ou froid d'un corps ou de l'environnement. Nous sommes tellement habitués à entendre parler de prévisions météorologiques nous annonçant par exemple 18°C pour le lendemain que la question même de l'existence d'une échelle absolue mesurant ce caractère chaud ou froid n'est en général plus posée.

Bien sûr, certaines expériences simples peuvent laisser planer un doute sur l'existence d'une échelle absolue de température. Par exemple, si vous plongez votre main gauche dans un récipient d'eau à 10°C et votre main droite dans un récipient d'eau à 30°C et qu'ensuite vous plongez vos deux mains dans un récipient d'eau à 20°C vous aurez la sensation que la main gauche est dans un environnement chaud et la main droite dans un environnement froid alors qu'elles se retrouveront toutes les deux dans le même récipient. Comme autre exemple, une personne vivant en Espagne trouverait sans doute l'hiver en Belgique fort froid alors qu'une autre personne vivant en Finlande le trouverait fort clément. Cela nous montre simplement que la sensation de chaud et de froid ne peut être utilisée pour définir une échelle de température.

Cependant, l'expérience acquise au cours des siècles a suggéré qu'une telle échelle absolue existait réellement. Considérons par exemple, deux corps \mathcal{A} et \mathcal{B} dont l'un est clairement plus chaud que l'autre et mettons les en contact. Nous savons de par notre expérience

4. $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

5. Ludwig Boltzmann (1844-1906), physicien autrichien, étudia à l'université de Vienne et enseigna dans les universités de Graz, de Vienne, de Munich et de Leipzig. Il a laissé son nom à différents chapitres de la physique statistique depuis la théorie cinétique des gaz et le rayonnement du corps noir jusqu'à la définition microscopique de l'entropie et l'étude du paradoxe de l'irréversibilité.

qu'après un certain temps, ces deux corps seront aussi chauds l'un que l'autre. En langage thermodynamique, nous dirons que A et B ont atteint un équilibre thermique. Si un troisième corps C est mis en contact avec B , B et C finiront après un temps suffisamment long, par être aussi chaud l'un que l'autre. De plus, si A et B sont en équilibre thermique et que B et C sont en équilibre thermique alors A et C sont également en équilibre thermique, même si A et C ne sont pas en contact. Tous les corps en équilibre thermique ont alors par définition la même température.

Cela rappelle la définition de l'altitude. Une personne vivant en Suisse considérera comme modeste l'altitude de nos collines belges. Une personne vivant en Hollande les trouvera pour sa part hautes. De nouveau, nos sens ne permettent pas de définir une échelle absolue d'altitude. Par contre, il est possible de définir si une position A est plus haute qu'une autre B en les mettant en « contact » par une conduite d'eau. Si l'eau coule du point A au point B , alors le point A est le plus haut. L'altitude pourrait bien sûr être mesurée différemment en Suisse et en Hollande, en l'exprimant par exemple en mètres ou en pieds, mais il existe une échelle absolue d'altitude permettant de classer de manière non univoque chaque position par rapport aux autres.

Il en est donc de même pour la température. Notons cependant que dans le contexte de la thermodynamique l'existence d'une telle échelle absolue de température n'est pas démontrée. Elle est plutôt postulée suite à l'observation du caractère transitif de l'équilibre thermique. Ainsi tous les corps en équilibre thermique sont caractérisés par une même propriété à laquelle nous ferons référence comme étant leur température. Le développement de différentes échelles (Celsius⁶, Fahrenheit⁷, Kelvin⁸) de mesure pour la température ne contredit bien sûr pas ce postulat. Cela montre simplement que, comme pour l'altitude, des cultures différentes ont conduit à définir des échelles différentes.

1.2.2 Énoncé du principe zéro de la thermodynamique

Plus généralement, nous retiendrons l'énoncé suivant.

Principe zéro de la thermodynamique : *si un système A est en équilibre avec un système B , qui est lui-même en équilibre avec un système C alors A est aussi en équilibre avec C .*

Ce principe implique qu'un état d'équilibre peut être caractérisé par un certain nombre de variables d'état intensives comme la température (nous verrons au chapitre 2 que d'autres variables d'état intensives sont nécessaires pour décrire complètement un état d'équilibre). En effet, nous pouvons toujours décomposer un système en plusieurs sous-systèmes. D'après le principe zéro, un système n'est à l'équilibre que si tous ses sous-systèmes sont en équilibre entre eux. Par conséquent, les variables d'état locales (donc intensives) caractérisant chacun des sous-systèmes doivent être nécessairement les mêmes en tout point du système en équilibre.

6. Anders Celsius (1701-1744), astronome suédois. Il fait ses études et enseigne à Uppsala. Il voyage beaucoup en Europe et s'intéresse aux aurores boréales ainsi qu'à la détermination de la latitude et à la forme de la terre. Il reste bien sûr également célèbre pour ses efforts visant à la détermination d'une échelle absolue de température.

7. Daniel Gabriel Fahrenheit (1686-1736), physicien et ingénieur allemand. Il est également un marchand spécialisé dans les baromètres et thermomètres et passe l'essentiel de sa vie en Hollande où il enseigne la chimie à Amsterdam.

8. William Thomson, connu sous le nom de Lord Kelvin (1824-1907), physicien et mathématicien britannique. Il étudie à Glasgow et à Paris puis retourne enseigner à Glasgow. Il contribue de manière significative au développement de la thermodynamique mais aussi de l'électricité, de la mécanique, de l'hydrodynamique et du magnétisme.

1.3 Transformations thermodynamiques et premier principe

L'effet d'une transformation est d'amener un système à changer d'état et, dans le cadre de la thermodynamique d'équilibre, nous supposons qu'aussi bien l'état initial que l'état final sont des états d'équilibre. L'ensemble des états visités lors de cette transformation est appelé *chemin thermodynamique*.

1.3.1 Types de transformations

Lors d'une transformation *quasi-statique*, le système passe par une succession continue d'états d'équilibre interne. Une transformation quasi-statique est nécessairement très lente par rapport au temps caractéristique nécessaire pour atteindre un état d'équilibre. Puisque les états d'équilibre ne sont normalement atteints qu'asymptotiquement, une transformation quasi-statique correspond idéalement à une suite infiniment longue de perturbations infiniment petites de sorte que le système reste à chaque instant infiniment proche d'un état d'équilibre. De telles perturbations infiniment petites sont appelées des transformations *infinitésimales*. Une transformation est dite *réversible* si le système peut revenir à ses états précédents en suivant le même chemin thermodynamique (en sens inverse) par un simple changement des contraintes imposées par le milieu extérieur. Dans le cas contraire, la transformation est *irréversible*. Une transformation réversible est nécessairement quasi-statique. Mais cette condition n'est pas suffisante. Autrement dit, une transformation quasi-statique peut être irréversible, comme une réaction chimique très lente ou l'allongement d'un ressort au-delà du régime élastique. Lors d'une transformation réversible, le système doit non seulement être en équilibre interne mais également être en équilibre avec le milieu extérieur. Cela exige notamment que les variables d'état intensives du système (comme sa pression et sa température) soient à chaque instant égales à celles du milieu extérieur comme nous le verrons au chapitre suivant. Les transformations réelles ne sont jamais rigoureusement réversibles. Néanmoins certaines transformations contrôlées expérimentalement sont très proches de la réversibilité. Au contraire, les transformations spontanées sont par nature irréversibles puisque de telles transformations ne peuvent survenir que si le système ne se trouve initialement pas dans un état d'équilibre. Les états intermédiaires d'une transformation irréversible peuvent ne pas être des états d'équilibre auquel cas le chemin thermodynamique n'est plus défini. Même si les états intermédiaires ne peuvent plus être décrits par un petit nombre de variables d'état, ces dernières pourraient néanmoins avoir encore un sens localement comme nous le verrons dans la deuxième partie du cours.

1.3.2 Transformations particulières

Un système est parfois soumis à des conditions expérimentales particulières. Les transformations associées portent des noms spécifiques. Par exemple, une transformation sera dite *monotherme* si la température du milieu extérieur est maintenue constante, *monobare* si la pression du milieu extérieur est maintenue constante et *isochore* si le volume du système est maintenu constant. Il faut bien noter que lors d'une transformation monotherme (monobare) la température (pression) du système peut éventuellement varier. Une transformation au cours de laquelle la température (pression) du système reste constante sera dite *isotherme* (*isobare*). Une transformation monotherme (monobare) réversible sera nécessairement isotherme (isobare) puisque la réversibilité exige l'équilibre entre le système et le milieu extérieur. D'autres conditions

sont plus subtiles. Par exemple, une transformation *adiabatique* est une transformation au cours de laquelle le système n'échange pas de chaleur avec le milieu extérieur.

Le dispositif expérimental de chacune de ces conditions particulières est assez facile à imaginer. Une transformation monotherme consiste à mettre le système en contact avec un thermostat. Un tel dispositif est communément appelé en thermodynamique un *réservoir de chaleur*. Une expérience à l'air libre se fera dans des conditions monobares puisque la pression du milieu extérieur restera celle de l'atmosphère indépendamment des changements intervenant dans le système. L'évolution d'un système confiné dans une enceinte fixe sera nécessairement isochore. Enfin, un système placé dans un récipient calorifugé ne pourra subir que des transformations adiabatiques.

1.3.3 Énoncé du premier principe de la thermodynamique

Premier principe de la thermodynamique : *il existe une quantité, identifiée comme l'énergie, qui est conservée dans l'univers.*

Cela implique que la variation d'énergie d'un système au cours d'une transformation doit être exactement opposée à la variation d'énergie du milieu extérieur, que l'évolution soit réversible ou pas. En d'autres termes, la variation d'énergie d'un système ne peut provenir que d'échanges avec le milieu extérieur et ne peut se produire de manière spontanée. Cette loi de conservation de l'énergie est elle-même la conséquence de l'invariance dans le temps des lois physiques.

Les variations ΔU d'énergie interne que peut subir un système macroscopiquement au repos sont qualifiées de *travail* et sont notées W lorsqu'elles ont lieu sous une forme ordonnée à l'échelle macroscopique. Cela est le cas lorsque des forces extérieures (mécaniques, électromagnétiques, etc.) sont appliquées au système à l'échelle macroscopique. Le travail associé à des modifications de composition (qu'elles soient purement internes et dues à des réactions chimiques ou liées à des échanges de matière avec le monde extérieur) sera noté C ⁹. Les échanges d'énergie sont qualifiés de *chaleur* et sont notés Q lorsqu'ils ont lieu sous une forme désordonnée à l'échelle macroscopique. La chaleur peut être transférée par convection (déplacements macroscopiques de matière), par conduction (transmission de proche en proche) ou par rayonnement. La chaleur Q , le travail W et le travail chimique C seront comptés positivement (resp. négativement) lorsque le système reçoit (fournit) de l'énergie du milieu extérieur.

Le premier principe postule non seulement l'équivalence quantitative entre les différents types d'échanges d'énergie, mais il postule également que la *somme* de ces énergies ne dépend que de la différence d'énergies entre l'état d'équilibre final noté F et l'état d'équilibre initial noté I quels que soient les états intermédiaires de la transformation ayant conduit le système de l'état I à l'état F. Cela est résumé par la formule

$$\Delta U \equiv U(F) - U(I) = Q + W + C. \quad (1.5)$$

En particulier, la variation d'énergie interne est nulle le long d'un chemin thermodynamique fermé puisque l'état final est alors identique à l'état initial. Un tel chemin est souvent appelé un *cycle*. Le système peut néanmoins échanger de la chaleur, du travail et de l'énergie chimique avec le milieu extérieur de telle sorte que $\Delta U = 0$. Nous étudierons plusieurs exemples de cycles au chapitre 3.

Le premier principe a pour conséquence l'impossibilité du mouvement perpétuel. En effet, un système qui fournit du travail sans rien échanger d'autre avec le milieu extérieur, réduirait

9. Le travail chimique C est parfois assimilé à W .

son énergie interne U puisque $\Delta U = W < 0$. Or l'énergie interne d'un système ne peut diminuer indéfiniment.

La notion de transformation réversible est très utile en thermodynamique pour calculer des bilans. En effet, puisque d'après le premier principe la variation d'énergie interne ΔU du système ne dépend pas du chemin thermodynamique suivi, il sera toujours possible de calculer ΔU en considérant une transformation réversible fictive menant le système du même état initial au même état final, que la transformation réelle soit réversible ou non. Il faudra cependant prendre garde au fait que chaque terme dans le membre de droite de (1.5) dépend des états intermédiaires de la transformation et pas seulement de l'état initial et de l'état final. Cela tient au fait que l'énergie est une variable d'état du système tandis que les quantités Q , W et C caractérisent une évolution entre deux états d'équilibre du système. C'est pourquoi pour une transformation infinitésimale nous écrivons

$$dU = \delta Q + \delta W + \delta C \quad (1.6)$$

afin de distinguer les variations infinitésimales dU de l'énergie interne, des échanges infinitésimaux δQ de chaleur, δW de travail et δC de travail chimique. Ces notions sont explicitées dans la section suivante.

1.4 Nature des échanges d'énergie

1.4.1 Travail

Rappels sur le travail d'une force

Le travail d'une force $\vec{\mathcal{F}}$ lors d'un déplacement infinitésimal $\vec{d\ell}$ est défini par

$$\delta W = \vec{\mathcal{F}} \cdot \vec{d\ell}. \quad (1.7)$$

Le travail global d'une force le long d'un déplacement fini menant d'un point I à un point F se calcule alors comme

$$W = \int_I^F \delta W = \int_I^F \vec{\mathcal{F}} \cdot \vec{d\ell}. \quad (1.8)$$

Cette intégrale dépend du chemin suivi à moins que la force $\vec{\mathcal{F}}$ ne dérive d'une énergie potentielle \mathcal{E}_p . En effet, dans ce cas $\vec{\mathcal{F}} = -\vec{\nabla}\mathcal{E}_p$ et le travail est alors donné par

$$W = \int_I^F \vec{\mathcal{F}} \cdot \vec{d\ell} = - \int_I^F d\mathcal{E}_p = \mathcal{E}_p(I) - \mathcal{E}_p(F). \quad (1.9)$$

Dans ce cours, le travail des forces conservatives sera pris en compte dans l'énergie interne.

Travail des forces de pression

Considérons un gaz contenu dans une enceinte fermée par un piston. Il est possible de faire varier le volume V de l'enceinte en exerçant une force extérieure $\vec{\mathcal{F}}_{\text{ext}}$ sur le piston. Lors d'un déplacement infinitésimal $\vec{d\ell}$ du piston (par convention, V augmente si $d\ell > 0$ et V diminue si $d\ell < 0$), le travail effectué par la force extérieure

$$\delta W = \vec{\mathcal{F}}_{\text{ext}} \cdot \vec{d\ell} = -\mathcal{F}_{\text{ext}} d\ell, \quad (1.10)$$

sera positif s'il y a compression (le milieu extérieur fournit du travail au système) et négatif s'il y a détente (le système fournit du travail au milieu extérieur). En introduisant la pression extérieure

$P_{\text{ext}} = \mathcal{F}_{\text{ext}}/\Sigma$ où Σ est la section du piston, et en remarquant que la variation de volume du système est donnée par $dV = \Sigma d\ell$, nous pouvons écrire

$$\delta W = -P_{\text{ext}}dV. \quad (1.11)$$

Cette expression reste valable quelle que soit la forme du système. Si le système est en équilibre mécanique avec le milieu extérieur, la pression P du système doit être égale à la pression du milieu extérieur et nous avons alors

$$\delta W = -PdV. \quad (1.12)$$

Cette dernière expression n'est valable que si la transformation est mécaniquement réversible. Dans ce cas, le travail peut s'exprimer en termes des variables d'état du système uniquement.

Travail des forces de tension

Le travail infinitésimal de la force de traction \mathcal{F}_{ext} exercée sur une corde de longueur L sera donné par

$$\delta W = \mathcal{F}_{\text{ext}}dL. \quad (1.13)$$

Si l'allongement de la corde est effectué de manière réversible, la force de traction doit alors être égale à la tension \mathcal{F} de la corde et nous pouvons donc écrire $\delta W = \mathcal{F}dL$.

De la même façon, nous pouvons montrer que le travail infinitésimal de la force de tension superficielle d'un liquide (pour une transformation réversible) est donné par

$$\delta W = \sigma d\Sigma, \quad (1.14)$$

où σ est la tension superficielle et Σ l'aire de la surface.

Expression générale du travail

Nous démontrerons au chapitre 6 l'expression du travail des forces électriques et magnétiques. De manière générale, le travail représente l'énergie transférée à un système par un changement de ses variables extensives comme son volume, sa longueur ou sa surface. Par conséquent, un travail infinitésimal pourra toujours s'écrire sous la forme du produit d'une variable intensive par la variation d'une variable extensive. Le travail lié à des variations du nombre de particules ne déroge pas à cette règle. Cependant, étant donnée l'importance de ce type d'échange d'énergie notamment en chimie, nous le traiterons séparément.

1.4.2 Travail chimique

Pour les transformations infinitésimales, la variation de l'énergie liée à une variation dN du nombre de particules dans le système s'exprime par : $\delta C = \mu_{\text{ext}} dN$ où μ_{ext} est le *potentiel chimique* du milieu extérieur. Si la transformation est réversible, le potentiel chimique du milieu extérieur est égal au potentiel chimique du système noté simplement μ . Le potentiel chimique correspond à l'énergie gagnée pour chaque particule entrant dans le système. C'est une variable d'état et, à ce titre, il dépend des variables définissant l'espace thermodynamique. Le potentiel chimique dépend bien évidemment aussi de l'espèce chimique. Ainsi, si le système n'est pas pur et contient un mélange de plusieurs espèces chimiques X , nous devons généraliser cette expression par

$$\delta C = \sum_X \mu_X dN_X. \quad (1.15)$$

Comme indiqué précédemment, les variations de composition peuvent provenir d'échanges de matière entre un système ouvert et son environnement ou de réactions chimiques internes. Pour autant de nouveau que l'on soit proche de l'équilibre chimique, on peut aussi utiliser (1.15) dans ce cas, mais les nombres dN_X ne seront plus indépendants. En effet, dans une réaction, nous avons

$$\sum_X a_X X \rightleftharpoons \sum_X b_X X, \quad (1.16)$$

ce qui signifie que les dN_X sont tous proportionnels aux coefficients stœchiométriques $\nu_X = a_X - b_X$. Introduisons une variable ξ caractérisant le degré d'avancement de la réaction défini par $dN_X = -\nu_X d\xi$. Nous pouvons alors simplifier l'expression (1.15) en

$$\delta C = -\mathcal{A} d\xi, \quad (1.17)$$

où $\mathcal{A} = \sum_X \nu_X \mu_X$ est l'affinité chimique de la réaction. Enfin, s'il y a plusieurs réactions dans un système ouvert, nous aurons la structure générale suivante :

$$\delta C = - \sum_r \mathcal{A}_r d\xi_r + \sum_X \mu_X dN_X^{\text{ext}}, \quad (1.18)$$

où l'indice r caractérise la réaction chimique et les dN_X^{ext} sont les variations du nombre de molécules de l'espèce X dues uniquement à des échanges de matière avec l'environnement. Dans la suite, nous supposerons très souvent que le système est chimiquement inerte de sorte que nous ne retiendrons que le deuxième terme de somme dans l'expression (1.18).

1.4.3 Chaleur

Dans le cas d'une transformation réversible, nous pouvons exprimer l'échange de chaleur en fonction des variables d'état du système au cours de la transformation¹⁰. Nous considérerons un système simple caractérisé par les quatre variables d'état suivantes : la pression P , le volume V , la température T et le nombre N de particules. Nous ferons l'hypothèse que ces variables d'état ne sont pas indépendantes mais sont reliées entre elles par une équation d'état. La chaleur échangée au cours d'une transformation réversible pourra alors s'exprimer en fonction des triplets de variables (T, V, N) , (T, P, N) , (P, V, N) ou (P, V, T) . Par exemple, nous pouvons écrire

$$\delta Q = C_V dT + \ell dV + \nu dN, \quad (1.19)$$

$$\delta Q = C_P dT + k dP + \omega dN. \quad (1.20)$$

Les capacités calorifiques (aussi appelées capacités thermiques) C_V et C_P représentent les échanges de chaleur liés à une variation de température lorsque le volume ou la pression sont maintenus constants dans un système fermé. Les capacités calorifiques ainsi définies sont des variables extensives. Cependant, il est courant d'introduire des coefficients intensifs en divisant C_V et C_P par la masse (coefficients massiques, aussi appelés chaleurs spécifiques) ou le nombre de moles (coefficients molaires) du système considéré. Les chaleurs latentes de dilatation ℓ et de compression k représentent des échanges de chaleur sans variation de température ni du nombre de particules. Les coefficients ν et ω traduisent des échanges de chaleur liés à des

¹⁰. Si la transformation n'est pas réversible, les variables d'état du système thermodynamique ne sont plus nécessairement définies à chaque étape de la transformation.

variations du nombre de particules. Ces coefficients sont très rarement utilisés car dans la plupart des applications le nombre de particules est constant. Nous pourrions définir d'autres coefficients calorimétriques en exprimant δQ en fonction de (dP, dV, dN) ou (dP, dV, dT) .

1.4.4 Expression de l'énergie pour un système simple

D'après le premier principe, la variation d'énergie interne au cours d'une transformation réversible infinitésimale est donnée par $dU = \delta Q + \delta W + \delta C$. Or la chaleur, le travail et le travail chimique peuvent s'exprimer sous la forme $\delta Q = C_V dT + \ell dV + v dN$, $\delta W = -PdV$ et $\delta C = \mu dN$. Par conséquent, la variation d'énergie interne est donnée par

$$dU = C_V dT + (\ell - P)dV + (\mu + v)dN. \quad (1.21)$$

Puisque cette expression ne fait intervenir que des variables d'état, elle reste valable pour une transformation irréversible infinitésimale. De la même façon, nous pouvons obtenir une expressions de dU en fonction de dT, dP et dN , en fonction de dV, dP et dN ou en fonction de dV, dP et dT .

1.5 Le deuxième principe

1.5.1 Irréversibilité et entropie

L'expérience nous révèle que certaines transformations compatibles avec le premier principe de la thermodynamique ne se réalisent pourtant jamais. En particulier, nous avons mentionné précédemment que les transformations spontanées dans un système isolé sont intrinsèquement irréversibles, comme la fusion d'un morceau de sucre dans un café, et cela quel que soit le chemin thermodynamique suivi lors de ces transformations. Les transformations inverses (la reconstitution du morceau de sucre dans l'exemple précédent) ne sont néanmoins pas interdites par le premier principe puisque l'énergie totale est bien conservée (système isolé).

L'impossibilité de certaines transformations suggère l'existence d'une ou de plusieurs variables d'état supplémentaires dont l'évolution dans un système isolé est monotone. En 1865, Clausius¹¹ postula l'existence d'une seule variable d'état notée S commune à toutes les transformations possibles et qu'il nomma *entropie*, d'après le mot grec $\tau\rho\omicron\pi\eta$ signifiant « en transformation ». Il postula que l'entropie S d'un système isolé ne peut que croître¹² au cours d'une transformation spontanée entre un état d'équilibre initial I et un état d'équilibre final F

$$\Delta S = S(F) - S(I) > 0, \quad (1.22)$$

et ce quel que soit le chemin thermodynamique qui aura été suivi. La transformation inverse d'une transformation spontanée ne peut donc se produire puisqu'elle conduirait à une diminution d'entropie $\Delta S = S(I) - S(F) < 0$. Puisque cela doit rester vrai pour toutes les transformations spontanées possibles, S doit nécessairement être une fonction d'état.

L'irréversibilité des transformations spontanées est de nature purement macroscopique à l'origine de la « flèche du temps ». En effet, à l'échelle microscopique les équations gouvernant

11. Rudolph Julius Emmanuel Clausius (1822-1888), physicien et mathématicien allemand, est l'un des fondateurs de la thermodynamique. Il fait ses études à l'université de Berlin et enseigne à l'institut polytechnique de Zurich et aux universités de Würzburg et de Bonn. Il est le père du deuxième principe de la thermodynamique qu'il énonce en 1850 et il est également le premier à introduire le concept d'entropie.

12. Remarquons que ce choix est arbitraire. Nous pourrions très bien introduire une autre variable d'état définie par $-S$ (et généralement appelée néguentropie) qui ne pourrait donc que diminuer dans un système isolé.

l'évolution des particules sont réversibles : ces équations restent inchangées en inversant le cours du temps. Par conséquent, nous pouvons en déduire que l'entropie est une quantité globale. Nous postulons que l'entropie est une quantité extensive.

1.5.2 Chaleur, température et entropie

L'expérience nous montre que les différentes formes d'énergies ne sont pas qualitativement équivalentes. En effet, il est généralement beaucoup plus facile de convertir du travail en chaleur (un radiateur électrique!) que d'effectuer l'opération inverse. Cela tient au fait que la chaleur est associée à un changement désordonné du système à l'échelle macroscopique. En particulier, la matière se présente généralement sous la forme d'une structure cristalline très ordonnée à des températures suffisamment basses¹³. L'apport de chaleur ($Q > 0$) provoque des fluctuations des atomes du solide autour de leur position d'équilibre et peut éventuellement conduire à une transition vers une phase liquide au sein de laquelle la symétrie cristalline a disparu. Au contraire, l'échange de travail suppose un réarrangement macroscopique de l'ensemble des particules du système. La compression d'un gaz dans un piston implique par exemple le déplacement d'un très grand nombre de molécules dans une seule et même direction. Ce type d'évolution ordonnée ne se produit pas spontanément. Ces considérations suggèrent que la chaleur est une source d'irréversibilité. Par conséquent, il est raisonnable de penser que l'entropie d'un système ne varie pas au cours d'une transformation réversible adiabatique (sans échange de chaleur).

Or la variation d'entropie au cours d'une transformation infinitésimale est donnée par

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,U} dN. \quad (1.23)$$

D'après le premier principe et en supposant la transformation réversible, nous obtenons

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} \delta Q + \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} - P\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}\right] dV + \left[\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,U} + \mu\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}\right] dN. \quad (1.24)$$

Puisque $dS = 0$ quelle que soit la transformation réversible adiabatique considérée, nous en déduisons donc

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} - P\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = 0, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,U} + \mu\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = 0. \quad (1.25)$$

En utilisant la règle de la chaîne, nous obtenons ainsi les relations

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,S}. \quad (1.26)$$

Notons que ces identités doivent être vérifiées pour n'importe quel état du système. Par conséquent, en substituant ces relations dans l'équation (1.24) nous trouvons qu'au cours d'une transformation réversible quelconque

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} \delta Q. \quad (1.27)$$

13. Certains systèmes restent liquides à très basse température. Néanmoins ces liquides, baptisés « superfluides », ont des propriétés très différentes des liquides ordinaires. L'hélium est un exemple bien connu. Un superfluide peut notamment s'écouler sans opposer aucune résistance comme si toutes les particules se déplaçaient de concert. Ces systèmes sont donc très ordonnés même s'ils ne sont pas cristallisés.

Nous définirons la température thermodynamique du système par

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N}. \quad (1.28)$$

Nous nous convaincront pas la suite de la justesse de cette identification. Nous supposons de plus que $T \geq 0$. Cela implique que S doit être une fonction monotoniquement croissante de l'énergie interne U . Comme $P \geq 0$ nous pouvons déduire de (1.25) que S doit aussi être une fonction monotoniquement croissante du volume V . Nous avons ainsi :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} > 0, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} > 0. \quad (1.29)$$

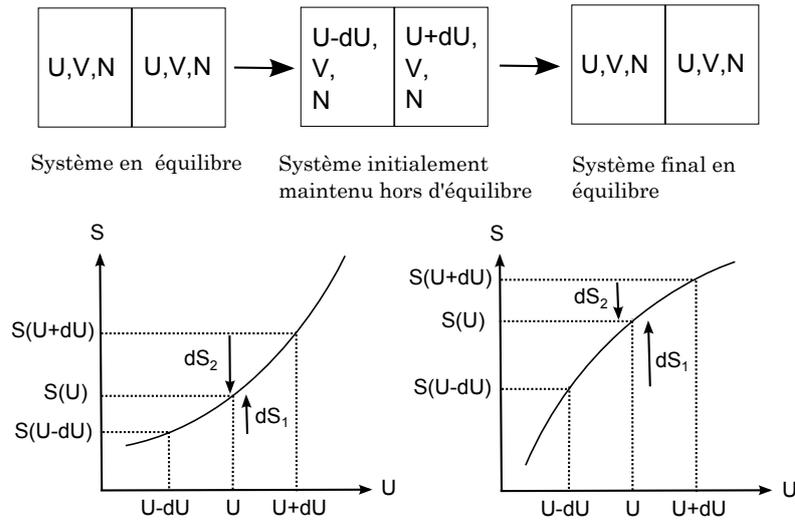


FIGURE 1.2 – D’après le deuxième principe de la thermodynamique, l’entropie $S(U, V, N)$ est une fonction concave des variables U, V, N .

D’après le deuxième principe, nous pouvons démontrer que S est également une fonction concave de U, V et N

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U,N} < 0, \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial N^2} \right)_{U,V} < 0. \quad (1.30)$$

En effet, considérons un système isolé initialement en équilibre et formé de deux sous-systèmes identiques, comme schématisé sur la figure 1.2. Perturbons le système de telle sorte que l’énergie interne de chacun des sous-systèmes varie d’une quantité dU (le volume V et le nombre de particules N dans chacun des sous-systèmes demeurant inchangés). Au bout d’un certain temps, le système retrouve son état d’équilibre initial. Cette transformation est spontanée donc irréversible. Par conséquent, l’entropie du système doit augmenter $dS > 0$ en vertu du deuxième principe. D’après la propriété d’extensivité de l’entropie, nous avons $dS = dS_1 + dS_2$. Il est à noter que l’entropie d’un des sous-systèmes diminue au cours de la transformation. Cela n’est pas en contradiction avec le deuxième principe puisque les sous-systèmes ne sont pas isolés. Par contre, si l’entropie S n’est pas une fonction concave de U alors $dS \leq 0$ en violation du deuxième principe, comme le montre la figure 1.2. Par le même type

de raisonnement, nous pouvons démontrer que S doit également être une fonction concave de V et de N .

Considérons maintenant une transformation infinitésimale irréversible. Puisque la réunion du système et du milieu extérieur forme un système isolé, l'entropie totale doit donc croître d'où

$$dS > -dS_{\text{ext}}. \quad (1.31)$$

Or l'entropie étant une fonction d'état, sa variation au cours de la transformation ne dépend pas des étapes intermédiaires. Par conséquent, nous pouvons calculer la variation d'entropie du milieu extérieur le long d'un chemin réversible. D'après les résultats obtenus précédemment, nous avons donc

$$dS_{\text{ext}} = \frac{\delta Q_{\text{ext}}}{T_{\text{ext}}}. \quad (1.32)$$

Par ailleurs, la variation d'énergie interne du milieu extérieur est donnée par

$$dU_{\text{ext}} = \delta Q_{\text{ext}} + \delta W_{\text{ext}} + \delta C_{\text{ext}}. \quad (1.33)$$

Puisque $dU_{\text{ext}} = -dU$, $dV_{\text{ext}} = -dV$ et $dN_{\text{ext}} = -dN$, nous obtenons

$$\delta Q_{\text{ext}} + P_{\text{ext}}dV - \mu_{\text{ext}}dN = -\delta Q + PdV - \mu dN. \quad (1.34)$$

Or le long d'un chemin réversible, $P = P_{\text{ext}}$ et $\mu = \mu_{\text{ext}}$ donc $\delta Q_{\text{ext}} = -\delta Q$. Finalement, nous avons démontré l'inégalité

$$dS > \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}. \quad (1.35)$$

1.5.3 Énoncé du deuxième principe de la thermodynamique

Il existe plusieurs formulations équivalentes du deuxième principe (certaines de ces formulations ne font pas appel à l'entropie et seront discutées au chapitre 3). Nous retiendrons l'énoncé suivant.

Deuxième principe de la thermodynamique : *il existe une fonction d'état extensive, l'entropie S , dont la variation au cours d'une transformation infinitésimale pour un système en contact avec un réservoir thermique à température T_{ext} doit vérifier l'inégalité*

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}, \quad (1.36)$$

l'égalité n'étant réalisée que si la transformation est réversible (dans ce cas, $T_{\text{ext}} = T$).

Le deuxième principe est un principe d'évolution : il fournit des indications sur les transformations possibles du système et par conséquent sur les états d'équilibre qui lui sont accessibles. Nous retrouvons ainsi qu'au cours d'une transformation spontanée dans un système isolé, $\Delta S = \int dS > 0$ puisque $\delta Q = 0$. Si le système n'est pas isolé, l'entropie pourra éventuellement décroître.

Le deuxième principe est parfois exprimé sous la forme d'une égalité

$$dS = dS_e + dS_i, \quad (1.37)$$

où l'entropie d'échange $dS_e = \delta Q/T_{\text{ext}}$ représente la variation d'entropie liée aux interactions avec le milieu extérieur, tandis que l'entropie de création par irréversibilité $dS_i \geq 0$ représente la variation d'entropie associée à des changements internes du système.

Plus généralement, si le système est en contact avec plusieurs réservoirs de chaleur à des températures T_{ext}^n différentes, le deuxième principe conduit à l'inégalité

$$dS \geq \sum_n \frac{\delta Q_n}{T_{\text{ext}}^n}, \quad (1.38)$$

δQ_n étant la chaleur échangée entre le système et le réservoir n .

1.5.4 Transfert de chaleur entre deux sources

Considérons un système constitué de deux parties préparées à des températures différentes et initialement isolées l'une de l'autre. Chacune des deux parties forme un sous-système isolé à l'équilibre. Si ces deux parties sont mises en contact thermique, elles ne seront donc plus isolées et pourront échanger de l'énergie. D'après le second principe, le système total (qui lui reste isolé) évoluera de manière à atteindre un état d'équilibre qui maximisera son entropie. En supposant que les énergies échangées au cours de la transformation (irréversible puisque spontanée) soient petites devant les énergies de chacune des deux parties, nous pouvons exprimer la variation d'entropie comme

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \Delta U_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \Delta U_2 \\ &= \frac{\Delta U_1}{T_1} + \frac{\Delta U_2}{T_2}, \end{aligned} \quad (1.39)$$

en utilisant la définition thermodynamique de la température. Or $\Delta U_1 + \Delta U_2 = 0$ puisque le système total est isolé. Par conséquent, nous avons

$$\Delta S = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Delta U_1. \quad (1.40)$$

Supposons que la partie 1 soit initialement plus chaude que la partie 2, autrement dit $T_1 > T_2$. Le deuxième principe stipule que pour un système isolé $\Delta S > 0$ et donc que $\Delta U_1 < 0$: l'énergie ne peut être échangée que de la partie 1 vers la partie 2. Nous voyons ainsi comment le deuxième principe interdit le transfert spontané de chaleur d'une source froide vers une source chaude.

1.5.5 Expression de l'entropie pour un système simple

D'après le deuxième principe, la variation d'entropie au cours d'une transformation réversible infinitésimale est donnée par $dS = \delta Q/T$. Or la chaleur échangée peut s'exprimer sous la forme $\delta Q = C_V dT + \ell dV + v dN$. Nous obtenons ainsi

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{\ell}{T} dV + \frac{v}{T} dN. \quad (1.41)$$

Puisque cette expression ne fait intervenir que des variables d'état, elle reste valable pour une transformation irréversible infinitésimale. De la même façon, nous pouvons obtenir une expressions de dS en fonction de dT , dP et dN , en fonction de dV , dP et dN ou en fonction de dV , dP et dT .

1.6 Application des deux premiers principes

1.6.1 Équation fondamentale de la thermodynamique

Combinant les premier et deuxième principes de la thermodynamique, nous obtenons pour la variation d'énergie lors d'une transformation infinitésimale réversible

$$dU = TdS - PdV + \mu dN, \quad (1.42)$$

où nous avons supposé que les seuls échanges de travail sont ceux liés aux forces de pression et à des variations du nombre de particules. Toutes les variables entrant dans cette égalité sont des variables d'état. Nous pouvons donc en conclure que l'équation (1.42) reste valable pour toute transformation reliant des états d'équilibre, que cette transformation soit réversible ou pas. Cependant, lors d'une transformation irréversible nous ne pourrions plus identifier TdS avec δQ , $-PdV$ avec δW et μdN avec δC . L'expression (1.42) constitue *l'équation fondamentale de la thermodynamique*.

Chacun des termes composant la variation d'énergie interne est constitué du produit d'une variable intensive (T , P et μ) et d'une variable extensive (S , V et N). Une conséquence immédiate de l'expression (1.42) est que la température, la pression et le potentiel chimique peuvent être exprimés comme :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N}, \quad (1.43)$$

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}, \quad (1.44)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V}. \quad (1.45)$$

1.6.2 Relation de Gibbs-Duhem

La propriété d'extensivité de U , S , V et N implique que $U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$ quel que soit le nombre réel λ . En dérivant par rapport à λ les membres de gauche et de droite de cette relation, puis en posant $\lambda = 1$, nous arrivons immédiatement à la relation :

$$U(S, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} V + \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} N. \quad (1.46)$$

En tenant compte des expressions de la pression, de la température et du potentiel chimique en termes des dérivées de l'énergie, nous pouvons en conclure que l'énergie interne peut s'exprimer explicitement comme :

$$U(S, V, N) = TS - PV + \mu N. \quad (1.47)$$

Notons que des relations similaires où le terme $-PV$ est remplacé par $\vec{E} \cdot \vec{P}$ ou par $\vec{B} \cdot \vec{M}$ peuvent être obtenues pour les systèmes électriques et magnétiques respectivement, comme nous le verrons au chapitre 6.

Si nous prenons la différentielle de l'énergie interne exprimée par la relation (1.47), nous obtenons facilement :

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \mu dN + Nd\mu. \quad (1.48)$$

En comparant les expressions (1.42) et (1.48), nous en déduisons immédiatement la relation de Gibbs¹⁴-Duhem¹⁵ :

$$Nd\mu = -SdT + VdP. \quad (1.49)$$

Cette expression indique que le potentiel chimique ne peut varier de manière indépendante de la température et de la pression. De manière plus générale, cette relation implique que dans un système caractérisé par un espace thermodynamique de dimension D , il n'y a que $D-1$ variables thermodynamiques intensives indépendantes.

1.7 Troisième principe de la thermodynamique

Le troisième principe de la thermodynamique, énoncé par Nernst¹⁶ en 1906, repose sur le postulat suivant.

Principe de Nernst : *lorsque la température d'un système approche du zéro absolu, son entropie tend vers une constante indépendante des autres variables d'état; en notant X ces variables, nous avons*

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial S}{\partial X} = 0. \quad (1.50)$$

Ce principe implique qu'il est impossible d'atteindre le zéro absolu de température par un nombre fini de transformations réversibles puisque la chaleur qui peut être extraite du système tend vers zéro $\delta Q = TdS \rightarrow 0$.

En 1911, Planck¹⁷ compléta le principe de Nernst par l'énoncé suivant.

Principe de Planck : *l'entropie s'annule au zéro absolu de température,*

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0. \quad (1.51)$$

Ce dernier énoncé du troisième principe sera très peu évoqué dans ce cours. Il constitue cependant une contrainte importante dans l'établissement de lien entre les propriétés microscopiques et les propriétés macroscopiques de la matière via la physique statistique. Par exemple, un traitement classique (à l'opposé de quantique) de la matière contredit souvent ce troisième principe car, pour des températures très basses, les effets quantiques deviennent prépondérants. Signalons enfin que l'énoncé de Planck suppose que le système soit en équilibre interne. Une exception notable est le verre, dont les atomes ne sont pas disposés selon un réseau régulier comme dans un cristal, mais ont été gelés dans des positions désordonnées.

14. Josiah Willard Gibbs (1839-1903), physicien américain, fait ses études à l'université de Yale puis effectue un voyage en Europe entre 1866 et 1869 à Paris, Berlin et Heidelberg, où il profite notamment des enseignements de Kirchhoff et Helmholtz. De retour à Yale, il est nommé professeur de physique mathématique. Gibbs fut d'abord un pionnier de la thermodynamique et de la chimie physique avant de développer la mécanique statistique.

15. Pierre Maurice Marie Duhem (1861-1916), physicien et mathématicien français. Il s'est bien sûr intéressé à la thermodynamique mais aussi à la philosophie des sciences. Il enseigna à Lille, Reims et Bordeaux.

16. Walther Nernst (1864-1941), physicien et chimiste allemand. Il reçoit le prix Nobel de chimie en 1920 pour ses travaux en thermochimie.

17. Max Planck (1858-1947), physicien allemand. Il passe sa thèse en 1878 sur le deuxième principe de la thermodynamique et la notion d'entropie. Il étudie ensuite l'électromagnétisme et le rayonnement du corps noir et introduit la notion de quanta ainsi que les constantes de Boltzmann et de Planck. Il organise en 1911, conjointement avec Nernst, le premier conseil Solvay à Bruxelles. Il reçoit le prix Nobel de physique en 1918.

Chapitre 2

Les potentiels thermodynamiques

2.1 Principe d'entropie maximale et conditions d'équilibre

Considérons comme sur la figure 2.1, un système isolé formé de deux sous-systèmes maintenus dans des états d'équilibre différents par l'application de contraintes internes de telle sorte que les variables extensives totales comme l'énergie interne $U = U_1 + U_2$, le volume $V = V_1 + V_2$ et le nombre de particules $N = N_1 + N_2$, ne soient pas modifiées. Supposons de plus que nous supprimons à un moment donné ces contraintes et que nous laissons évoluer le système vers un état d'équilibre global. Cette évolution sera nécessairement spontanée donc irréversible. D'après le deuxième principe, l'entropie doit croître jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Par conséquent, l'entropie du système contraint doit être inférieure à l'entropie du système en équilibre.

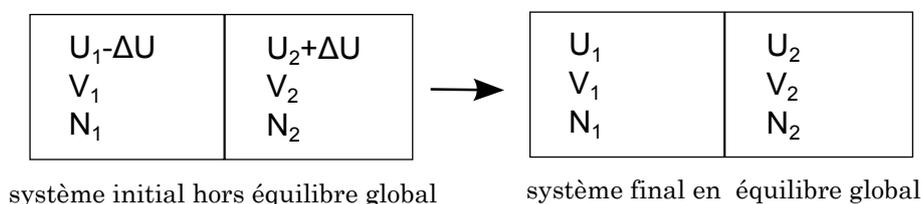


FIGURE 2.1 – Evolution d'un système formé de deux sous-systèmes initialement maintenus dans des états d'équilibre différents par l'application de contraintes internes.

Principe de Gibbs : *un système isolé initialement soumis à des contraintes internes telles que son énergie U , son volume V et le nombre de particules N demeurent constantes, évoluera vers un état d'équilibre de manière à ce que son entropie soit maximale.*

Le principe d'entropie maximale permet de déterminer les conditions caractérisant un état d'équilibre. En effet, considérons un système composé de deux sous-systèmes possédant des températures, des pressions et des potentiels chimiques différents. En vertu du principe d'entropie maximale, si le système est initialement à l'équilibre, toute perturbation induite par l'application de contraintes internes doit nécessairement conduire à une diminution de l'entropie $\Delta S \leq 0$. Par la propriété d'extensivité, l'entropie du système est la somme des entropies des deux sous-systèmes que nous noterons respectivement S_1 et S_2 . D'après l'équation

fondamentale (1.42), des variations de l'énergie, du volume ou du nombre de particules des deux sous-systèmes entraînent une variation d'entropie donnée par

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 \\ &= \frac{\Delta U_1}{T_1} + P_1 \frac{\Delta V_1}{T_1} - \mu_1 \frac{\Delta N_1}{T_1} + \frac{\Delta U_2}{T_2} + P_2 \frac{\Delta V_2}{T_2} - \mu_2 \frac{\Delta N_2}{T_2}.\end{aligned}\quad (2.1)$$

Or par définition, les contraintes internes ne modifient pas les variables extensives du système total, autrement dit

$$\begin{aligned}\Delta U_1 &= -\Delta U_2 \\ \Delta V_1 &= -\Delta V_2 \\ \Delta N_1 &= -\Delta N_2.\end{aligned}\quad (2.2)$$

$$(2.3)$$

Nous pouvons donc écrire la variation d'entropie comme

$$\Delta S = \Delta U_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \Delta V_1 \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) - \Delta N_1 \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right).\quad (2.4)$$

Pour que $\Delta S \leq 0$, quelles que soient les variations ΔU_1 , ΔV_1 et ΔN_1 il faut que chaque terme soit nul. Par conséquent, nous obtenons les conditions d'équilibre suivantes :

$$\begin{aligned}\text{équilibre thermique} & \quad T_1 = T_2 \\ \text{équilibre mécanique} & \quad P_1 = P_2 \\ \text{équilibre chimique} & \quad \mu_1 = \mu_2.\end{aligned}\quad (2.5)$$

Nous pouvons généraliser ce raisonnement en partitionnant le système en un nombre arbitraire de sous-systèmes. Nous pouvons ainsi démontrer qu'un système ne peut se trouver dans un état d'équilibre thermodynamique que si la température, la pression et le potentiel chimique sont les mêmes en tout point.

Pour obtenir les conditions (2.5), nous avons supposé que l'énergie, le volume et le nombre de particules de chacun des sous-système pouvaient varier librement. Ces conditions ne sont plus valables si certaines de ces variables sont contraintes. Considérons par exemple deux sous-systèmes gazeux séparés par une paroi mobile poreuse. Le volume et le nombre de particules de chacun des sous-systèmes peuvent donc varier librement. Supposons de plus que la paroi est adiabatique de sorte que les deux sous-systèmes ne peuvent échanger de chaleur. Ils sont donc isolés thermiquement l'un de l'autre. Cela revient à imposer une contrainte sur les échanges d'énergie. Par conséquent, la première des conditions (2.5) ne s'applique plus. Autrement dit les deux sous-systèmes auront à l'équilibre une même pression et un même potentiel chimique mais leurs températures pourront être différentes.

2.2 Potentiels thermodynamiques

Reprenons le système considéré à la section précédente. Les deux sous-systèmes du système contraint se trouvent initialement chacun dans des états d'équilibre différents. L'entropie d'un état d'équilibre sera notée par la fonction d'état $S(U, V, N)$. L'entropie $S_{\text{cont}}(U = U_1 + U_2, V = V_1 + V_2, N = N_1 + N_2)$ du système contraint est égale à la somme des entropies des deux sous-systèmes

$$S_{\text{cont}}(U, V, N) = S(U_1 - \Delta U, V_1, N_1) + S(U_2 + \Delta U, V_2, N_2).\quad (2.6)$$

En vertu du principe de Gibbs, l'entropie $S_{\text{cont}}(U, V, N)$ du système contraint est inférieure à l'entropie $S(U, V, N)$ du système en équilibre global¹ d'où

$$S(U_1 - \Delta U, V, N) + S(U_2 + \Delta U, V, N) < S(U, V, N). \quad (2.7)$$

L'entropie étant une fonction croissante de l'énergie à volume et nombre de particules fixés d'après (1.28), il existe donc une énergie interne $U' < U$ telle que

$$S_{\text{cont}}(U, V, N) = S(U_1 - \Delta U, V, N) + S(U_2 + \Delta U, V, N) = S(U', V, N). \quad (2.8)$$

Autrement dit, lorsque le volume, le nombre de particules et l'entropie sont maintenues constants, le système évolue vers un état d'équilibre global de telle sorte que son énergie interne soit minimale. Cette conclusion n'est pas limitée à l'exemple simple que nous avons considéré. En effet, d'après le premier principe (1.5) la variation d'énergie interne lors d'une transformation à volume et à nombre de particules constants est donnée par $\Delta U = Q$. Or le deuxième principe (1.37) impose $\int T_{\text{ext}} dS \geq Q$, soit $Q \leq 0$ pour une transformation isentropique (S constante). Donc l'application de ces deux principes conduit à l'inégalité $\Delta U \leq 0$: un système dont l'entropie, le volume et le nombre de particules sont fixés, évolue vers un minimum d'énergie interne. Par analogie avec l'énergie potentielle en mécanique, nous pouvons donc considérer l'énergie et l'entropie (ou plutôt la néguentropie $-S$) comme des potentiels thermodynamiques² selon les contraintes imposées au système. En effet, en fonction des conditions de l'expérience (entropie constante ou énergie interne constante) les trajectoires dans l'espace thermodynamique tendront à minimiser ces potentiels pour atteindre un nouvel état d'équilibre.

Maintenir l'énergie interne ou l'entropie constante dans un système n'est pas toujours facile et il est aisé de trouver des situations expérimentales pour lesquelles les contraintes sont différentes. Dans certains cas, il est alors utile d'introduire d'autres fonctions qui seront également minimisées et pourront être interprétées comme des potentiels thermodynamiques. Les plus utilisés sont définis comme suit :

$$\text{énergie libre de Helmholtz } F = U - TS = -PV + \mu N, \quad (2.9)$$

$$\text{enthalpie } H = U + PV = TS + \mu N, \quad (2.10)$$

$$\text{énergie libre de Gibbs } G = U - TS + PV = \mu N, \quad (2.11)$$

$$\text{grand potentiel } \Xi = U - TS - \mu N = -PV. \quad (2.12)$$

Nous déduisons immédiatement de ces définitions et de l'expression pour la différentielle de l'énergie, les expressions suivantes :

$$dF = -S dT - P dV + \mu dN, \quad (2.13)$$

$$dH = T dS + V dP + \mu dN, \quad (2.14)$$

$$dG = -S dT + V dP + \mu dN, \quad (2.15)$$

$$d\Xi = -S dT - P dV - N d\mu. \quad (2.16)$$

Ces potentiels thermodynamiques sont des variables d'état, mais ils s'expriment chacun en fonction de variables différentes. Ainsi, l'énergie interne U est exprimée en termes de l'entropie,

1. Lorsque le système a atteint un état d'équilibre global, la distinction entre les deux sous-systèmes disparaît puisque la température, la pression et le potentiel chimique doivent être les mêmes en tout point d'après (2.5). Par conséquent, nous pouvons écrire $S(U_1, V_1, N_1) + S(U_2, V_2, N_2) = S(U, V, N)$.

2. Le terme de potentiel thermodynamique fut introduit par Pierre Duhem.

du volume et du nombre de molécules alors que l'énergie libre de Helmholtz³ F voit sa différentielle donnée en termes de la température, du volume et du nombre de molécules. Ce sera donc un potentiel thermodynamique bien adapté à l'étude des systèmes isothermes. De même, l'enthalpie H est bien adaptée aux systèmes isobares.

Nous avons ainsi construit 4 potentiels thermodynamiques. En jouant avec toutes les combinaisons de variables $(T, S) - (P, V) - (\mu, N)$, nous pourrions ainsi trouver 8 potentiels thermodynamiques. Il y en a cependant un qui serait trivial : $U - TS + PV - \mu N = 0$. La différentielle de ce potentiel nous donnerait $0 = -S dT + V dP - N d\mu$, ce qui n'est rien d'autre que la relation de Gibbs-Duhem. Les deux derniers potentiels thermodynamiques sont beaucoup moins étudiés et nous ne les considérerons pas ici.

En plus de leur intérêt pour étudier des systèmes isothermes, isobares ou encore définis par d'autres contraintes, les potentiels thermodynamiques et leurs différentielles impliquent un grand nombre de contraintes (relations de Maxwell⁴) sur les différentes variables S, T, P, V, μ et N . Par exemple, les contraintes déduites de l'égalité des dérivées secondes croisées de l'énergie libre de Helmholtz sont données par :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}. \quad (2.17)$$

De même, les contraintes déduites de l'égalité des dérivées secondes croisées de l'énergie libre de Gibbs sont données par :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,P} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P,N}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T,N}. \quad (2.18)$$

Des contraintes similaires s'obtiennent à partir des expressions de $dU, dS, d\Phi$ et dH .

2.3 Relations de Maxwell, capacités calorifiques et coefficients thermomécaniques

Un certain nombre de dérivées partielles apparaissant dans les dérivées secondes croisées des potentiels thermodynamiques correspondent à des mesures expérimentales relativement faciles à effectuer. Pour cette raison, elles ont été étudiées en détail pour différents matériaux. Un nom et un symbole leur ont été attribués. Nous nous intéresserons ici aux capacités calorifiques, au coefficient de dilatation thermique et aux coefficients de compressibilité.

Les capacités calorifiques peuvent ainsi s'exprimer comme

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad (2.19)$$

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,N}. \quad (2.20)$$

Les expressions des capacités calorifiques en termes de dérivées de U et de H proviennent des expressions $\delta Q = dU + P dV - \mu dN = dH - V dP - \mu dN$ valables pour des transformations

3. Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821-1894) médecin et physicien allemand. En médecine, il étudie l'œil et la vision et, en particulier la perception des couleurs et est l'inventeur de l'ophtalmoscope, appareil permettant d'examiner l'intérieur de l'œil. En physique, il travaille sur la conservation de l'énergie, la thermodynamique et l'électromagnétisme.

4. James Clerck Maxwell, (1831-1879), physicien écossais. Il étudie à Edimbourg puis à Cambridge. Il enseigne à Aberdeen, Londres et à Cambridge, où il fonde le Cavendish Laboratory. Il est d'abord célèbre pour ses travaux sur les couleurs. Il s'intéresse ensuite à la théorie cinétique des gaz puis à l'électromagnétisme.

réversibles. Les capacités calorifiques représentent donc le rapport entre la quantité de chaleur que l'on fournit à un système et l'augmentation de température qui en résulte lorsque sa composition est maintenue constante de même que son volume (C_V) ou sa pression (C_P).

Le coefficient de dilatation thermique isobare est défini par :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} = \left(\frac{\partial \ln(V)}{\partial T} \right)_{P,N} . \quad (2.21)$$

Il représente la variation relative du volume d'un système en fonction de la température lorsque sa composition et sa pression sont fixées. Le coefficient de variation isochore de pression est défini par :

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial \ln(P)}{\partial T} \right)_{V,N} . \quad (2.22)$$

Il représente la variation relative de la pression d'un système en fonction de la température lorsque sa composition et son volume sont fixés. Ces deux coefficients ont les dimensions de l'inverse d'une température. En utilisant les relations de Maxwell associées aux dérivées croisées de l'énergie libre de Gibbs G et de Helmholtz F , nous obtenons

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N} . \quad (2.23)$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} . \quad (2.24)$$

Les coefficients de compressibilité isotherme et adiabatique sont définis par :

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial \ln(V)}{\partial P} \right)_{T,N} , \quad (2.25)$$

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial \ln(V)}{\partial P} \right)_{S,N} . \quad (2.26)$$

Ces deux coefficients mesurent la variation relative de volume lorsque la pression du système est augmentée sans modifier sa composition ni sa température (compressibilité isotherme, κ_T) ou sans échange de chaleur (compressibilité adiabatique, κ_S). Le signe moins est introduit de manière à obtenir des coefficients positifs. En effet, un système comprimé voit son volume diminuer systématiquement. Ces coefficients ont tous les deux les dimensions de l'inverse d'une pression.

Notons que tous ces coefficients ne sont pas indépendants. Par exemple, en utilisant la règle de la chaîne, nous pouvons facilement montrer que :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N}}{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N}} , \quad (2.27)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S,N} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{P,N}} . \quad (2.28)$$

En faisant le rapport de ces deux expressions, nous obtenons

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{P,N}}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{V,N}} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}} = \frac{C_P}{C_V}. \quad (2.29)$$

d'où⁵

$$\text{relation de Reech : } \frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{C_P}{C_V}. \quad (2.30)$$

D'autre part, en partant de la relation

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}, \quad (2.31)$$

nous obtenons immédiatement :

$$C_P = C_V + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} V \alpha. \quad (2.32)$$

En utilisant une des relations de Maxwell associées aux dérivées croisées de l'énergie libre de Helmholtz F et la règle de la chaîne, nous trouvons :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}} = \frac{\alpha}{\kappa_T}. \quad (2.33)$$

Finalement, nous avons montré⁶ :

$$\text{relation de Mayer : } C_P - C_V = \frac{T V \alpha^2}{\kappa_T}. \quad (2.34)$$

Les deux relations (2.30) et (2.34) sont remarquables car elles ne font absolument pas appel aux équations d'état et sont donc valables pour tous les matériaux. D'autre part, ces relations font le lien entre des coefficients qui sont obtenus lors d'expériences totalement différentes. Nous pouvons ainsi les appliquer pour déterminer des propriétés d'une substance via des mesures indirectes. Par exemple, en mesurant les deux capacités calorifiques et le coefficient de dilatation thermique nous pouvons déduire les deux coefficients de compressibilité. Nous pouvons également exploiter ces relations pour faire des mesures indépendantes de tous ces paramètres et évaluer la précision de ces mesures en les confrontant aux formules (2.30) et (2.34).

2.4 Équilibre et stabilité

La stabilité d'un état d'équilibre impose des contraintes sur les capacités calorifiques et les coefficients thermomécaniques. Considérons par exemple un système en contact avec un réservoir maintenu à une température constante. Nous pouvons montrer que ce système

5. Ferdinand Reech (1805-1884), ingénieur français de la marine. Il étudie notamment l'application des machines à vapeur pour la navigation.

6. Julius Robert von Mayer (1814-1878), médecin physiologiste allemand à l'origine du principe de conservation de l'énergie.

évoluera vers un état d'énergie libre minimale. Supposons que le système soit initialement à l'équilibre et faisons varier les nombres de particules N_1 et N_2 et les volumes V_1 et V_2 de deux sous-parties mais sans changer le nombre total de particules ni le volume total. Ces écarts à l'équilibre vont augmenter l'énergie libre $\Delta F > 0$. En supposant que les variations soient petites, nous pouvons écrire

$$\begin{aligned}\Delta F &= \left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1}\right)_{T,N_1} \Delta V_1 + \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2}\right)_{T,N_2} \Delta V_2 + \left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1}\right)_{T,V_1} \Delta N_1 + \left(\frac{\partial F_2}{\partial N_2}\right)_{T,V_2} \Delta N_2 \\ &+ \left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial V_1 \partial N_1}\right)_{T,N_1} \Delta N_1 \Delta V_1 + \left(\frac{\partial^2 F_2}{\partial N_2 \partial V_2}\right)_{T,N_2} \Delta N_2 \Delta V_2 \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial V_1^2}\right)_{T,N_1} (\Delta V_1)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F_2}{\partial V_2^2}\right)_{T,N_2} (\Delta V_2)^2 \\ &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial N_1^2}\right)_{T,V_1} (\Delta N_1)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F_2}{\partial N_2^2}\right)_{T,V_2} (\Delta N_2)^2,\end{aligned}\quad (2.35)$$

où toutes les dérivées partielles sont évaluées à l'équilibre pour N et V fixés. Or $\Delta V_1 = -\Delta V_2$ et $\Delta N_1 = -\Delta N_2$. De plus, nous avons

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad (2.36)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}, \quad (2.37)$$

d'où

$$\begin{aligned}\Delta F &= -(P_1 - P_2) \Delta V_1 + (\mu_1 - \mu_2) \Delta N_1 - \left[\left(\frac{\partial P_1}{\partial N_1}\right)_{T,V_1} + \left(\frac{\partial P_2}{\partial N_2}\right)_{T,V_2} \right] \Delta N_1 \Delta V_1 \\ &+ \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial V_1^2}\right)_{T,N_1} + \left(\frac{\partial^2 F_2}{\partial V_2^2}\right)_{T,N_2} \right] (\Delta V_1)^2 + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial N_1^2}\right)_{T,V_1} + \left(\frac{\partial^2 F_2}{\partial N_2^2}\right)_{T,V_2} \right] (\Delta N_1)^2.\end{aligned}\quad (2.38)$$

Nous avons vu qu'à l'équilibre $P_1 = P_2 = P$ et $\mu_1 = \mu_2 = \mu$. De plus, comme $N = N_1 + N_2$ et $V = V_1 + V_2$ sont fixés, nous avons

$$\left(\frac{\partial P_2}{\partial N_2}\right)_{T,V_2} = \left(\frac{\partial P}{\partial N_2}\right)_{T,V_1,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial N_1}\right)_{T,V_1,N} \left(\frac{\partial N_1}{\partial N_2}\right)_N = -\left(\frac{\partial P}{\partial N_1}\right)_{T,V_1,N} = -\left(\frac{\partial P_1}{\partial N_1}\right)_{T,V_1} \quad (2.39)$$

donc finalement

$$\Delta F = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial V_1^2}\right)_{T,N_1} + \left(\frac{\partial^2 F_2}{\partial V_2^2}\right)_{T,N_2} \right] (\Delta V_1)^2 + \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial^2 F_1}{\partial N_1^2}\right)_{T,V_1} + \left(\frac{\partial^2 F_2}{\partial N_2^2}\right)_{T,V_2} \right] (\Delta N_1)^2. \quad (2.40)$$

Pour que $\Delta F > 0$ quelles que soient les variations du nombre de particules et du volume des deux sous-parties, et quelle que soit la partition du système, nous devons donc avoir

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} > 0, \quad (2.41)$$

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial N^2}\right)_{T,V} > 0. \quad (2.42)$$

En tenant compte de la forme différentielle de F , ces relations impliquent immédiatement que :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} < 0, \quad (2.43)$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} > 0. \quad (2.44)$$

La première de ces relations implique à son tour que le coefficient de compressibilité isotherme κ_T doit être positif. Nous pouvons donc déduire de (2.34) que $C_p > C_V$. Par conséquent, la chaleur à fournir pour une élévation donnée de la température dT , est plus grande à pression constante qu'à volume constant $\delta Q_p = C_p dT > \delta Q_V = C_V dT$. Cela tient au fait qu'à volume constant, toute la chaleur apportée sert à augmenter la température du système. Au contraire, lorsque la pression est maintenue constante une partie de la chaleur fournie est utilisée sous forme de travail $\delta W = -PdV$. C'est la raison pour laquelle, les aliments cuisent plus rapidement dans une casserole fermée par un couvercle ou dans un auto-cuiseur (donc à volume constant) que dans une casserole ouverte (c'est-à-dire maintenue à la pression atmosphérique). De plus, l'identité

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial U}\right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V,N} = -\frac{1}{C_V T^2}. \quad (2.45)$$

et la condition de concavité de $S(U, V, N)$ impliquent que $C_V \geq 0$ et puisque que $C_p > C_V$, $C_p \geq 0$. De la relation (2.30), nous pouvons également en conclure que $\kappa_T > \kappa_S \geq 0$. Ces conditions de positivité des capacités calorifiques et des compressibilités sont des exemples d'application d'un principe général⁷ :

principe de Le Chatelier-Braun : *Un système initialement en équilibre puis soumis à une perturbation tend à s'opposer à celle-ci.*

Par exemple, un système chauffé voit sa température augmenter de manière à restituer plus facilement au milieu extérieur la chaleur absorbée (d'où $C_p, C_V \geq 0$). Un système soumis à une compression tend à s'opposer à la diminution de son volume par une augmentation de sa pression (d'où $\kappa_T, \kappa_S \geq 0$).

2.5 Relations de Maxwell et troisième principe

Nous pouvons obtenir des contraintes supplémentaires sur les capacités calorifiques et les coefficients thermomécaniques en invoquant le troisième principe de la thermodynamique. Par exemple, des expressions (2.23) et (2.24) et des limites

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T,N} = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = 0, \quad (2.46)$$

nous pouvons en déduire que le coefficient de dilatation thermique α et β doivent s'annuler en $T = 0$. Il est également possible de montrer que les capacités calorifiques C_V et C_p tendent vers zéro.

Ces limites fondamentales permettent notamment de tester la validité des équations d'état obtenues empiriquement. Par exemple, l'équation d'état d'un gaz parfait (1.1) conduit à $\alpha = 1/T$ et $\kappa_T = 1/P$. En utilisant la seconde équation (1.2) pour un gaz monoatomique, nous trouvons $C_V = 3/2 N k_B$. Par ailleurs, la relation de Mayer (2.34) se réduit à

$$C_p = C_V + N k_B, \quad (2.47)$$

d'où nous déduisons $C_p = 5/2 N k_B$. L'hypothèse du gaz parfait ne peut donc rester valide à très basses températures puisque ni les capacités calorifiques ni le coefficient de dilatation thermique ne s'annulent lorsque $T \rightarrow 0$. Ce résultat ne doit pas nous surprendre puisqu'un gaz à température ordinaire se transforme en liquide puis en solide à mesure que la température diminue.

7. Henry Louis Le Chatelier (1850-1936), chimiste et métallurgiste français. Le principe de stabilité qu'il énonça en 1884 fut démontré en 1887 par Karl Ferdinand Braun (1850-1918), physicien allemand, prix Nobel de physique en 1909 pour ses travaux sur la télégraphie sans fil.

Chapitre 3

Cycles thermodynamiques

3.1 Cycles thermodynamique et deuxième principe

Comme nous l'avons indiqué dans le premier chapitre, les variables d'état telles que l'énergie interne, l'entropie, la pression ou encore le volume sont définies en chaque point de l'espace thermodynamique. Au contraire, d'autres grandeurs comme la chaleur et le travail, ne sont définies que par rapport à un *chemin* de l'espace thermodynamique, c'est-à-dire par rapport un ensemble de points dans cet espace.

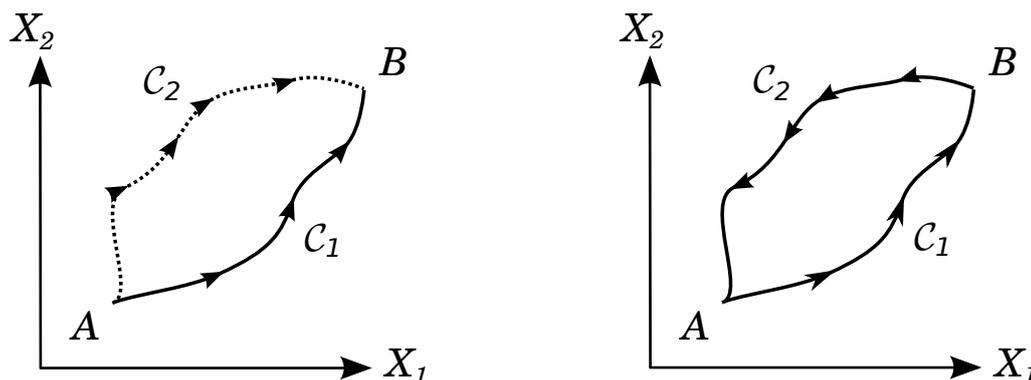


FIGURE 3.1 – A gauche, deux chemins thermodynamiques différents C_1 et C_2 caractérisent deux transformations différentes du système depuis le même état A jusqu'au même état B. A droite, un cycle thermodynamique composé du chemin C_1 suivi du chemin C_2 parcouru à l'envers.

Ainsi, dans la figure 3.1, la valeur d'une variable d'état au point A ou au point B sera complètement déterminée par la donnée des variables X_1 et X_2 . La variation de l'énergie interne au cours d'une transformation du système qui l'amène du point A au point B sera $U(B) - U(A)$, indépendamment du chemin thermodynamique suivi. Par contre, le travail ou la chaleur échangé par le système avec son environnement lors d'une telle transformation dépendra explicitement du chemin suivi. Les chaleurs échangées selon les chemins C_1 et C_2 seront donc en général différentes $Q_{A \rightarrow B}(C_1) \neq Q_{A \rightarrow B}(C_2)$.

Un cycle thermodynamique n'est rien d'autre qu'un chemin thermodynamique fermé. A la fin d'un cycle thermodynamique, toutes les variables d'état retrouvent leurs valeurs initiales. Cela n'empêche pas certaines quantités telles que la chaleur ou le travail d'être non nulles au cours d'un cycle thermodynamique. Par exemple, si la transformation est réversible, l'échange de chaleur le long du chemin C_2 parcouru dans le sens $B \rightarrow A$ est simplement l'opposé de $Q_{A \rightarrow B}(C_2)$, ce que nous noterons : $Q_{A \rightarrow B}(C_2) = -Q_{B \rightarrow A}(C_2)$ et, en conséquence, $Q_{A \rightarrow B}(C_1) + Q_{B \rightarrow A}(C_2) \neq 0$.

Historiquement, le deuxième principe de la thermodynamique n'a pas été exprimé en terme

d'entropie. De manière beaucoup plus pragmatique, Carnot¹ en livra une formulation inspirée des limites des machines thermiques. La formulation de Carnot mena directement à l'énoncé de Clausius, lui-même très proche de la formulation de Kelvin-Planck :

Carnot : *Une machine thermique ne peut fonctionner qu'entre deux réservoirs de chaleur (source chaude et source froide).*

Clausius : *Il est impossible au cours d'un cycle thermodynamique de transférer de la chaleur d'une source froide à une source chaude sans autre effet (c'est-à-dire sans effectuer un travail ou avoir un autre effet sur l'environnement).*

Kelvin-Planck : *Une machine thermique ne peut convertir intégralement de la chaleur en travail au cours d'un cycle.*

Il est aisé de se convaincre que l'énoncé de Kelvin-Planck est équivalent à l'énoncé de Clausius. Considérons la figure 3.2 et supposons que nous puissions construire une machine qui violerait l'énoncé de Kelvin-Planck. Dans ce cas, nous pourrions extraire une quantité de chaleur Q_1 à partir d'un réservoir à température T_1 et la transformer intégralement en travail $W = Q_1$ (partie de gauche de la figure). Nous pouvons toujours imaginer une machine thermique qui, au

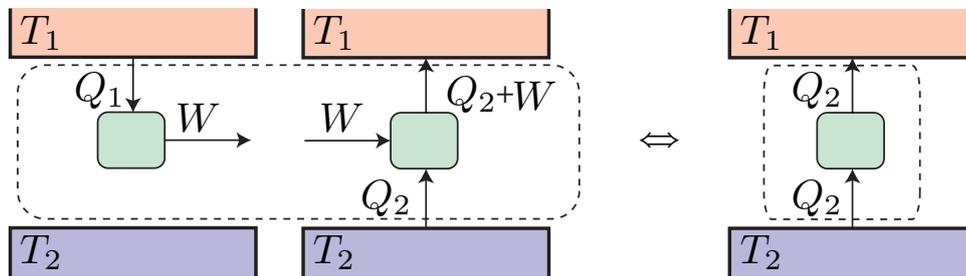


FIGURE 3.2 – Equivalence entre une machine violant l'énoncé de Kelvin-Planck et une machine violant l'énoncé de Clausius du deuxième principe.

cours d'un cycle, extrait une quantité, aussi petite soit-elle, de chaleur Q_2 d'une source froide à $T_2 < T_1$ en consommant un travail W et en rejetant une quantité de chaleur $Q_2 + W$ vers la source chaude (milieu de la figure). En couplant ces deux premières machines, nous pouvons donc imaginer une machine qui transfère, sans autre effet, la quantité de chaleur Q_2 depuis la source froide vers la source chaude. Cela contredit l'énoncé de Clausius.

3.2 Cycle de Carnot

Le cycle de Carnot décrit une machine thermique, c'est-à-dire une machine qui transforme de la chaleur en travail ou l'inverse. Il est composé d'une compression adiabatique suivie d'une détente isotherme, d'une détente adiabatique et d'une compression isotherme. Nous considérerons que ces détentes et expansions concernent un gaz parfait et correspondent à des chemins réversibles. Nous supposerons que le nombre de particules ne change pas au cours de ces transformations. Dans un diagramme pression-volume communément appelé *diagramme de Clapeyron*², ce cycle est donc limité par quatre courbes représentées sur la figure 3.3. Les courbes isothermes sont évidemment simples à déterminer puisqu'elle correspondent à $P = N k_B T/V$. Les courbes adiabatiques nécessitent une analyse plus raffinée puisqu'au cours de ces transformations, la pression et la température varient toutes deux en fonction du volume.

1. Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832), habituellement appelé Sadi Carnot, physicien et ingénieur français. Dans son ouvrage unique, motivé par le développement des machines à vapeur, il jette les bases de la thermodynamique.

2. Historiquement, c'est James Watt (1736-1819) en Angleterre qui inventa un indicateur éponyme indiquant la pression d'un gaz dans un piston en fonction de son volume. Ce dispositif sera redécouvert presque un siècle plus tard par l'ingénieur et physicien français Benoît Paul Émile Clapeyron (1799-1864).

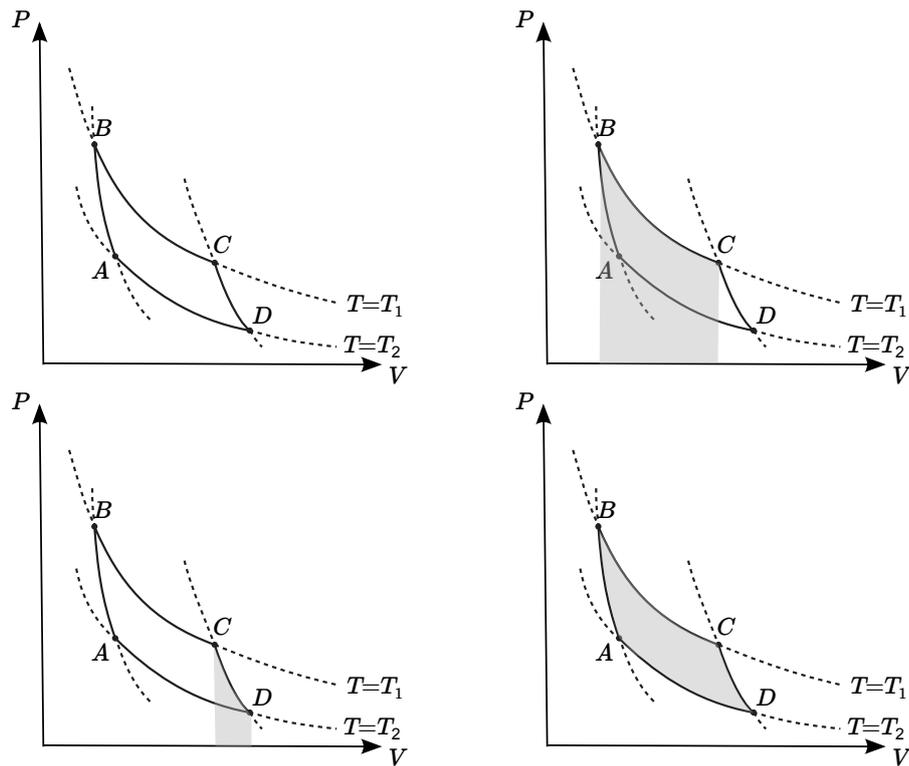


FIGURE 3.3 – Diagramme $P - V$ du cycle de Carnot. Haut-gauche : Le cycle de Carnot est composé d’une compression adiabatique ($A \rightarrow B$) suivie d’une détente isotherme ($B \rightarrow C$), d’une détente adiabatique ($C \rightarrow D$) et d’une compression isotherme ($D \rightarrow A$). Ce diagramme $P - V$ est particulièrement bien adapté pour mesurer le travail fourni au cours de chaque phase du cycle. Ainsi, l’aire sous la courbe $B \rightarrow C$ donne le travail effectué lors de la détente isotherme (haut-droite). Cette aire est assignée d’un signe négatif (positif) si le chemin est parcouru dans le sens (inverse) des aiguilles d’une montre. L’aire sous la courbe $C \rightarrow D$ donne le travail effectué lors de la détente adiabatique (bas-gauche). Finalement, l’aire comprise entre toutes les phases du cycle donne la totalité du travail fourni (bas-droite). Le travail est négatif (positif) si le chemin est parcouru dans le sens (inverse) des aiguilles d’une montre.

Par définition, lors d’une transformation adiabatique, $Q = 0$ et la variation d’énergie interne ne provient que du travail $\Delta U = W$. Lors d’une transformation adiabatique infinitésimale réversible, nous avons donc $dU = \delta W = -PdV$. De plus, pour un gaz parfait, $U = C_V T$ où $C_V = 3Nk_B/2$ si le gaz est mono-atomique. Cela implique donc que $dU = C_V dT$. En utilisant l’équation d’état des gaz parfaits, nous obtenons donc :

$$dU = C_V dT = C_V \frac{1}{Nk_B} (P dV + V dP) = -P dV.$$

En introduisant $\gamma = C_P/C_V = (C_V + Nk_B)/C_V$, cette relation peut se réécrire comme suit :

$$\gamma \frac{1}{V} dV = -\frac{1}{P} dP.$$

La solution de cette équation est donc $\gamma \ln V = -\ln P + C^{te}$, ce qui se traduit par³ :

$$\text{loi de Laplace : } P V^\gamma = C^{te}. \tag{3.1}$$

3. Pierre Simon de Laplace (1749-1827), éminent mathématicien et savant français.

Nous pourrions donc utiliser la courbe $P = C^{\text{te}} V^{-\gamma}$ pour calculer le travail échangé lors de la compression adiabatique de A vers B par

$$W_{A \rightarrow B} = \int_A^B \delta W = - \int_A^B P dV. \quad (3.2)$$

Cependant, comme $\delta W = dU = C_V dT$, cette intégrale est simplement donnée par

$$W_{A \rightarrow B} = C_V (T_1 - T_2) > 0. \quad (3.3)$$

De la même manière, le travail échangé au cours de la détente adiabatique de C vers D est donné par

$$W_{C \rightarrow D} = C_V (T_2 - T_1) < 0. \quad (3.4)$$

Remarquons que $W_{A \rightarrow B} + W_{C \rightarrow D} = 0$. Pour la transformation réversible isotherme de B vers C , le travail échangé se calcule par l'intégrale

$$W_{B \rightarrow C} = - \int_B^C P dV = N k_B T_1 \int_B^C dV/V, \quad (3.5)$$

ce qui donne donc :

$$W_{B \rightarrow C} = N k_B T_1 \ln \frac{V_B}{V_C} < 0. \quad (3.6)$$

Le travail échangé entre D et A se calcule de la même façon

$$W_{D \rightarrow A} = N k_B T_2 \ln \frac{V_D}{V_A} > 0. \quad (3.7)$$

Tous les volumes V_A , V_B , V_C et V_D ne sont pas indépendants dans le cycle de Carnot pour un gaz parfait. En effet, nous avons les relations suivantes :

$$P_A V_A^\gamma = P_B V_B^\gamma \quad \Leftrightarrow \quad T_2 V_A^{\gamma-1} = T_1 V_B^{\gamma-1}, \quad (3.8)$$

$$P_C V_C^\gamma = P_D V_D^\gamma \quad \Leftrightarrow \quad T_1 V_C^{\gamma-1} = T_2 V_D^{\gamma-1}. \quad (3.9)$$

où nous avons utilisé l'équation d'état des gaz parfaits pour éliminer les pressions. En comparant ces deux relations, nous obtenons donc immédiatement que $V_A/V_D = V_B/V_C$. Le travail total échangé au cours d'un cycle de Carnot pour un gaz parfait est donné par

$$W_{\text{cycle}} = N k_B (T_1 - T_2) \ln \frac{V_B}{V_C} < 0. \quad (3.10)$$

La machine fournit du travail au milieu extérieur : c'est donc un moteur thermique.

Pour compléter la description de ce cycle, il nous reste à calculer les échanges de chaleur au cours des quatre phases. De manière générale, le calcul des échanges de chaleur lors de transformations réversibles peut se visualiser sur un diagramme température-entropie. En effet, $\delta Q = T dS$ donc la chaleur totale échangée est simplement donnée par l'aire sous la surface de la courbe $T(S)$ dans un diagramme $T - S$. Pour le cycle de Carnot, ce diagramme est particulièrement simple et est présenté dans la figure 3.4. Remarquons que l'entropie ne varie pas au cours d'un cycle puisque l'état initial est identique à l'état final, que les transformations soient réversibles ou non.

Cependant, pour un gaz parfait, l'évaluation des échanges de chaleur ne nécessite en fait aucun calcul supplémentaire. Tout d'abord, lors des deux phases adiabatiques, indépendamment de la nature du gaz, il n'y a pas d'échange de chaleur. D'autre part, l'énergie d'un gaz parfait

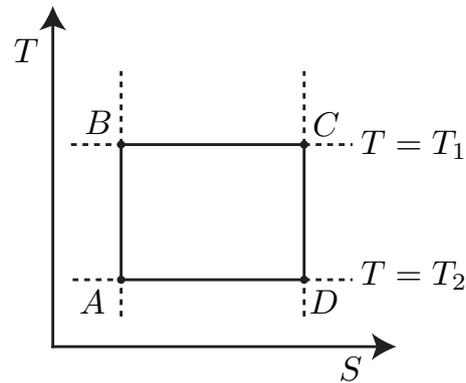


FIGURE 3.4 – Diagramme $T-S$ du cycle de Carnot. Ce diagramme est particulièrement bien adapté pour mesurer les échanges de chaleur. La chaleur totale échangée au cours d'un cycle est positive (négative) si le chemin est parcouru dans le sens (inverse) des aiguilles d'une montre.

ne varie pas au cours d'une transformation isotherme. Ceci signifie que le travail fourni est exactement égal à la chaleur reçue. En résumé,

$$Q_{A \rightarrow B} = 0, \quad (3.11)$$

$$Q_{B \rightarrow C} = -W_{B \rightarrow C} = N k_B T_1 \ln \frac{V_C}{V_B} > 0, \quad (3.12)$$

$$Q_{C \rightarrow D} = 0, \quad (3.13)$$

$$Q_{D \rightarrow A} = N k_B T_2 \ln \frac{V_A}{V_D} = -N k_B T_2 \ln \frac{V_C}{V_B} < 0, \quad (3.14)$$

où nous avons de nouveau invoqué la relation $V_A/V_D = V_B/V_C$.

Le cycle de Carnot représente de manière schématique (voir la figure 3.5) une machine thermique qui utilise une quantité $Q_1 > 0$ de chaleur d'une source chaude afin de produire une quantité de travail $W < 0$ en rejetant une quantité de chaleur $Q_2 < 0$ dans un réservoir à température plus basse ($T_2 < T_1$). Les grandeurs apparaissant dans ce diagramme sont données

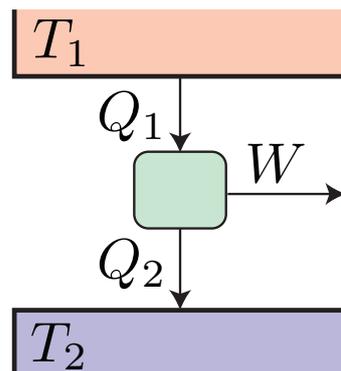


FIGURE 3.5 – Représentation schématique d'un moteur thermique basé sur le cycle de Carnot.

par

$$Q_1 = Q_{B \rightarrow C} = N k_B T_1 \ln \frac{V_C}{V_B} > 0, \quad (3.15)$$

$$Q_2 = Q_{D \rightarrow A} = N k_B T_2 \ln \frac{V_B}{V_C} < 0, \quad (3.16)$$

$$W = W_{\text{cycle}} = N k_B (T_1 - T_2) \ln \frac{V_B}{V_C} < 0. \quad (3.17)$$

Nous noterons les propriétés importantes suivantes :

$$\frac{Q_1}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (3.18)$$

$$\frac{|W|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (3.19)$$

3.3 Rendements, efficacités et théorème de Carnot

Les résultats concernant le cycle de Carnot dérivés dans la section précédente ne sont valables que dans la limite où nous avons considéré un cycle suivant un chemin thermodynamique réversible. Si le cycle n'est pas réversible, le travail que l'on pourra extraire d'une machine thermique sera toujours moindre que celui obtenu d'un cycle réversible. Cela peut se comprendre facilement. En effet, pour une machine basée sur le schéma 3.5, le premier principe implique

$$\Delta U = W + Q_1 + Q_2. \quad (3.20)$$

Or $\Delta U = 0$ puisque le système retrouve son état initial à la fin d'un cycle. D'autre part le deuxième principe implique que la variation d'entropie est donnée par

$$\Delta S \geq Q_1/T_1 + Q_2/T_2, \quad (3.21)$$

l'égalité n'ayant lieu que pour des transformations réversibles. Or $\Delta S = 0$ (quelle que soit la transformation) puisque l'état initial est le même que l'état final (cycle), par conséquent

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 \leq 0. \quad (3.22)$$

En combinant ces expressions, nous obtenons finalement :

$$|W| \leq Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right), \quad (3.23)$$

l'égalité correspondant à des transformations réversibles, comme nous l'avons vérifié dans la section précédente en considérant un gaz parfait. Notons cependant que pour parvenir à l'inégalité (3.23), nous n'avons fait aucune hypothèse quant à la nature du fluide subissant les transformations. Par conséquent, cette inégalité n'est pas restreinte aux gaz parfaits mais elle reste valable pour n'importe quel fluide. Au chapitre 7, nous montrerons que l'inégalité (3.23) s'applique aussi au rayonnement.

Pour une machine thermique extrayant du travail d'un réservoir de chaleur (moteur thermique), le rapport entre $|W|$ et la chaleur Q_1 est appelé le rendement noté ρ . Le rendement d'un moteur thermique est toujours inférieur à 1 car le zéro absolu de température est inaccessible d'après le troisième principe de la thermodynamique.

théorème de Carnot :

- i) Le rendement maximal d'un moteur thermique est atteint pour un cycle réversible
- ii) tous les cycles réversibles entre deux mêmes réservoirs de températures T_1 et T_2 présentent le même rendement donné par $\rho = \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \right) < 1$

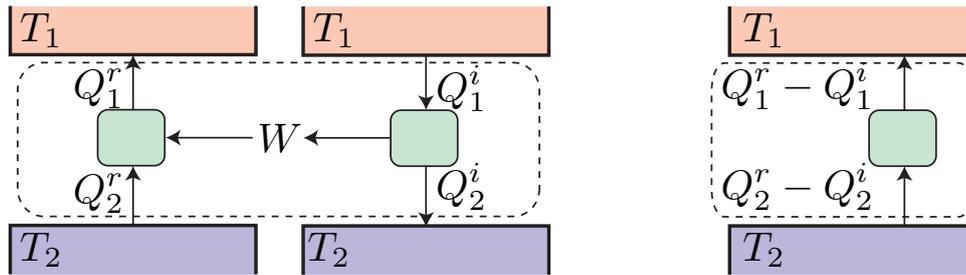
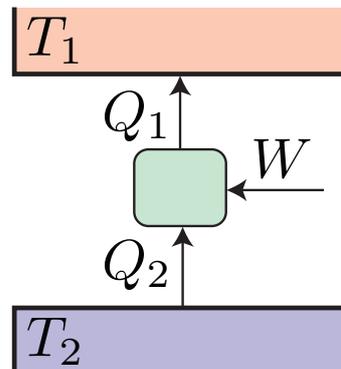


FIGURE 3.6 – Démonstration graphique du théorème de Carnot.

Cela peut aussi se démontrer sans faire appel à l'entropie, mais plutôt à l'énoncé du deuxième principe de Carnot et de Clausius. La figure 3.6 illustre cette démonstration. Par définition, un cycle réversible peut être parcouru en sens inverse. Nous obtenons ainsi une machine qui extrait une quantité de chaleur Q_2^r de la source froide en consommant un travail W et en rejetant une quantité de chaleur Q_1^i dans la source chaude. Supposons que cette machine soit couplée à une machine irréversible au rendement supérieur. Pour produire le travail W nécessaire à faire tourner la machine réversible, il faudra extraire une quantité de chaleur Q_1^i plus petite que Q_1^r . Les deux machines couplées forment donc ensemble un système qui transfère de la chaleur depuis la source froide jusque la source chaude sans autre effet. La quantité de chaleur transmise étant égale à $Q_1^r - Q_1^i = Q_2^r - Q_2^i > 0$. Cela contredit l'expression de Clausius du deuxième principe et montre que les machines thermiques basées sur des cycles réversibles présentent les rendements les plus élevés. Le même raisonnement montre que les deux machines thermiques doivent présenter le même rendement. Sinon, il suffirait de faire tourner la moins rentable à l'envers pour transférer de la chaleur depuis la source froide vers la source chaude sans autre effet.

Les systèmes réfrigérants (réfrigérateurs, climatiseurs, liquéfacteurs) et les pompes à chaleur sont des machines thermiques qui extraient de la chaleur d'une source froide pour la transférer vers une source chaude (figure 3.7).

FIGURE 3.7 – Représentation schématique d'un système réfrigérant ou d'une pompe à chaleur. On suppose $T_2 < T_1$.

L'efficacité de ces machines se mesure de manière différente au rendement des moteurs thermiques. En effet, le but d'un système réfrigérant est de maximiser la chaleur extraite de la source froide Q_2 pour une consommation de travail W donnée. De manière similaire, une pompe à chaleur a pour but de maximiser la chaleur rejetée dans la source chaude Q_1 pour une consommation de travail W donnée. On parle alors de coefficient d'efficacité noté ε . Cela

explique les définitions suivantes :

$$\rho_{\text{moteur}} = \frac{|W|}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}}} < 1, \quad (3.24)$$

$$\varepsilon_{\text{réfrigérateur}} = \frac{Q_2}{W} \leq \frac{T_{\text{froid}}}{T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}}, \quad (3.25)$$

$$\varepsilon_{\text{pompe à chaleur}} = \frac{|Q_1|}{W} \leq \frac{T_{\text{chaud}}}{T_{\text{chaud}} - T_{\text{froid}}}, \quad (3.26)$$

où nous avons remplacé T_1 par T_{chaud} et T_2 par T_{froid} pour rendre ces formules aussi explicites que possible. Notons que si le rendement d'un moteur thermique est toujours inférieur à 1, l'efficacité d'une pompe à chaleur ou d'un réfrigérateur peut être supérieure à l'unité. Pour les pompes à chaleur, des coefficients d'efficacité de l'ordre de 4 peuvent être atteints. Une pompe à chaleur avec une efficacité inférieure à l'unité n'aurait d'ailleurs aucun intérêt puisqu'il est toujours possible de transformer presque intégralement un travail en chaleur ce qui donnerait un rendement de 1. Il vaudrait mieux la remplacer par un radiateur électrique!

Notons une analogie⁴ entre le rendement d'un moteur thermique et le rendement d'une machine qui produit un travail à partir d'une chute d'eau (voir figure 3.8). L'énergie potentielle de l'eau (par unité de volume) dans le bassin supérieur est $\mathcal{E}_{p1} = \rho g h_1$, ρ étant la masse volumique de l'eau. La roue permettant de transformer en travail l'énergie cinétique acquise par l'eau en chutant doit être placée à une certaine hauteur h_2 correspondant à une énergie potentielle $\mathcal{E}_{p2} = \rho g h_2$. Le travail fourni est égal à la variation d'énergie potentielle. Le rendement maximal

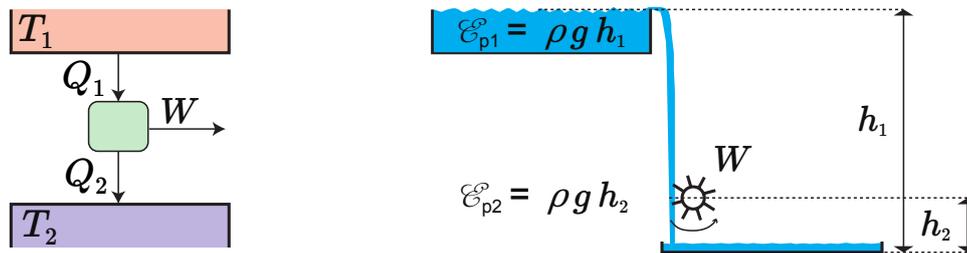


FIGURE 3.8 – Analogie entre rendement d'une machine thermique et d'une machine produisant un travail à partir d'une chute d'eau.

d'une machine est alors donné par :

$$\frac{|W|}{\mathcal{E}_{p1}} = \frac{|\mathcal{E}_{p2} - \mathcal{E}_{p1}|}{\mathcal{E}_{p1}} = 1 - \frac{h_2}{h_1}.$$

Les expressions (3.24-3.26) supposent que les températures sont exprimées par rapport à un zéro absolu qui dans l'analogie ci-dessus représente la hauteur du réservoir du bas. L'existence d'un zéro absolu pour la température est donc essentielle dans la mesure des rendements et il est crucial d'exprimer les températures en K dans ces expressions.

4. Dans ses travaux, Carnot s'inspira de la théorie du « calorique » selon laquelle la chaleur est assimilée à un fluide.

3.4 Cycle de Joule-Brayton

Le cycle de Brayton⁵ ou de Joule⁶-Brayton est similaire au cycle de Carnot, mais les détentes et compressions isothermes sont remplacées par des processus isobares. Ce cycle prend donc sa forme la plus simple dans un diagramme $P-S$ (figure 3.9), mais le calcul du travail requiert plutôt le diagramme $P-V$ alors que celui de la chaleur est basé sur le diagramme $T-S$. Le cycle de Brayton est souvent utilisé comme modèle pour les turbines à gaz, même si la représentation qui en est faite ici est clairement une version extrêmement simplifiée de la réalité de ces machines. En particulier, nous considérerons ici, comme pour le cycle de Carnot, que ce cycle concerne un gaz parfait et que chacun des processus est réversible.

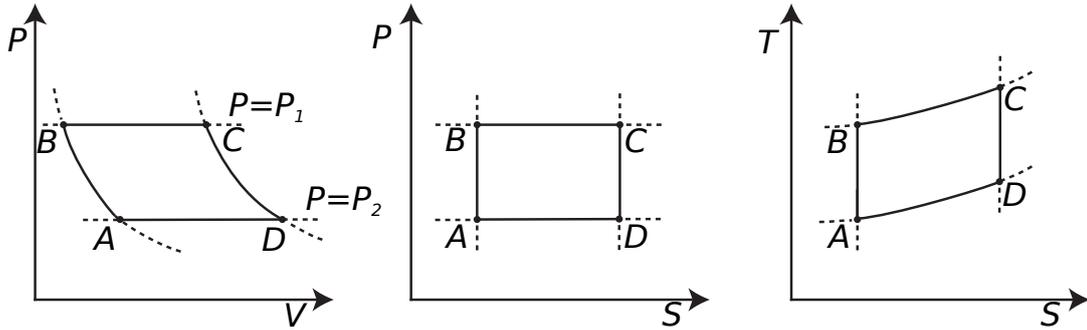


FIGURE 3.9 – Représentation schématique du cycle de Brayton dans les diagrammes $P-V$, $P-S$ et $T-S$.

Le calcul des différents travaux échangés par le système et son environnement est évidemment très facile pour ce cycle. En effet, nous avons déjà évalué le travail dans un processus adiabatique pour un gaz parfait. D'autre part, dans une transformation isobare, le calcul du travail est trivial. Nous obtenons ainsi :

$$W_{A \rightarrow B} = \frac{1}{\gamma - 1} (P_1 V_B - P_2 V_A) > 0, \quad (3.27)$$

$$W_{B \rightarrow C} = P_1 (V_B - V_C) < 0, \quad (3.28)$$

$$W_{C \rightarrow D} = \frac{1}{\gamma - 1} (P_2 V_D - P_1 V_C) < 0, \quad (3.29)$$

$$W_{D \rightarrow A} = P_2 (V_D - V_A) > 0, \quad (3.30)$$

où P_1 est la pression maintenue constante lors du processus isobare à haute pression et P_2 celle maintenue constante lors du processus isobare à basse pression. Le travail total est alors donné par :

$$W_{\text{cycle}} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \left(P_1 (V_B - V_C) + P_2 (V_D - V_A) \right) < 0. \quad (3.31)$$

Par définition, il n'y a pas d'échange de chaleur pendant les processus adiabatiques. Pour calculer les échanges de chaleur au cours des processus isobares, nous invoquons la relation $\delta Q = C_p dT + k dP$ pour un gaz parfait conduisant à l'expression suivante :

$$Q_{B \rightarrow C} = C_p (T_C - T_B) \quad (3.32)$$

$$= P_1 \frac{C_p}{N k_B} (V_C - V_B) = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P_1 (V_C - V_B) > 0, \quad (3.33)$$

5. George Brayton (1830-1892), ingénieur américain.

6. James Prescott Joule (1818-1889), physicien anglais. Il étudia notamment la conversion d'énergie mécanique en chaleur.

où l'équation d'état des gaz parfait est utilisée pour exprimer T en fonction de P et V . En utilisant un raisonnement similaire, nous trouvons :

$$Q_{D \rightarrow A} = \frac{\gamma}{\gamma-1} P_2 (V_A - V_D) < 0. \quad (3.34)$$

Clairement, nous vérifions que $W_{\text{cycle}} + Q_{B \rightarrow C} + Q_{D \rightarrow A} = 0$ qui exprime le fait que l'énergie interne ne change pas au cours d'un cycle. Pour calculer le rendement, nous remarquerons que dans les processus adiabatiques $PV^\gamma = C^{te}$. Cela implique que :

$$V_D = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{1/\gamma} V_C, \quad (3.35)$$

$$V_A = \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{1/\gamma} V_B. \quad (3.36)$$

Le rendement est alors donné par :

$$\rho = \frac{|W_{\text{cycle}}|}{Q_{B \rightarrow C}} = 1 - \frac{P_2}{P_1} \frac{V_D - V_A}{V_C - V_B} = 1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}. \quad (3.37)$$

Ce rendement n'est donc pas égal à celui d'un cycle de Carnot. Cela ne contredit pas le fait que tous les cycles réversibles qui opèrent dans les mêmes conditions doivent avoir le même rendement. En effet, le cycle de Brayton n'opère pas dans les mêmes conditions que le cycle de Carnot. Les échanges de chaleur ne se font pas ici au cours d'un processus isotherme. Au contraire, la pression est maintenue constante, ce qui implique que la température doit évoluer. Un cycle de Brayton peut donc être vu comme une succession de cycles de Carnot avec des températures hautes et basses qui changent pour chaque cycle. Le rendement de chacun de ces cycles est bien celui de Carnot, mais la moyenne de ces rendements ne peut s'exprimer en termes uniquement d'un rapport de températures puisqu'il n'y a plus ici de température de référence. Le rendement du cycle de Brayton peut néanmoins s'exprimer de manière simple en fonction des pressions de référence.

3.5 Sources de chaleur et réservoirs

Le cycle de Carnot qui a été traité dans ce chapitre suppose que les sources de chaleur sont des réservoirs : leurs températures ne sont pas modifiées lors des échanges de chaleur avec le système. C'est par exemple le cas si les sources de chaleur sont beaucoup plus grandes que le système. En effet, les capacités calorifiques des sources sont alors beaucoup plus grandes que celle du système (la capacité calorifique étant une variable extensive), ce qui d'après (1.19) implique que les variations de température des sources sont négligeables (nous supposons que les sources sont des systèmes fermés de volume constant). En pratique, les températures des sources ne sont généralement pas constantes et d'ailleurs le rôle des systèmes réfrigérants et des pompes à chaleur est précisément de modifier la température d'au moins une des sources. Un réfrigérateur diminue la température de la source froide (l'intérieur du réfrigérateur) en transférant la chaleur à la pièce (la source chaude). La pièce étant généralement beaucoup plus grande que le réfrigérateur, elle peut être considérée comme un réservoir. Dans le cas d'une pompe à chaleur, la source chaude est la pièce à chauffer tandis que la source froide est l'environnement extérieur dont la température peut être supposée constante.

Si les sources ne sont pas des réservoirs, les échanges de chaleur modifieront irrémédiablement leur température diminuant ainsi le rendement des moteurs thermiques. Lorsque l'état d'équilibre thermodynamique est atteint, les températures des deux sources seront égales et le rendement sera nul⁷. La température finale dépendra de la nature de la transformation, schématisée par la figure 3.10.

7. Pour les mêmes raisons, le rendement d'une turbine fonctionnant selon le cycle de Joules-Brayton diminue à chaque cycle du fait que les pressions des réservoirs tendent à s'égaliser.

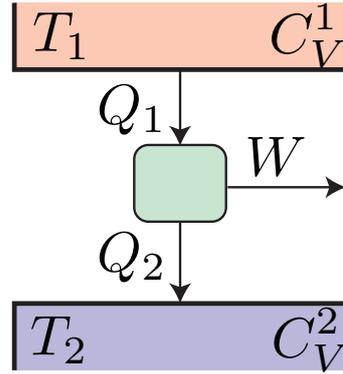


FIGURE 3.10 – Echanges de chaleur entre deux sources finies de capacités calorifiques C_V^1 et C_V^2 .

Considérons comme système, l'ensemble formé des deux sources de chaleur et de la machine thermique. Supposons tout d'abord que la chaleur soit échangée de manière irréversible et que la machine ne fournisse aucun travail $W = 0$. En vertu du premier principe, $Q_1 + Q_2 = 0$ puisque l'énergie interne de la machine thermique reste constante (la machine fonctionnant en suivant un cycle thermodynamique). Puisque les sources n'échangent aucun travail, les variations ΔU_1 et ΔU_2 de leur énergie interne sont respectivement données par $\Delta U_1 = -Q_1 < 0$ et $\Delta U_2 = -Q_2 > 0$. L'énergie interne étant une fonction d'état, nous pouvons donc calculer les chaleurs Q_1 et Q_2 le long d'un chemin thermodynamique réversible. En notant T_f^{irr} la température qu'atteindront les deux sources de chaleur à l'équilibre et en notant C_V^1 et C_V^2 les capacités calorifiques des deux sources (supposées indépendantes de la température), nous aurons alors :

$$\Delta U_1 = -Q_1 = \int_{T_1}^{T_f^{\text{irr}}} C_V^1 dT = C_V^1 (T_f^{\text{irr}} - T_1), \quad (3.38)$$

$$\Delta U_2 = -Q_2 = \int_{T_2}^{T_f^{\text{irr}}} C_V^2 dT = C_V^2 (T_f^{\text{irr}} - T_2). \quad (3.39)$$

Ainsi, la température finale sera donnée par :

$$T_f^{\text{irr}} = \frac{C_V^1 T_1 + C_V^2 T_2}{C_V^1 + C_V^2}. \quad (3.40)$$

Puisque le travail échangé avec le milieu extérieur est nul $W = 0$, l'ensemble formé par la machine thermique et les deux sources de chaleur est un système thermodynamique isolé. En vertu du second principe, son entropie ne peut que croître. Remarquons que l'entropie de la seule machine thermique ne varie pas puisque celle-ci ne subit que des transformations cycliques. Calculons la variation d'entropie des sources de chaleur. Puisque l'entropie est une variable d'état, nous pouvons calculer sa variation le long d'un chemin réversible menant du même état initial au même état final :

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{T_f^{\text{irr}}} \frac{\delta Q_1}{T} = \int_{T_1}^{T_f^{\text{irr}}} \frac{C_V^1}{T} dT = C_V^1 \ln \left(\frac{T_f^{\text{irr}}}{T_1} \right), \quad (3.41)$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{T_f^{\text{irr}}} \frac{\delta Q_2}{T} = \int_{T_2}^{T_f^{\text{irr}}} \frac{C_V^2}{T} dT = C_V^2 \ln \left(\frac{T_f^{\text{irr}}}{T_2} \right). \quad (3.42)$$

En utilisant l'inégalité

$$\ln y > 1 - \frac{1}{y} \quad (3.43)$$

quel que soit $\gamma \neq 1$, nous avons

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 > C_V^1 \left(1 - \frac{T_1}{T_f^{\text{irr}}} \right) + C_V^2 \left(1 - \frac{T_2}{T_f^{\text{irr}}} \right). \quad (3.44)$$

Or le deuxième membre de cette inégalité est égal à $(Q_1 + Q_2)/T_f^{\text{irr}} = 0$. Par conséquent, nous avons bien $\Delta S_1 + \Delta S_2 > 0$.

Si maintenant, le transfert de chaleur entre les deux sources s'effectue de manière réversible, l'entropie totale ne varie pas $\Delta S_1 + \Delta S_2 = 0$ puisque la machine et les sources forment un système *thermiquement* isolé (mais ce système n'est pas isolé car il doit échanger un travail $W \neq 0$ avec le milieu extérieur afin d'assurer la réversibilité mécanique). La température finale T_f^{rev} doit alors répondre à l'équation :

$$C_V^1 \ln \left(\frac{T_f^{\text{rev}}}{T_1} \right) = -C_V^2 \ln \left(\frac{T_f^{\text{rev}}}{T_2} \right), \quad (3.45)$$

dont la solution est donnée par

$$T_f^{\text{rev}} = T_1^{C_V^1/(C_V^1+C_V^2)} T_2^{C_V^2/(C_V^1+C_V^2)}. \quad (3.46)$$

Nous pouvons nous convaincre que $T_f^{\text{rev}} < T_f^{\text{irr}}$. En effet, lors de transformations réversibles, une partie de la chaleur de la source chaude est cédée à l'environnement sous forme de travail afin d'assurer la réversibilité mécanique ($P = P_{\text{ext}}$).

Chapitre 4

Théorie cinétique des gaz

4.1 Interprétation microscopique de la pression et de la température

La thermodynamique permet d'établir de nombreuses propriétés des systèmes macroscopiques et des transformations qu'ils subissent sans devoir connaître avec précision la nature microscopique de ces systèmes. En fait, cette nature microscopique n'apparaît dans le formalisme de la thermodynamique qu'à travers les équations d'état. Le lien entre les propriétés microscopiques et macroscopiques de la matière est l'objet de la mécanique statistique, dont le formalisme dépasse le cadre de ce cours. Nous nous contenterons ici d'éclaircir les notions de température et de pression d'un gaz parfait en nous appuyant sur l'équation d'état empirique $PV = Nk_B T$.

Considérons donc un gaz formé de N molécules identiques de masse m . L'énergie totale de ce système peut alors s'écrire comme la somme d'une énergie macroscopique et d'une énergie microscopique propre au système et que nous avons appelée l'énergie interne U dans les chapitres précédents. L'énergie macroscopique est elle-même la somme de l'énergie cinétique associée au mouvement d'ensemble du système, et de l'énergie potentielle associée aux forces extérieures conservatives (comme la force de pesanteur). L'énergie interne se décompose en plusieurs termes :

$$U = \mathcal{E}_{\text{cin}}^{\text{micro}} + \mathcal{E}_{\text{struc}}^{\text{micro}} + \mathcal{E}_{\text{int}}^{\text{micro}}, \quad (4.1)$$

où $\mathcal{E}_{\text{cin}}^{\text{micro}}$ est l'énergie cinétique des molécules individuelles dans le référentiel du centre de masse, $\mathcal{E}_{\text{struc}}^{\text{micro}}$ l'énergie liée à la structure interne des molécules¹ et $\mathcal{E}_{\text{int}}^{\text{micro}}$ l'énergie liée aux forces d'interactions entre les molécules. Dans ce chapitre, nous considérerons que le système est globalement au repos et que les molécules ne subissent pas l'effet d'une force extérieure. Par conséquent, l'énergie totale sera simplement donnée par l'énergie interne. Enfin, nous nous limiterons ici à l'étude de gaz constitués de molécules mono-atomiques sans degré de liberté interne, de telle sorte que $\mathcal{E}_{\text{struc}}^{\text{micro}} = 0$. L'énergie interne sera donc donnée par $U = \mathcal{E}_{\text{cin}}^{\text{micro}} + \mathcal{E}_{\text{int}}^{\text{micro}}$. Il serait tentant de négliger également les interactions entre les molécules. Cependant, ces interactions sont essentielles pour maintenir le gaz dans un état proche de l'équilibre. Nous ferons seulement l'hypothèse que $\mathcal{E}_{\text{int}}^{\text{micro}} \ll \mathcal{E}_{\text{cin}}^{\text{micro}}$.

L'ensemble des positions et des vitesses des molécules caractérise l'état microscopique du système. Le nombre de molécules dans un volume macroscopique de gaz est évidemment énorme. Il est lié au nombre d'Avogadro qui représente le nombre de molécules dans une mole de gaz. Pour rappel, dans les conditions standards (à pression atmosphérique et à une température de 0°C) une mole de gaz parfait occupe 22,4 litres. Il est donc impensable de décrire les trajectoires de toutes ces molécules individuellement. Il est alors plus simple de se tourner vers une description statistique de ces molécules. Nous ferons l'hypothèse suivante.

1. Cette énergie peut correspondre, par exemple, à l'énergie de vibration ou de rotation des molécules individuelles.

Hypothèse d'ergodicité : la moyenne dans le temps d'une grandeur physique est équivalente à sa moyenne sur tous les états microscopiques (positions et vitesses des molécules) compatibles avec les contraintes macroscopiques imposées au système (les molécules peuvent par exemple être confinées dans une enceinte de volume V).

Cela suppose qu'au bout d'un temps suffisamment long, les molécules seront passées par toutes les positions possibles dans l'enceinte contenant le gaz et avec toutes les vitesses possibles.

Considérons que le gaz se trouve dans un état d'équilibre thermodynamique. Nous admettons que le nombre moyen de molécules ayant une vitesse dont les composantes sont comprises respectivement dans les intervalles $[v_x, v_x + dv_x]$, $[v_y, v_y + dv_y]$ et $[v_z, v_z + dv_z]$ est donné par $f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z$. La fonction $f(v_x, v_y, v_z)$ est appelée la *densité de probabilité des vitesses* ou plus simplement la *distribution des vitesses*. Il faut bien sûr que la somme de ces nombres moyens sur toutes les possibilités de choix d'intervalles donne le nombre total de molécules. Cela implique la normalisation suivante :

$$N = \int f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z \equiv \int f(\vec{v})d^3v. \quad (4.2)$$

La distribution de vitesses pourrait aussi dépendre de la position dans le système. Nous ferons l'hypothèse simplificatrice que le système est homogène et nous négligerons donc cette dépendance. Notons que cette distribution est indépendante du temps par notre hypothèse de l'équilibre thermodynamique. En tenant compte des suppositions faites précédemment, l'énergie interne du gaz parfait est donnée par la moyenne des énergies cinétiques des molécules :

$$U \simeq \mathcal{E}_{\text{cin}}^{\text{micro}} = \frac{m}{2} \int (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = \frac{m}{2} \int \vec{v}^2 f(\vec{v})d^3v. \quad (4.3)$$

Nous voyons donc clairement que la connaissance de $f(\vec{v})$ permet de déterminer plusieurs grandeurs macroscopiques (N et U) qui apparaissent dans le formalisme de la thermodynamique. Nous pouvons aussi relier la pression à cette densité de probabilité. En effet, la pression sur une surface en contact avec la frontière d'un gaz parfait doit provenir de la force \mathcal{F} exercée par les molécules qui heurtent cette paroi. Supposons que cette surface ait une aire Σ et soit placée dans le plan (y, z) . La variation d'impulsion d'une molécule heurtant la surface est alors simplement donnée par $-2mv_x$, en admettant que les molécules rebondissent parfaitement sur la paroi. En vertu de la loi d'action et de réaction, cette variation d'impulsion se traduit par une force agissant sur la paroi.

Au cours d'un intervalle de temps dt , les molécules ayant une vitesse selon x comprise entre v_x et $v_x + dv_x$ atteindront la paroi si elles se trouvent à une distance plus petite que $v_x dt$ (voir figure 4.1). De plus, seules les molécules se dirigeant vers la paroi la heurteront (nous supposons qu'il s'agit des molécules ayant une composante de la vitesse v_x positive). Le nombre de ces molécules, en tenant compte de leur répartition homogène dans le volume V , sera donné par :

$$dN_x = \frac{\Sigma v_x dt}{V} f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z. \quad (4.4)$$

En sommant sur toutes les vitesses $v_x > 0$, la variation d'impulsion en un intervalle de temps dt sera donc donnée par :

$$dp_x = -\frac{2m\Sigma dt}{V} \int_{v_x > 0} v_x^2 f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z. \quad (4.5)$$

Nous supposons de plus que le milieu est isotrope. Dans ce cas, la moyenne de v_x^2 pour les v_x positifs doit être la même que pour les v_x négatifs. Nous pouvons donc retirer la contrainte $v_x > 0$ et diviser par deux. De plus, la moyenne de v_x^2 doit être la même que la moyenne de v_y^2 et de v_z^2 . Par conséquent, nous pouvons remplacer v_x^2 par v^2 et diviser par 3. Finalement, nous trouvons :

$$dp_x = -\frac{m\Sigma dt}{3V} \int v^2 f(\vec{v})d^3v. \quad (4.6)$$

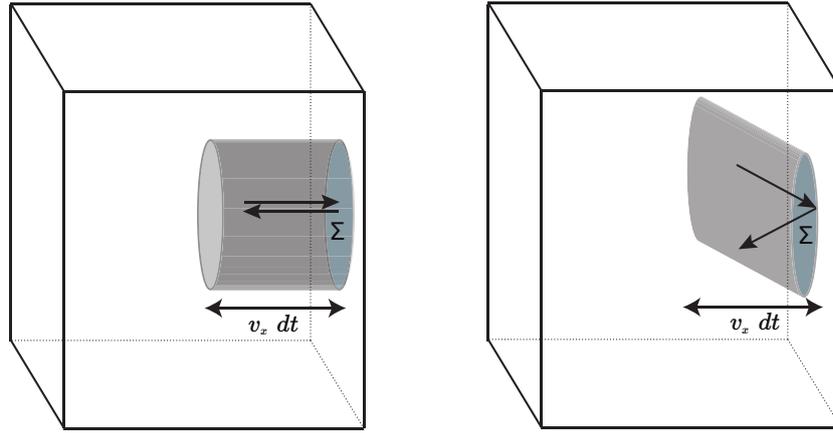


FIGURE 4.1 – Origine moléculaire de la pression d'un gaz. A gauche : au cours d'un intervalle de temps dt , toutes les molécules se dirigeant vers la surface Σ avec une vitesse de l'ordre de v_x et $v_y = v_z = 0$ heurteront cette surface si elles se trouvent dans le cylindre droit de base Σ et de hauteur $v_x dt$. A droite : si les molécules ont une vitesse v_y ou v_z différente de zéro, le volume n'est pas changé, même si la région du système d'où proviendront les molécules qui heurteront la paroi est modifiée.

Comme $\mathcal{F}_x = -dp_x/dt$ est la force qui s'exerce sur la paroi² et que la pression P n'est rien d'autre que \mathcal{F}_x/Σ , nous obtenons finalement :

$$P = \frac{m}{3V} \int v^2 f(\vec{v}) d^3v = \frac{2U}{3V}. \quad (4.7)$$

Ce résultat n'est bien sûr plus valable si les molécules possèdent des degrés de liberté internes et donc une énergie interne $\mathcal{E}_{\text{struc}}^{\text{micro}}$. Par contre, la relation $PV = (2/3)\mathcal{E}_{\text{cin}}^{\text{micro}}$ entre la pression P et l'énergie cinétique $\mathcal{E}_{\text{cin}}^{\text{micro}}$ des molécules sera toujours valable dans la limite où les interactions inter-moléculaires sont négligeables. En comparant l'équation (4.7) avec l'équation d'état empirique des gaz parfaits $PV = Nk_B T$, nous en déduisons que

$$U = \frac{3}{2} N k_B T. \quad (4.8)$$

Ce lien entre la température thermodynamique d'un gaz et l'énergie cinétique moyenne de ses molécules est parfaitement compatible avec l'idée qu'il existe un zéro absolu de la température puisque l'énergie cinétique des molécules ne peut être négative.

4.2 Distribution de Maxwell-Boltzmann

Il est possible de caractériser presque complètement la distribution de vitesse $f(\vec{v})$, en faisant deux hypothèses très simples. Nous supposons d'abord, comme dans le calcul précédent de la pression, que le système est homogène et isotrope. Dans ce cas, la densité de probabilité de vitesse ne peut pas dépendre des trois composantes indépendamment, mais ne doit dépendre que de la norme $v = |\vec{v}|$. Nous supposons donc que $f(\vec{v}) = f(v)$.

Nous supposons également que les trois composantes de la vitesse sont indépendantes. En effet, le mouvement d'une molécule peut être projeté sur chacun des axes et est totalement indépendant des autres composantes dans la limite où les interactions influencent très peu le mouvement. Dans ces conditions, la probabilité peut se décomposer sous la forme

$$f(v) dv_x dv_y dv_z = g_x(v_x) dv_x g_y(v_y) dv_y g_z(v_z) dv_z, \quad (4.9)$$

2. Remarquons que dp_x/dt représente la force exercée par la paroi sur les particules. Par conséquent, la force exercée par les particules sur la paroi est $-dp_x/dt$ en vertu du principe de l'action et de la réaction.

et l'hypothèse d'isotropie peut être invoquée à nouveau pour déduire que les fonctions g_x , g_y et g_z sont toutes égales et seront notées simplement g . Nous avons donc $f(v) = g(v_x)g(v_y)g(v_z)$.

Dérivons cette égalité par rapport à v_z en notant que $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$:

$$\frac{\partial f(v)}{\partial v_z} = \frac{df(v)}{dv} \frac{\partial v}{\partial v_z} = \frac{df(v)}{dv} \frac{v_z}{v}, \quad (4.10)$$

$$\frac{\partial g(v_x)g(v_y)g(v_z)}{\partial v_z} = g(v_x)g(v_y) \frac{dg(v_z)}{dv_z} = f(v) \frac{1}{g(v_z)} \frac{dg(v_z)}{dv_z}. \quad (4.11)$$

Ces deux quantités devant être égales, nous en déduisons que :

$$\frac{df(v)}{dv} \frac{1}{vf(v)} = \frac{1}{v_z g(v_z)} \frac{dg(v_z)}{dv_z}. \quad (4.12)$$

Les membres de gauche et de droite de cette égalité sont deux fonctions de variables différentes, respectivement v et v_z . Pour que ces deux fonctions soient égales, indépendamment des valeurs de v et v_z , elles doivent obligatoirement être des constantes. Donc

$$\frac{1}{v_z g(v_z)} \frac{dg(v_z)}{dv_z} = -2\alpha, \quad (4.13)$$

où α est une constante. Cette équation se ramène à

$$\frac{d \ln(g(v_z))}{dv_z} = -2\alpha v_z, \quad (4.14)$$

ou encore $g(v_z) = g_0 \exp(-\alpha v_z^2)$ où g_0 est une constante d'intégration. Pour avoir une distribution de probabilité normalisable, il faudra obligatoirement que le paramètre α soit positif. Les paramètres g_0 et α peuvent être déterminés en utilisant les relations (4.2) et (4.3) :

$$N = \int f(v) dv_x dv_y dv_z = g_0^3 \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2}, \quad (4.15)$$

$$\mathcal{E}_{\text{cin}}^{\text{micro}} = \frac{m}{2} \int v^2 f(v) dv_x dv_y dv_z = \frac{3m g_0^3}{4\alpha} \left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{3/2} = N \frac{3m}{4\alpha}. \quad (4.16)$$

Supposons maintenant que l'énergie d'un gaz parfait monoatomique soit donnée par $U = 3k_B N T/2$, alors $\alpha = m/(2k_B T)$ d'où :

$$f(v) = N \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right). \quad (4.17)$$

Cette distribution, dite de Maxwell-Boltzmann, donne la probabilité d'observer une molécule avec une vitesse comprise entre v et $v + dv$ en fonction de la température T .

4.3 Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen l , comme son nom l'indique, donne une estimation moyenne de la distance que parcourt une molécule avant d'entrer en collision avec une autre molécule du gaz. Pour évaluer cette distance, il faut bien sûr se donner un modèle de molécule. Si, par exemple, les molécules sont des points matériels, la probabilité qu'elles subissent des collisions sera nulle et ce libre parcours moyen sera donc infiniment grand. Nous adopterons ici un modèle légèrement plus sophistiqué : le gaz de sphères dures. Ainsi, toutes les molécules seront supposées être des sphères de diamètre d qui ne peuvent s'interpénétrer.

Le libre parcours moyen est défini par la vitesse moyenne \bar{v} des molécules divisée par la fréquence ν de collision. Bien sûr, la vitesse moyenne doit être comprise comme la moyenne de la norme de la vitesse :

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int f(v) v d^3v. \quad (4.18)$$

Comme le montre la figure 4.2, durant un intervalle de temps dt , une molécule ayant une vitesse \vec{v}_1 entrera en collision avec toutes les molécules ayant une vitesse \vec{v}_2 se trouvant dans un cylindre de base $\sigma = \pi d^2$ et de longueur $|\vec{v}_1 - \vec{v}_2| dt$. Le nombre de molécules dans ce cylindre est simplement donné par :

$$dN_{1,2} = \frac{N}{V} \sigma |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| dt. \quad (4.19)$$

Le nombre moyen de collisions que subit une molécule dans un intervalle de temps dt est donc

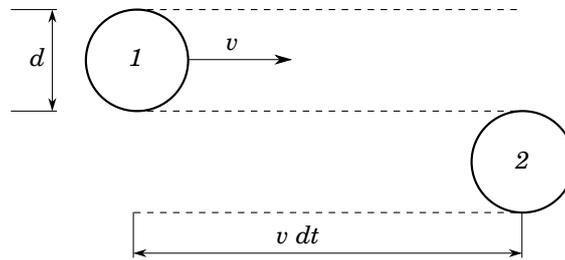


FIGURE 4.2 – Dans le référentiel de la molécule 2, la molécule 1 se déplace avec une vitesse $\vec{v} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2$. Les deux molécules se heurteront dans l'intervalle de temps dt si la molécule 1 se trouve dans le cylindre de rayon d et de hauteur $v dt$.

la moyenne de cette quantité sur toutes les valeurs possibles de \vec{v}_1 et \vec{v}_2 . Dans un gaz parfait, il est légitime de supposer que les vitesses de deux molécules différentes sont des variables indépendantes. La moyenne de $dN_{1,2}$ peut donc être évaluée comme suit :

$$dN_c = \overline{dN}_{1,2} = \frac{N}{V} \sigma dt \frac{1}{N^2} \int |\vec{v}_1 - \vec{v}_2| f(v_1) f(v_2) d^3v_1 d^3v_2. \quad (4.20)$$

En effet, pour des variables A et B indépendantes, la probabilité conjointe $\mathcal{P}(A, B)$ est simplement donnée par le produit des probabilités $\mathcal{P}(A) \mathcal{P}(B)$. Le changement de variables $\vec{v}_1 = (\vec{v}_a + \vec{v}_b)/\sqrt{2}$ et $\vec{v}_2 = (\vec{v}_a - \vec{v}_b)/\sqrt{2}$ a un jacobien égal à 1. De plus, compte tenu de la structure de $f(v)$, il est facile de montrer que $f(v_1) f(v_2) = f(v_a) f(v_b)$. En utilisant ces propriétés, le nombre moyen de collisions dN_c se réduit à :

$$\begin{aligned} dN_c &= \frac{N}{V} \sqrt{2} \sigma dt \frac{1}{N^2} \int v_b f(v_a) f(v_b) d^3v_a d^3v_b \\ &= \frac{N}{V} \sqrt{2} \sigma dt \left(\frac{1}{N} \int v_b f(v_b) d^3v_b \right) \left(\frac{1}{N} \int f(v_a) d^3v_a \right) \\ &= \frac{N}{V} \sqrt{2} \sigma dt \bar{v}, \end{aligned} \quad (4.21)$$

où la première parenthèse donne la vitesse moyenne \bar{v} et la deuxième parenthèse vaut 1 par la normalisation de la distribution de vitesse. La fréquence de collision ν ($1/\nu$ représente la durée entre deux collisions successives) est alors donnée par :

$$\nu = \frac{dN_c}{dt} = \sqrt{2} n \sigma \bar{v}, \quad (4.22)$$

où $n = N/V$ est la concentration moléculaire. Le libre parcours moyen est donc finalement donné par :

$$l = \frac{\bar{v}}{\nu} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma}. \quad (4.23)$$

Cette grandeur est indépendante de la vitesse moyenne \bar{v} et par conséquent est indépendante de la température. Cette longueur doit être comparée aux différentes longueurs caractéristiques dans un gaz parfait. Ainsi, la taille L d'un système peut varier considérablement en fonction de l'expérience considérée. Elle sera typiquement de quelques millimètres en laboratoire à quelques kilomètres dans l'atmosphère, voire encore plus grande dans les systèmes astrophysiques. La taille d des molécules est de l'ordre de l'Ångström³ ($1\text{Å} = 10^{-10}m$). Ainsi, une molécule diatomique d'hydrogène a une taille de $0,74\text{Å}$, alors qu'une molécule d'azote a une taille de $3,75\text{Å}$. Notons enfin que la distance moyenne entre les molécules dans un gaz est donnée par

$$l_n = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} = n^{-1/3}, \quad (4.24)$$

et vaut dans les conditions normales (1 mole dans 22,4 litres), 33Å . Le libre parcours moyen pour l'azote peut être calculé explicitement et vaut de l'ordre de 600Å . Nous avons ainsi la hiérarchie d'échelles suivante :

$$d \ll l_n \ll l \ll L. \quad (4.25)$$

Dans les conditions normales, une molécule d'azote dans l'air subit en moyenne de l'ordre de 10^{10} collisions par seconde. Ainsi, même si l'approximation des gaz parfaits $\mathcal{E}_{\text{int}}^{\text{micro}} \ll \mathcal{E}_{\text{cin}}^{\text{micro}}$ est excellente pour décrire l'air, l'effet des collisions sur la dynamique du gaz est loin d'être totalement négligeable.

4.4 Effusion d'un gaz et équilibre

La connaissance de la distribution de vitesse (4.17) permet également d'estimer le nombre de molécules qui s'échappent par un trou d'une enceinte de volume V contenant un gaz parfait. On parle alors de fuite ou d'effusion. Considérons de nouveau que ce trou a une surface Σ . En utilisant le même raisonnement que celui qui mène aux formules (4.4-4.5), le nombre de molécules $dN(dt)$ passant par ce trou pendant un intervalle de temps dt vaut :

$$\begin{aligned} dN(dt) &= -\frac{\Sigma dt}{V} \int_{v_x > 0} v_x f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z, \\ &= -\frac{N \Sigma dt}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{1/2} \int_0^{+\infty} v_x \exp\left(-\frac{m v_x^2}{2k_B T}\right) dv_x, \\ &= -\frac{N \Sigma dt}{V} \left(\frac{k_B T}{2m\pi}\right)^{1/2}. \end{aligned} \quad (4.26)$$

L'équation d'évolution du nombre de molécules dans le système est donc donnée par :

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{N}{\tau}, \quad (4.27)$$

et sa solution est simplement $N = N_0 \exp(-t/\tau)$ où le temps caractéristique de la fuite est défini par :

$$\tau^{-1} = \frac{\Sigma}{V} \left(\frac{k_B T}{2m\pi}\right)^{1/2}. \quad (4.28)$$

3. Anders Jonas Ångström (1814-1874), physicien suédois. Il fait ses études à l'université d'Uppsala où il devient professeur. Il travaille également dans les observatoires de Uppsala et de Stockholm. Il est considéré comme un des fondateurs de la spectroscopie mais s'intéresse également au magnétisme terrestre, à l'astronomie, et à la conduction de la chaleur.

Sans surprise, ce temps diminue avec la surface du trou. Ainsi, pour un litre d'air dans des conditions standards, ce temps caractéristique sera de l'ordre de 10 s si le trou a une surface de 1 mm^2 mais de 10^7 s si le trou a une surface de $1 \mu\text{m}^2$.

Loi de Graham⁴ : le temps de fuite est proportionnel à la racine carrée de la masse des molécules.

Même si cette dépendance est relativement faible, elle peut-être mise à profit pour séparer des molécules de masse différente dans un gaz. Dans de nombreux cas, cette séparation peut-être obtenue plus simplement en utilisant les propriétés chimiques des molécules. Cependant, dans le cas d'isotopes, les propriétés chimiques sont en général identiques ou au moins extrêmement semblables. Cette technique peut alors s'avérer utile. Néanmoins, la différence de masse entre deux isotopes est tellement faible qu'il faut en général appliquer ce procédé plusieurs fois pour obtenir un enrichissement isotopique important.

Il est à noter que si deux enceintes sont préparées à une même température et contiennent le même gaz, mais à des pressions différentes, nous pouvons déduire de ces relations, une équation d'évolution pour la différence de pression (voir figure 4.3). En effet, le nombre de molécules dans

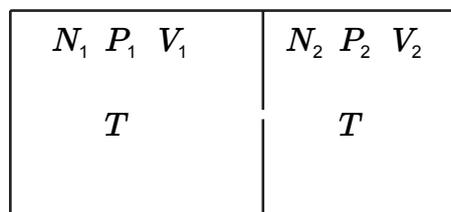


FIGURE 4.3 – Si les pressions dans les deux enceintes ne sont pas initialement égales, elles tendront à s'égaliser par effusion réciproque de manière à atteindre un état d'équilibre thermodynamique.

la première enceinte va diminuer par effusion du gaz de la première vers la seconde enceinte. Par contre, il va augmenter du fait de l'effusion du gaz de la seconde enceinte vers la première. Ce phénomène est décrit par les équations couplées suivantes :

$$\frac{dN_1}{dt} = -\frac{N_1}{\tau_1} + \frac{N_2}{\tau_2}, \quad (4.29)$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2}{\tau_2} + \frac{N_1}{\tau_1}. \quad (4.30)$$

Notons bien évidemment que ces équations conservent le nombre total de molécules ($N_1 + N_2$). De plus, si les gaz sont identiques et à même température, les temps caractéristiques ne diffèrent qu'à cause des différences de volume. Nous pouvons en effet écrire $\tau_1 = V_1/\aleph$ et $\tau_2 = V_2/\aleph$ où $\aleph = \Sigma (k_B T / (2m\pi))^{1/2}$. En divisant la première de ces équations par $V_1/(k_B T)$ et la deuxième par $V_2/(k_B T)$ et en les soustrayant, il vient :

$$\frac{d(P_1 - P_2)}{dt} = -\aleph \left(\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2} \right) (P_1 - P_2) = -\aleph \frac{V_1 + V_2}{V_1 V_2} (P_1 - P_2). \quad (4.31)$$

La solution est donc, de nouveau, une exponentielle décroissante avec un temps caractéristique donné par $\tilde{\tau} = V_1 V_2 / (\aleph (V_1 + V_2))$. Autrement dit, l'équilibre mécanique ($P_1 = P_2$) sera atteint au bout d'un temps de l'ordre de $\tilde{\tau}$.

4.5 Détente adiabatique réversible

Considérons un gaz parfait contenu dans un cylindre de volume V et de longueur L dont les parois sont parfaitement calorifugées. Le volume du cylindre peut être modifié à l'aide d'un

4. Thomas Graham (1805-1869) chimiste écossais. Diplômé de Glasgow, il enseigne dans de nombreuses universités anglaises, y compris à Londres. Il étudie la diffusion dans les gaz et la dialyse, technique de purification de solutions, encore utilisée dans de nombreuses applications médicales.

piston. Eloignons très lentement le piston avec une vitesse \vec{v}_0 de sorte que le gaz se détende de manière réversible. Cette transformation est adiabatique puisque le cylindre est thermiquement isolé. Comme l'illustre la figure 4.4, la longueur L du cylindre augmente comme $L(t) = L_0 + v_0 t$, L_0 étant la longueur du cylindre à l'instant $t = 0$. Chaque molécule qui heurte la paroi du piston

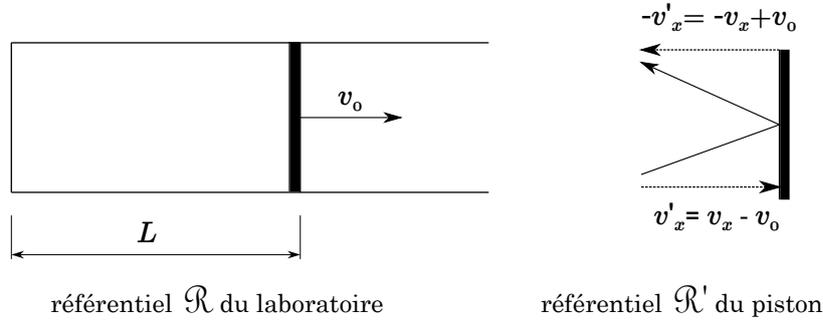


FIGURE 4.4 – Détente adiabatique réversible d'un gaz parfait.

en mouvement a une vitesse selon l'axe x du piston $v_x > 0$ avant le choc et $2v_0 - v_x$ après le choc. En effet dans le référentiel \mathcal{R}' du piston la molécule arrive avec une vitesse relative $v'_x = v_x - v_0$ et repart avec une vitesse relative $-v'_x = -v_x + v_0$, c'est-à-dire avec une vitesse $2v_0 - v_x$ dans le référentiel \mathcal{R} du laboratoire. La variation de l'énergie cinétique vaut $-2mv_x v_0$ en négligeant le terme $(v_0)^2$ puisque le piston est supposé se mouvoir très lentement.

En suivant de nouveau le même raisonnement que celui qui mène aux formules (4.4-4.5), la variation totale de l'énergie (cinétique) dans le système au bout d'un intervalle de temps dt est donnée par :

$$dU = -\frac{2m v_0 \Sigma dt}{V} \int_{v_x > 0} v_x^2 f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z, \quad (4.32)$$

$$= -\frac{v_0 m \Sigma dt}{3V} \int v^2 f(\vec{v}) d^3 v, \quad (4.33)$$

$$= -P dV, \quad (4.34)$$

où la variation de volume dV est donnée par $\Sigma v_0 dt$, Σ étant l'aire de la section du piston. Nous retrouvons donc bien, par une approche microscopique, l'expression du travail mécanique d'un gaz lors d'une variation réversible de son volume (puisque la transformation est adiabatique et réversible $\delta Q = 0$, et comme le nombre de molécules ne change pas $\delta C = 0$ donc $dU = \delta W = -P dV$ d'après le premier principe⁵). Notons que dans ce calcul, la borne inférieure de l'intégrale devrait être en toute rigueur $v_x > v_0$. En effet, les particules approchant la paroi avec une vitesse inférieure à v_0 ne l'atteindront jamais! Cependant, cette correction est d'ordre supérieur en v_0 et nous pouvons donc la négliger.

4.6 Gaz réel - équation d'état de van der Waals

Dans l'évaluation de la pression proposée dans la section 4.1, nous avons considéré le nombre de molécules qui viennent frapper une paroi pendant un intervalle de temps très court. Nous pouvons toujours considérer que les molécules sont suffisamment petites ou que l'intervalle de temps est suffisamment court pour que les collisions entre les molécules soient

5. Remarquons que lors d'un allongement quasistatique irréversible de la longueur du cylindre, nous pourrions montrer par un raisonnement similaire que $dU = -P_{\text{ext}} dV$.

négligeables. Dans le modèle des sphères dures, les molécules ne subiraient en fait jamais de collision entre elles dans la limite où le diamètre d tendrait vers zéro. Nous pourrions alors représenter leurs trajectoires comme des successions de mouvements rectilignes uniformes entre deux rebonds sur les parois (figure 4.5). Considérons, comme dans cette figure, une

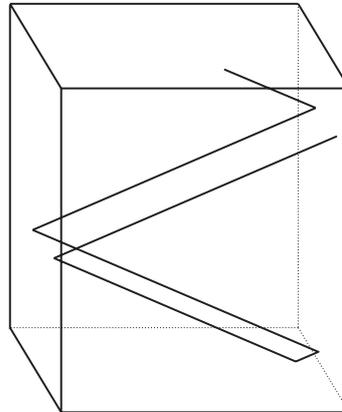


FIGURE 4.5 – Trajectoire d'une molécule ne subissant aucune collision.

enceinte cubique de côté L . Dans ce cas, une molécule de vitesse v_x rebondit sur une des parois perpendiculaires à la direction x tous les intervalles de temps $2L/v_x$. Le nombre de rebonds dans l'intervalle de temps dt , est alors donné par $dN_r = dt v_x / (2L)$. La quantité de mouvement transmise à cette paroi en un intervalle de temps dt , est donc $dN_r 2m v_x$. En pondérant cette quantité de mouvement par le nombre de molécules ayant une vitesse comprise dans les intervalles $[v_x, v_x + dv_x]$, $[v_y, v_y + dv_y]$ et $[v_z, v_z + dv_z]$ et en moyennant sur les vitesses, nous obtenons le transfert total d'impulsion sur la paroi pendant le temps dt :

$$dp_x = \frac{dt m}{L} \int v_x^2 f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z. \quad (4.35)$$

En invoquant de nouveau l'isotropie et en divisant par le temps dt pour avoir la force moyenne et par L^2 pour avoir la pression, nous retrouvons bien l'expression obtenue dans la section 4.1.

Ce calcul n'est en fait pas très différent mais il montre que la pression d'un gaz parfait peut être facilement obtenue en supposant que les molécules ne subissent aucune interaction mutuelle. La question à laquelle nous aimerions répondre est : quel pourrait être l'effet d'interactions entre les molécules ? Il est cependant très difficile de répondre à cette question de manière précise et systématique. Dans un gaz réel, les molécules approchant la paroi avec une vitesse v_x pouvaient parfaitement avoir eu une vitesse différente lorsqu'elles étaient éloignées de la paroi. De même, la distance parcourue par une molécule entre deux rebonds sur une même paroi peut être différente de $2L$ à cause des interactions avec d'autres molécules. Enfin, les molécules du gaz peuvent également interagir avec les molécules de la paroi. Le rebond sur la paroi n'est d'ailleurs que l'expression d'une interaction de type sphères dures entre les molécules du gaz et celles de la paroi. Nous pourrions donc aussi imaginer que ces parois influencent les molécules du gaz à plus longue portée. Tous ces effets sont difficiles à analyser mathématiquement. L'étude expérimentale d'un grand nombre de gaz montre que les interactions entre molécules au sein du gaz sont très répulsives à très courte portée et faiblement attractives à longue portée. Analysons comment ces effets peuvent être inclus dans l'équation d'état.

L'équation d'état des gaz parfaits implique que le volume $V = Nk_B T/P$ tend vers zéro lorsque la pression est infiniment grande. Or en réalité, les molécules ne sont pas des particules ponctuelles mais peuvent être assimilées à des sphères dures de volume propre impénétrable

(aussi appelé covolume) $b > 0$ en raison des interactions répulsives à courte portée⁶. La proposition de van der Waals⁷ pour tenir compte de cet effet fut de modifier l'équation d'état des gaz parfaits en remplaçant le volume V par $V - bN$. Ainsi, un gaz réel ne peut être comprimé dans un volume plus petit que le volume de ses molécules, aussi grande que soit la pression : $V \rightarrow bN$ lorsque $P \rightarrow +\infty$. Autrement dit, ces interactions répulsives augmentent la pression du gaz. D'un autre côté, les interactions à longue portée attirent les molécules entre elles réduisant ainsi la pression du gaz. Les molécules interagissent principalement par paires. Comme le nombre de paires est donné par $N(N-1)/2 \propto N^2$ lorsque $N \gg 1$, van der Waals proposa de remplacer la pression P du gaz parfait par $P - aN^2/V^2$ où a est une constante positive. Le facteur $1/V^2$ est introduit de manière à assurer le caractère intensif de la pression. En combinant les effets des interactions à courte et longue portées, l'équation d'état de van der Waals s'écrit :

$$P = \frac{N k_B T}{V - bN} - a \frac{N^2}{V^2}. \quad (4.36)$$

où les deux paramètres a et b sont supposés positifs et indépendants de la température, du nombre de molécules et du volume. Par contre, ils pourront dépendre de la substance considérée.

Notons que l'énergie interne d'un gaz de van der Waals doit inévitablement aussi être affectée par les interactions entre les molécules. En effet, la différentielle de l'entropie est donnée par

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN. \quad (4.37)$$

Cela implique que

$$\left(\frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial V} \right)_{U,N} = \left(\frac{\partial \frac{P}{T}}{\partial U} \right)_{V,N} = -\frac{aN^2}{V^2} \left(\frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial U} \right)_{V,N}. \quad (4.38)$$

Ce qui peut se réécrire sous la forme :

$$\left(\frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial U} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial \frac{aN^2}{V}} \right)_{U,N}. \quad (4.39)$$

Il faut donc que T^{-1} soit une fonction de $U + aN^2/V$. La correction la plus simple à l'équation d'état des gaz parfaits monoatomiques est alors :

$$U = \frac{3N k_B T}{2} - \frac{aN^2}{V}. \quad (4.40)$$

Pour des gaz parfaits polyatomiques, l'énergie interne prend toujours la forme $U = C_V T$. L'équation d'état de van der Waals devra alors être modifiée comme suit :

$$U = C_V T - \frac{aN^2}{V}. \quad (4.41)$$

4.7 Théorème de l'équipartition de l'énergie

La distribution de Maxwell-Boltzmann d'un gaz parfait monoatomique peut s'exprimer sous la forme

$$f(\vec{v}) = N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp(-\beta \mathcal{E}(\vec{v})), \quad (4.42)$$

6. Pour des sphères de diamètre d , le covolume est donné par $b = \frac{2}{3}\pi d^3$.

7. Johannes Diderik Van der Waals (1837-1923) physicien hollandais. Il étudia à Leyden puis enseigna à l'université d'Amsterdam. Il reçoit, en 1910, le prix Nobel de physique pour ses recherches sur la nature des forces inter-moléculaires.

où

$$\mathcal{E}(\vec{v}) = \frac{mv^2}{2} \quad (4.43)$$

est l'énergie cinétique d'une molécule animée d'une vitesse \vec{v} et $\beta = 1/(k_B T)$. Considérons maintenant un gaz parfait diatomique. Contrairement à une molécule monoatomique, une molécule diatomique possède des degrés de liberté internes : la distance entre ses deux atomes et leur direction peuvent varier au cours du temps. Nous assimilerons les interactions entre les deux atomes de la molécule à un ressort de constante de raideur k . L'énergie de la molécule sera donnée par la somme d'une énergie cinétique, d'une énergie de vibration et d'une énergie de rotation :

$$\mathcal{E}(\vec{v}; x_{\text{vib}}, v_{\text{vib}}; \omega_{\text{rot}}^1, \omega_{\text{rot}}^2) = \frac{mv^2}{2} + \frac{kx_{\text{vib}}^2}{2} + \frac{mv_{\text{vib}}^2}{2} + \frac{I_1(\omega_{\text{rot}}^1)^2}{2} + \frac{I_2(\omega_{\text{rot}}^2)^2}{2}, \quad (4.44)$$

où x_{vib} est la variation de la distance entre les deux atomes par rapport à la distance d'équilibre, v_{vib} la vitesse associée, I_1 et I_2 les moments d'inertie associés aux mouvements de rotation de la molécule, enfin ω_{rot}^1 et ω_{rot}^2 sont les vitesses angulaires correspondantes. L'état de la molécule est spécifié par la donnée des coordonnées suivantes : $v_x, v_y, v_z, x_{\text{vib}}, v_{\text{vib}}, \omega_{\text{rot}}^1, \omega_{\text{rot}}^2$. Nous désignerons l'ensemble de ces coordonnées par un vecteur $\vec{\xi}$ avec pour composantes ξ_a , $a = 1..7$ ($\xi_1 = v_x$, $\xi_2 = v_y$ et ainsi de suite). En réalité, il faudrait encore ajouter à ces coordonnées la position \vec{r} de la molécule ainsi que les deux angles ϕ_{rot}^1 et ϕ_{rot}^2 précisant la direction de l'axe de la molécule. Cependant, en supposant que l'espace soit homogène (toutes les positions sont équivalentes) et isotrope (toutes les directions sont équivalentes), ces cinq coordonnées n'influencent pas l'énergie de la molécule et il n'est donc pas nécessaire de les considérer explicitement. Nous pouvons réécrire l'énergie (4.44) de la molécule sous la forme

$$\mathcal{E}(\vec{\xi}) = \sum_{a=1}^7 C_a \xi_a^2, \quad (4.45)$$

avec $C_a = m/2$ pour $a = 1..3$, $C_4 = k/2$ et ainsi de suite. Nous noterons $f(\vec{\xi})d\vec{\xi}$ le nombre moyen de molécules ayant des coordonnées comprises entre $\vec{\xi}$ et $\vec{\xi} + d\vec{\xi}$, c'est-à-dire $[v_x, v_x + dv_x] \times [v_y, v_y + dv_y] \times [v_z, v_z + dv_z] \times [x_{\text{vib}}, x_{\text{vib}} + dx_{\text{vib}}] \times [v_{\text{vib}}, v_{\text{vib}} + dv_{\text{vib}}] \times [\omega_{\text{rot}}^1, \omega_{\text{rot}}^1 + d\omega_{\text{rot}}^1] \times [\omega_{\text{rot}}^2, \omega_{\text{rot}}^2 + d\omega_{\text{rot}}^2]$. Par analogie avec la formule (4.42), nous admettrons que la distribution de probabilité est de la forme :

$$f(\vec{\xi}) = f_0 \exp(-\beta \mathcal{E}(\vec{\xi})), \quad (4.46)$$

où $\mathcal{E}(\vec{\xi})$ est définie par (4.45). De nouveau, nous devons imposer la normalisation :

$$\int d\vec{\xi} f(\vec{\xi}) = N. \quad (4.47)$$

Calculons maintenant l'énergie moyenne de l'ensemble des molécules dans un état d'équilibre thermodynamique. Nous devons donc évaluer $U = N\bar{\mathcal{E}}$, où $\bar{\mathcal{E}}$ est l'énergie moyenne d'une molécule

$$\bar{\mathcal{E}} = \frac{1}{N} \int d\vec{\xi} \mathcal{E}(\vec{\xi}) f(\vec{\xi}). \quad (4.48)$$

En substituant les équations (4.45) et (4.46) dans (4.48) nous obtenons :

$$\begin{aligned} N\bar{\mathcal{E}} &= f_0 \sum_{a=1}^7 C_a \int d\vec{\xi} \xi_a^2 \exp(-\beta\mathcal{E}(\vec{\xi})) \\ &= f_0 \sum_{a=1}^7 C_a \int d\vec{\xi} \xi_a^2 \exp\left(-\beta \sum_{b=1}^7 C_b \xi_b^2\right) \end{aligned} \quad (4.49)$$

$$= f_0 \sum_{a=1}^7 C_a \int d\vec{\xi} \xi_a^2 \prod_{b=1}^7 \exp(-\beta C_b \xi_b^2), \quad (4.50)$$

où nous avons utilisé le fait que $\mathcal{E}(\vec{\xi})$ est une somme de termes et que l'exponentielle d'une somme est le produit des exponentielles. En employant la même factorisation dans la formule (4.47), nous arrivons facilement à la formule

$$U = N \sum_{a=1}^7 \frac{\int d\xi_a C_a \xi_a^2 \exp(-\beta C_a \xi_a^2)}{\int d\xi_a \exp(-\beta C_a \xi_a^2)} = \frac{7Nk_B T}{2}. \quad (4.51)$$

Chaque coordonnée ξ_a contribue donc à un terme $Nk_B T/2$ dans l'énergie totale. Cette propriété remarquable est connue sous le nom de théorème de l'équipartition de l'énergie. Ce théorème ne s'applique qu'aux contributions quadratiques du type $C_a \xi_a^2$ dans l'énergie. En particulier, la contribution de l'énergie potentielle des molécules dans le champ de pesanteur varie linéairement avec la hauteur et par conséquent sa valeur moyenne ne sera donc pas donnée par $Nk_B T/2$. Connaissant (4.51), nous pouvons calculer la capacité calorifique des gaz diatomiques :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{7Nk_B}{2}. \quad (4.52)$$

Cette prédiction n'est cependant pas vérifiée expérimentalement. Par exemple, l'air, très majoritairement composé de molécules diatomiques d'oxygène et d'azote, présente une capacité calorifique $C_V = 5Nk_B/2$ à température et pression ordinaires.

Pour démontrer le théorème de l'équipartition de l'énergie, nous avons implicitement supposé que les coordonnées ξ_a pouvaient varier continûment en prenant toutes les valeurs possibles. Autrement dit nous avons traité les molécules du gaz avec les lois de Newton de la mécanique classique. Or il n'y a aucune raison pour que ces lois, qui ont été historiquement formulées pour décrire les mouvements des corps macroscopiques, restent valables à l'échelle microscopique. Il s'avère que la mécanique classique ne décrit pas correctement les propriétés des atomes et des molécules lorsque la température est suffisamment basse. La mécanique classique doit alors être remplacée par la mécanique quantique dont le formalisme dépasse largement le cadre de ce cours. Nous nous contenterons ici de mentionner que l'énergie quantique d'une molécule n'est plus une fonction continue des coordonnées ξ_a mais ne peut prendre que certaines valeurs spécifiques. Ces effets quantiques affectent principalement les mouvements de vibration et de rotation des molécules. La discrétisation de l'énergie ne devient apparente que lorsque la température est inférieure à $\sim \delta\mathcal{E}/k_B$ où $\delta\mathcal{E}$ est un espacement typique entre les niveaux d'énergies d'une molécule. Ce dernier n'est pas le même pour les énergies de vibration et de rotation. Ainsi, pour l'air à température ordinaire $T \lesssim \delta\mathcal{E}_{\text{vib}}/k_B$ si bien que les mouvements de vibration de la molécule ne contribuent pratiquement pas à l'énergie moyenne. Au contraire, les mouvements de rotation de la molécule peuvent être traités classiquement puisque $T > \delta\mathcal{E}_{\text{rot}}/k_B$. Par conséquent, d'après le théorème de l'équipartition de l'énergie, les deux termes de l'énergie de rotation contribuent pour $Nk_B T$ à l'énergie moyenne. Cet exemple montre que les lois qui gouvernent le monde des atomes et des molécules peuvent conduire à des effets observables à notre échelle. Nous étudierons un autre exemple au chapitre 7.

Chapitre 5

Systemes multi-phasiques et transitions de phases

5.1 Systemes multi-phasiques

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que des systèmes qui, lorsqu'ils sont à l'équilibre, sont homogènes. En particulier, l'expérience nous montre qu'un gaz injecté dans une enceinte évolue rapidement vers un état d'équilibre homogène : le gaz se répartit de manière à occuper uniformément tout le volume disponible. Il existe cependant des systèmes qui peuvent évoluer spontanément vers des états inhomogènes. Versons par exemple une certaine quantité d'eau dans un récipient fermé sous-vide de manière à ne le remplir que partiellement. Comme l'eau ne peut être en équilibre avec le vide au-dessus d'elle, une fraction de l'eau sera évaporée de façon à obtenir la même pression partout comme l'illustre la figure 5.1. Le système évolue donc vers un état inhomogène constituée de deux phases en équilibre. Du point de vue thermodynamique,

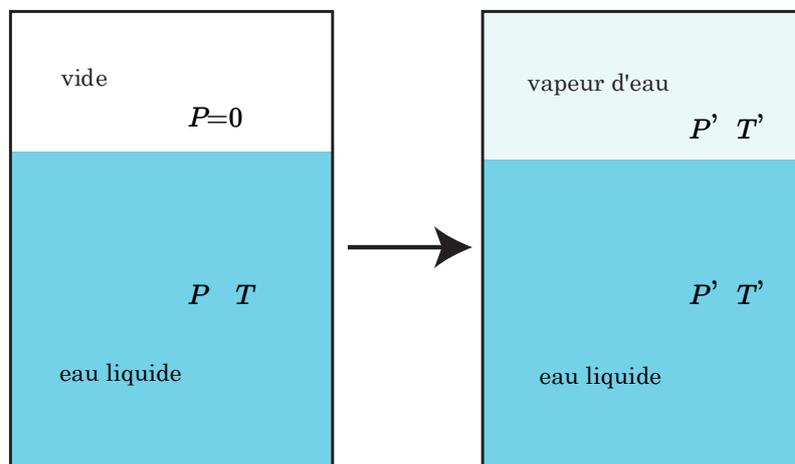


FIGURE 5.1 – Evolution spontanée d'un système composé initialement d'eau liquide surmontée d'un vide vers un système composé de deux phases (eau liquide et vapeur d'eau).

une *phase* sera définie comme une partie homogène du système¹. L'expérience nous montre qu'une substance pure peut se trouver dans trois phases différentes : solide, liquide ou gaz. L'eau est un exemple particulièrement connu puisque nous sommes familiers aux trois phases :

1. L'homogénéité d'une phase est à considérer à l'échelle macroscopique de la description thermodynamique du système. Il est bien évident que la matière n'est pas homogène à l'échelle microscopique des atomes.

la glace, l'eau liquide et la vapeur d'eau. Normalement, pour une pression et une température données, une substance sera dans une phase bien précise. Ainsi, à la pression atmosphérique, l'eau à 20°C sera liquide. Cependant, nous savons que l'eau bout à 100°C et se transforme en vapeur. Il s'agit là de la transition liquide-vapeur (*vaporisation*). La transition inverse étant appelée la *liquéfaction* ou la condensation liquide. De même, l'eau se transforme en glace lorsque la température descend en dessous de 0°C. Il s'agit de la transition liquide-solide de *solidification*. La transformation inverse, solide-liquide, est appelée *fusion*. Enfin, dans certaines conditions, un solide peut se transformer directement en gaz. Il s'agit de la *sublimation*. Par temps très sec et très froid, le givre se transformera ainsi en vapeur d'eau sans passer par la phase liquide. Un autre exemple est celui de la neige carbonique qui, dans les conditions standards du laboratoire, se transforme directement en gaz. La transformation directe de gaz en solide est appelée *condensation* ou condensation solide. La figure 5.2 indique les différentes phases dans lesquelles se trouve un corps pur en fonction de la pression et de la température. Les phases apparaissent comme des domaines de ce diagramme séparés par des courbes de coexistence de phases.

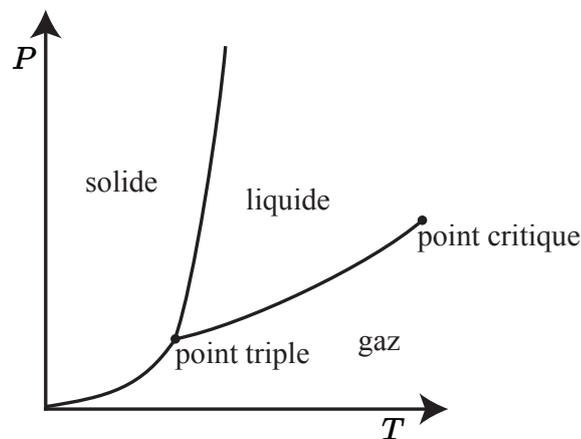


FIGURE 5.2 – Diagramme des phases $P - T$ pour une substance pure.

Pour le diagramme $P - T$ de l'eau, nous avons déjà évoqué deux points de ces courbes de coexistence. Un point de la courbe de coexistence liquide-gaz à 100°C et 1 atmosphère. Le point à 0°C et 1 atmosphère se situe lui sur la courbe de coexistence liquide-solide. Les autres points du diagrammes peuvent être déterminés expérimentalement en étudiant par exemple l'évolution de la température de vaporisation en fonction de la pression. L'expérience montre que la température de vaporisation de l'eau diminue avec la pression. Ainsi l'eau bout à 93°C à 2 000 m au dessus du niveau de la mer. A une telle altitude, la pression n'est plus que de 0,79 atmosphère. Cela explique pourquoi la cuisson dans l'eau bouillante est moins rapide en haute altitude.

La différence la plus visible entre les phases liquide et gazeuse est certainement leur densité. On sait que cette densité est significativement plus faible pour les gaz. Ainsi, une mole de vapeur d'eau à 1 atmosphère occupe approximativement 22,4 litres. D'autre part, une mole d'eau liquide occupe 0,018 litre. On constate donc ici une différence de densité de l'ordre de 1 000. Par contre, cette différence tend à s'estomper lorsque la différence de température augmente. Au delà d'une température critique, il n'est plus possible de distinguer les phases liquide et gazeuse. L'agitation thermique des molécules est trop grande pour assurer une cohésion « liquide ». On parle alors parfois de phase fluide. Pour l'eau ce *point critique* est à 647 K et 218 atmosphères. Un autre point remarquable est noté sur le diagramme $P - T$. Il s'agit du *point triple* pour lequel les trois phases peuvent coexister. Les coordonnées de ce point triple pour l'eau sont $T = 273,16$ K et $P = 0,006$ atmosphère.

Notons aussi que certains matériaux peuvent exister sous différentes formes solides dont

les propriétés de dilatation ou de capacité calorifique sont différentes. Chacune de ces formes solides peut être assimilée à une phase distincte. Des transitions de phase solide-solide ont été observées dans ces systèmes. C'est notamment le cas de la glace. D'autres exemples relativement communs de changements de phases sont les transitions entre conducteurs et supra-conducteurs ou entre ferromagnétiques et paramagnétiques. Les transitions de phase impliquent donc des changements dans le comportement thermodynamique du système.

Lors d'une transition liquide-gaz, la chaleur apportée n'élève pas la température du système mais sert uniquement à vaporiser le liquide. Ce phénomène est d'ailleurs à la base de la cuisson au bain-marie qui permet de chauffer des aliments tout en maintenant une température constante de cuisson. Le rapport entre la chaleur fournie et la quantité de liquide transformée en gaz est la chaleur latente de vaporisation. Nous reviendrons plus tard sur cette notion. L'existence d'une chaleur latente a pour conséquence que la capacité calorifique de la substance varie de manière discontinue entre les phases liquide et gazeuse et présente une divergence à la transition même. L'apparition de discontinuités dans des grandeurs thermodynamiques peut poser problème dans la mesure où beaucoup de notions abordées jusqu'ici font explicitement référence à des dérivées partielles de grandeurs mesurables. Un grand nombre de notions discutées dans ce chapitre reposeront donc sur une approche phénoménologique et ne trouveront une explication rigoureuse que dans le contexte d'un cours de physique statistique relativement avancé.

Les transitions de phases furent historiquement classées en fonction de la nature de la discontinuité. Ainsi, une transition qui implique une discontinuité dans une dérivée première d'un potentiel thermodynamique est appelée transition du premier ordre. C'est le cas de la transition liquide-gaz puisque le volume,

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S,N} = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N}, \quad (5.1)$$

est discontinu. Les transitions ne faisant apparaître des discontinuités qu'au niveau des dérivées secondes des potentiels thermodynamiques sont alors appelées transitions du deuxième ordre. Expérimentalement, cette distinction entre transitions du premier et du deuxième ordre est généralement établie sur la base de l'existence ou non d'une chaleur latente associée. Selon ces deux classifications, la transition liquide-gaz est bien du premier ordre et la transition paramagnétique-ferromagnétique est du deuxième ordre (pas de chaleur latente et la discontinuité n'apparaît que dans la dérivée seconde du potentiel, à savoir dans la susceptibilité magnétique).

5.2 Règle des phases de Gibbs

Le fait que la coexistence de deux phases pour un corps pur apparaisse sous forme de courbes et que la coexistence des trois phases apparaisse comme un point dans le diagramme $P-T$ peut se comprendre par l'étude des conditions d'équilibre entre deux phases. A l'équilibre, il faut bien sûr que les pressions et les températures dans les phases liquide et gazeuse soient les mêmes. Cependant, cette contrainte n'est pas suffisante. Lorsque deux phases peuvent coexister, nous pouvons les traiter comme deux systèmes thermodynamiques ouverts, pouvant échanger de la matière à travers l'interface entre les deux phases. Nous désignerons ces deux phases par les indices α et β . Supposons que ces deux phases aient atteint l'équilibre thermique ($T_\alpha = T_\beta$) et l'équilibre mécanique ($P_\alpha = P_\beta$). Dans ces conditions, nous avons mentionné au chapitre 2 que l'énergie libre de Gibbs doit atteindre un minimum à l'équilibre. Or sa variation lors d'un échange infinitésimale de particules entre les deux phases est donnée par :

$$dG = \mu_\alpha dN_\alpha + \mu_\beta dN_\beta. \quad (5.2)$$

Nous supposons ici que nous sommes en présence d'un corps pur et que par conséquent chaque phase ne contient qu'une seule espèce. Les molécules de cette unique espèce ou corps pur

peuvent passer de la phase gazeuse à la phase liquide et vice versa. Cependant, le nombre total de molécules doit être conservé donc $dN_\alpha = -dN_\beta$, ce qui implique :

$$dG = (\mu_\alpha - \mu_\beta)dN_\alpha. \quad (5.3)$$

A l'équilibre des phases, l'énergie libre de Gibbs doit satisfaire $dG = 0$. Donc, les deux potentiels chimiques, comme les températures et les pressions, doivent être égaux. La possibilité d'observer la substance dans deux phases différentes se traduit par une contrainte supplémentaire qui s'écrit :

$$\mu_\alpha(T, P) = \mu_\beta(T, P). \quad (5.4)$$

Cette équation implique une relation entre la pression et la température qui n'est rien d'autre qu'une courbe de coexistence des phases apparaissant dans le diagramme $P - T$. Le point triple est le seul couple (P, T) qui satisfait simultanément les équations $\mu_{\text{gaz}}(T, P) = \mu_{\text{liquide}}(T, P) = \mu_{\text{solide}}(T, P)$.

Le diagramme des phases d'un corps composé de plusieurs espèces chimiques est en général beaucoup plus compliqué car le nombre de variables intensives permettant de caractériser complètement le système est en général plus élevé. Par exemple, de l'équation fondamentale de la thermodynamique pour un corps pur $dU = TdS - PdV + \mu dN$ nous en déduisons que $U = U(S, V, N)$. Autrement dit, un corps pur est déterminé par la donnée de trois variables d'état. Cependant, l'énergie étant une variable extensive, il suffit de considérer l'énergie par molécule et nous avons alors $u = u(s, v)$ où $u = U/N$, $s = S/N$ et $v = V/N$. Par conséquent, deux variables intensives déterminent complètement le système. Le lien entre u , s et v est facilement déduit de la différentielle de u :

$$\begin{aligned} du &= \frac{1}{N}dU - \frac{U}{N^2}dN \\ &= \frac{1}{N}(TdS - PdV + \mu dN) - \frac{TS - PV + \mu N}{N^2}dN \\ &= \frac{1}{N}(TsdN + TNds - PvdN - PNdv + \mu dN) - \frac{Ts - Pv + \mu}{N}dN \\ &= Tds - Pdv. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Cette relation, semblable à la relation de Gibbs-Duhem, fait le lien entre les variables intensives u , v et s et montre que seules deux d'entre elles peuvent être considérées comme indépendantes. Rappelons nous que T , P et μ sont également déterminées par la connaissance de S , V et N et que μ peut être considéré comme une fonction de T et P via la relation de Gibbs-Duhem

$$d\mu = -s dT + v dP. \quad (5.6)$$

Plus généralement, un corps composé de N_s espèces chimiques pouvant se trouver dans N_ϕ phases différentes, nécessitera $N_\phi(N_s + 1)$ variables intensives. En effet, les nombres absolus N_α^X de molécules de l'espèce X dans la phase α ne nous importent pas. Les fractions $x_\alpha^X = N_\alpha^X/N_\alpha^{\text{tot}}$ sont suffisantes pour décrire ce système. Ici $N_\alpha^{\text{tot}} = N_\alpha^1 + N_\alpha^2 + \dots + N_\alpha^{N_s}$ est le nombre total de molécules dans la phase α . Comme, par définition, la somme de ces fractions vaut 1, seules $N_s - 1$ fractions sont indépendantes. Il faut bien sûr ajouter la température T_α et la pression P_α dans cette phase, de telle sorte que $N_s + 1$ variables intensives sont nécessaires pour caractériser une phase. Nous retrouvons bien qu'un corps pur dans une seule phase ne nécessite que $1 \times (1 + 1) = 2$ variables intensives.

Supposons maintenant que nous ayons un équilibre entre N_ϕ phases. Les conditions

d'équilibre pourront s'écrire :

$$\begin{aligned}
 P_1 &= P_2 = \dots = P_{N_\phi}, \\
 T_1 &= T_2 = \dots = T_{N_\phi}, \\
 \mu_1^1 &= \mu_2^1 = \dots = \mu_{N_\phi}^1, \\
 \mu_1^2 &= \mu_2^2 = \dots = \mu_{N_\phi}^2, \\
 &\vdots \\
 \mu_1^{N_s} &= \mu_2^{N_s} = \dots = \mu_{N_\phi}^{N_s}.
 \end{aligned}$$

Ces équations représentent toutes des contraintes sur les fractions x_α^i et sur les pressions et les températures dans chacune des phases. Le nombre de variables intensives nécessaires pour caractériser le système est donc (nous avons $N_s + 2$ lignes et chaque ligne contient $N_\phi - 1$ contraintes) :

$$(N_s + 1)N_\phi - (N_s + 2)(N_\phi - 1) = N_s + 2 - N_\phi. \quad (5.7)$$

Une seule variable intensive est donc suffisante pour caractériser la coexistence de deux phases ($N_\phi = 2$) pour un corps pur ($N_s = 1$), ce qui explique les courbes de coexistence. De même, la coexistence de trois phases pour un corps pur est entièrement déterminée et ne nécessite de spécifier aucune variable intensive. Le nombre (5.7) correspond à la règle des phases de Gibbs.

Remarquons que la coexistence de différentes espèces chimiques au sein d'une même phase n'impose pas nécessairement l'égalité de leur potentiel chimique. En effet, la composition chimique du système est évidemment figée si aucune réaction ne permet de transformer une molécule d'une espèce en une autre (les molécules sont en quelque sortes « isolées » chimiquement). Par conséquent le système restera identique à lui-même et sera donc par définition en équilibre sans que les potentiels chimiques des molécules soient égaux.

Supposons maintenant que les molécules d'espèces différentes puissent se transformer l'une en l'autre selon les réactions chimiques suivantes :



En suivant le même raisonnement que celui menant aux équations (2.5), nous pouvons facilement montrer que l'équilibre chimique impose que l'affinité de la réaction

$$\mathcal{A} = \sum_X (a_\alpha^X - b_\alpha^X) \mu_\alpha^X, \quad (5.9)$$

soit nulle. En résumé,

Règle des phases de Gibbs : le nombre de variables intensives nécessaires pour caractériser un système composé de N_s espèces chimiques pouvant se trouver dans N_ϕ phases différentes et participant à N_c réactions chimiques indépendantes² est $N_s + 2 - N_\phi - N_c$.

5.3 Équation de Clausius-Clapeyron

Nous avons déjà évoqué le fait que la température de vaporisation de l'eau dépend de la pression. C'est l'essence même d'une courbe de coexistence de phase. La transition se déroule

2. Des réactions chimiques sont indépendantes si les contraintes imposées par l'annulation de leurs affinités ne sont pas redondantes.

à des températures et pressions fixées par l'égalité des potentiels chimiques. Considérons deux phases quelconques α et β . Peut-on transformer la relation implicite

$$\mu_\alpha(T, P) = \mu_\beta(T, P), \quad (5.10)$$

en une relation explicite entre la pression et la température? Pour cela, nous allons considérer deux points proches (T, P) et $(T + dT, P + dP)$ sur la courbe de coexistence :

$$\mu_\alpha(T + dT, P + dP) = \mu_\beta(T + dT, P + dP).$$

En développant cette identité au premier ordre, nous obtenons

$$\mu_\alpha + \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial T} \right)_{P,N} dT + \left(\frac{\partial \mu_\alpha}{\partial P} \right)_{T,N} dP = \mu_\beta + \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial T} \right)_{P,N} dT + \left(\frac{\partial \mu_\beta}{\partial P} \right)_{T,N} dP \quad (5.11)$$

où toutes les quantités sont maintenant évaluées en (T, P) . Comme les potentiels chimiques sont égaux, et comme la relation de Gibbs-Duhem nous apprend que

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{P,N} = -s, \quad (5.12)$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{T,N} = v, \quad (5.13)$$

où $s = S/N$ et $v = V/N$, nous avons immédiatement :

$$-s_\alpha dT + v_\alpha dP = -s_\beta dT + v_\beta dP, \quad (5.14)$$

Ce qui se traduit, pour des transitions du premier ordre pour lesquelles les volumes et les entropies ne sont pas nécessairement égaux dans les deux phases, par l'équation suivante.

$$\text{Equation de Clausius-Clapeyron : } \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\mu_\alpha=\mu_\beta} = \frac{s_\alpha - s_\beta}{v_\alpha - v_\beta}. \quad (5.15)$$

Autrement dit, la variation de la pression en fonction de la température le long de la courbe de coexistence est égale au rapport entre la différence d'entropie et la différence de volume dans les deux phases. Notons qu'en général pour un corps pur

$$v_{\text{gaz}} > v_{\text{liquide}} > v_{\text{solide}}, \quad (5.16)$$

$$s_{\text{gaz}} > s_{\text{liquide}} > s_{\text{solide}}. \quad (5.17)$$

Cela implique que les courbes de coexistence solide-gaz, solide-liquide et liquide-gaz sont habituellement caractérisées par des pentes positives. Il y a cependant des exceptions. La plus connue est certainement celle de l'eau à pression atmosphérique où $v_{\text{liquide}} < v_{\text{solide}}$. Cela explique d'ailleurs pourquoi la glace flotte! Un autre exemple est le cas de l'hélium ^3He qui, pour des températures inférieures à 0,3K, est caractérisé par $s_{\text{liquide}} < s_{\text{solide}}$.

L'équation de Clausius-Clapeyron est souvent réécrite en utilisant la notion de chaleur latente de la transition définie par

$$\text{Chaleur latente de transition : } \mathcal{L}^{\alpha \rightarrow \beta} = T(s_\beta - s_\alpha) = -\mathcal{L}^{\beta \rightarrow \alpha}. \quad (5.18)$$

La chaleur latente $\mathcal{L}^{\alpha \rightarrow \beta}$ mesure la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer une molécule (ou une mole, selon la normalisation) de la phase α à la phase β sans variation de température. Nous pouvons alors réécrire (5.18) sous la forme :

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\mu_\alpha=\mu_\beta} = \frac{\mathcal{L}^{\alpha \rightarrow \beta}}{T(v_\beta - v_\alpha)}. \quad (5.19)$$

Si α est la phase liquide et β la phase gazeuse, $\mathcal{L}^{\alpha \rightarrow \beta}$ plus explicitement notée \mathcal{L}^{vap} sera la chaleur latente de vaporisation. Dans ce cas, le volume de la phase gazeuse est souvent beaucoup plus grand que celui de la phase liquide (sauf au voisinage du point critique) et, dans l'approximation des gaz parfaits, $v_{\text{gaz}} - v_{\text{liquide}} \approx v_{\text{gaz}} = k_B T/P$. Cela entraîne :

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\mu_{\text{liq}} = \mu_{\text{gaz}}} = \frac{\mathcal{L}^{\text{vap}} P}{k_B T^2}, \quad (5.20)$$

et donc

$$P_\phi(T) = P_\phi(T_0) \exp \left[-\frac{\mathcal{L}^{\text{vap}}}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad (5.21)$$

où nous avons introduit l'indice ϕ pour indiquer qu'il s'agit de la pression uniquement le long de la ligne de coexistence de phases. Nous pouvons obtenir de la même façon une expression similaire pour la pression le long de la ligne de coexistence solide-gaz. Il faut cependant être prudent car cette relation suppose que la chaleur latente est indépendante de la température, ce qui n'est vrai que dans un domaine limité de températures. Cette relation peut cependant être inversée pour estimer, par exemple, de faibles variations de température de vaporisation liées à de faibles variations de pression.

Notons enfin que cette chaleur latente de vaporisation est parfois appelée enthalpie de vaporisation. En effet, lors de la transition de phase, la variation d'énergie interne du système est la différence entre la quantité de chaleur apportée au système et le travail effectué par le système suite à la variation de volume (le gaz occupant un volume plus grand que le liquide). Cette variation d'énergie interne, en supposant que la transition se fait à pression constante, est donc donnée par

$$u_{\text{gaz}} - u_{\text{liquide}} = \mathcal{L}^{\text{vap}} - P (v_{\text{gaz}} - v_{\text{liquide}}). \quad (5.22)$$

D'où

$$\begin{aligned} \mathcal{L}^{\text{vap}} &= u_{\text{gaz}} + P v_{\text{gaz}} - u_{\text{liquide}} - P v_{\text{liquide}}, \\ &= h_{\text{gaz}} - h_{\text{liquide}}, \end{aligned} \quad (5.23)$$

et donc la chaleur latente associée à la transition de phase est bien égale à la différence d'enthalpie entre les deux phases. Cela est bien évidemment valable pour les autres transitions (liquide-solide et solide-gaz). Ici, de nouveau, u et h représentent respectivement l'énergie interne et l'enthalpie par molécule ou par mole selon la normalisation.

5.4 Transitions de phases et énergie libre de Gibbs

La règle des phases de Gibbs indique que la température et la pression sont suffisantes pour caractériser l'état d'un corps pur quand il ne peut se trouver à l'équilibre que dans une seule phase. En particulier, le volume $v = V/N$ n'est pas une grandeur intensive indépendante à l'équilibre et est entièrement déterminé par la connaissance de T et P : $v_{\text{eq}} = v_{\text{eq}}(T, P)$. A température et pression constantes, nous savons que l'énergie libre de Gibbs G doit être minimale à l'équilibre. Tout écart à l'équilibre induit par une variation du volume v pour une température et une pression données doit donc se traduire par une augmentation de G . En résumé, à T et P données la fonction $G(v)$ doit présenter un minimum en $v = v_{\text{eq}}$. Est-ce nécessairement le seul minimum de G ? A priori, la thermodynamique ne permet pas de le prédire. Cependant, si plusieurs minima existent, alors celui correspondant à $v = v_{\text{eq}}$ doit être le plus bas. En effet, G/N n'est rien d'autre que le potentiel chimique. S'il existait un potentiel chimique plus faible accessible pour T et P , répondant aux conditions de l'équilibre thermodynamique (minimum de G), alors le système évoluerait spontanément vers ce minimum. Donc, pour un

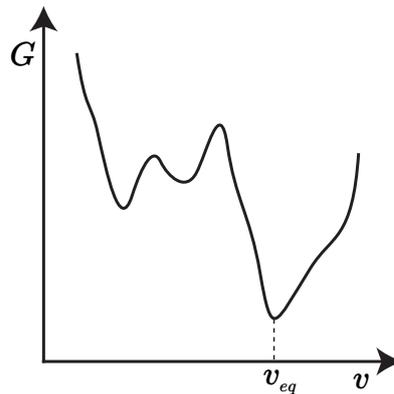


FIGURE 5.3 – Comportement possible de l'énergie libre de Gibbs G en fonction du volume v .

corps pur dans une seule phase, l'énergie libre de Gibbs doit avoir un comportement du type de celui représenté sur la figure 5.3. Les autres minima sont qualifiés d'états métastables.

Lorsque deux phases peuvent coexister, l'énergie libre doit donc posséder deux minima distincts, c'est-à-dire qui correspondent à des v différents, mais pour lesquels la valeur de G est identique. Considérons par exemple, la transition liquide-gaz. Dans ce cas, la coexistence des deux phases implique que $\mu_{\text{liquide}} = \mu_{\text{gaz}}$ et comme $G = \mu N$, les valeurs de G dans les deux phases doivent être identiques. Nous devons donc avoir un comportement du type de celui représenté sur la figure 5.4.

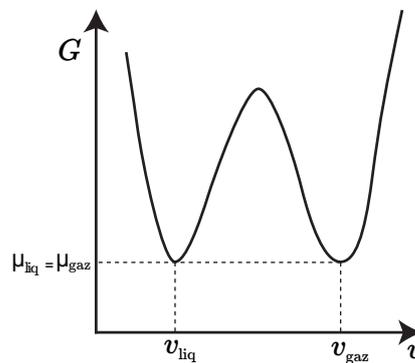


FIGURE 5.4 – Comportement de l'énergie libre de Gibbs G en fonction du volume v lors d'une coexistence de phases.

Le comportement de l'énergie libre de Gibbs aux abords de la courbe de coexistence peut donc être anticipé comme suit. Pour une température donnée, à une pression légèrement plus élevée que celle de la coexistence, le système se trouve dans la phase liquide. L'énergie libre de Gibbs possède alors un minimum absolu en $v = v_{\text{liq}}$ et un minimum relatif en $v = v_{\text{gaz}}$. En diminuant la pression tout en maintenant la température constante, le système atteint la courbe de coexistence où les deux minima correspondent alors exactement à la même valeur de G . Il est à noter que la position moyenne de ces deux minima correspond à un volume plus grand que dans la phase liquide. En diminuant encore la pression, le minimum absolu devient celui correspondant à la phase gazeuse (voir figure 5.5). La transition de phase correspond bien ici à une transition du premier ordre puisque le volume varie de manière discontinue de $v = v_{\text{liq}}$ à $v = v_{\text{gaz}} > v_{\text{liq}}$.

La situation est différente le long de la courbe de coexistence entre les phases liquide et

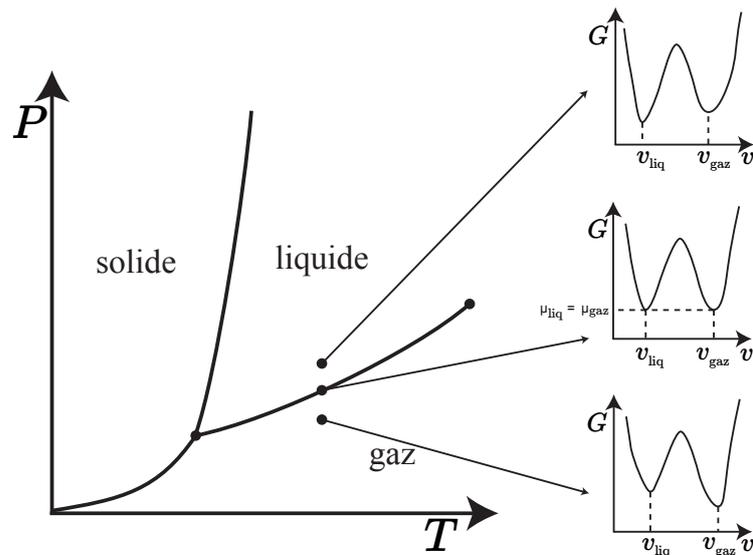


FIGURE 5.5 – Comportement de l'énergie libre de Gibbs G en fonction de la position sur le diagramme $P-T$.

gazeuse (voir figure 5.6). Dans ce cas, quelle que soit la position sur cette courbe les deux minima correspondent toujours à une même valeur de G . Cependant, la différence entre les volumes correspondant aux deux phases s'amenuise à mesure qu'on se rapproche du point critique. Cette différence disparaît au-delà du point critique.

5.5 Transition du deuxième ordre, exposants critiques et théorie de Landau

Le comportement au point critique est caractérisé par une transition de phase sans différence de volume entre liquide et gaz, ni chaleur latente. C'est donc une transition du second ordre. En deçà de la température critique, l'existence de deux phases distinctes se traduit par une différence de volume v mesurable. Cette différence disparaît au delà de la température critique. La différence de volume joue un rôle similaire à l'aimantation dans la transition paramagnétique-ferromagnétique ou encore à la polarisation électrique pour les ferroélectriques. De manière générale, une grandeur qui est nulle au delà de la température critique et prend une valeur non-nulle en deçà est appelée un *paramètre d'ordre*.

Du fait que les deux minima de G se confondent au point critique, le minimum est généralement bien moins prononcé que les minima des phases distinctes en dessous du point critique, comme l'illustrent les schémas de la figure 5.6. Or, moins un minimum est marqué et plus importantes sont les fluctuations du système autour de son état d'équilibre. En particulier, certains liquides ou gaz perdent leur transparence au voisinage du point critique à cause de ces fluctuations. C'est le phénomène d'*opalescence critique*. Les indices de réfraction de la lumière dans la phase gazeuse et dans la phase liquide n'étant pas les mêmes, la lumière est fortement diffusée par les variations spatiales de l'indice de réfraction induites par des fluctuations locales entre les deux phases. Si les fluctuations sont suffisamment importantes, le milieu peut ainsi perdre sa transparence. Ces fluctuations sont responsables d'un comportement thermodynamique très particulier puisque plusieurs grandeurs thermodynamiques peuvent diverger. De plus, la manière dont ces divergences apparaissent semble universelle, c'est-à-dire que certaines caractéristiques de ces divergences ne dépendent pas de la composition de la matière. Il faut bien sûr relativiser ce caractère d'universalité. Les propriétés aux abords du point critique ne sont pas toujours indépendantes du système considéré. Il existe cependant certaines

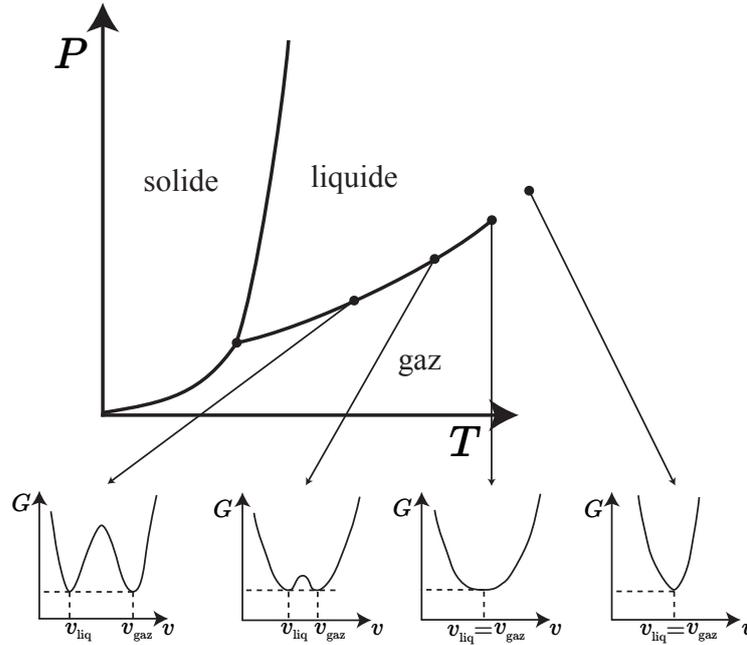


FIGURE 5.6 – Comportement de l'énergie libre de Gibbs G en fonction de la position sur la courbe de coexistence liquide-gaz.

classes de matériaux pour lesquels les détails de la nature microscopique ne semblent pas avoir une grande influence sur les propriétés du point critique. Une des caractéristiques essentielles et la plus universelle du point critique concerne les *exposants critiques*. Ils déterminent la nature de la divergence des grandeurs macroscopiques lorsque la température ou la pression sont proches du point critique. Une même grandeur peut être caractérisée par plusieurs exposants critiques différents selon la manière dont le point critique est approché.

Nous allons introduire ces exposants critiques pour la transition liquide-gaz. Les exposants critiques de la capacité calorifique à volume constant notés α et α' , sont tels que

$$C_V \propto (T - T_c)^{-\alpha} \quad (T > T_c), \quad C_V \propto (T_c - T)^{-\alpha'} \quad (T < T_c), \quad (5.24)$$

pour des températures T proches de la température critique T_c . Le paramètre d'ordre, est caractérisé par un seul exposant β ,

$$v_g - v_l \propto (T_c - T)^\beta \quad (T < T_c), \quad (5.25)$$

puisque ce paramètre d'ordre est identiquement nul pour $T > T_c$. Les exposants de la compressibilité isotherme notés γ et γ' , sont définis par

$$\kappa_T \propto (T - T_c)^{-\gamma} \quad (T > T_c), \quad \kappa_T \propto (T_c - T)^{-\gamma'} \quad (T < T_c). \quad (5.26)$$

Enfin, le comportement du paramètre d'ordre en fonction de la pression le long de l'isotherme critique $T = T_c$ est caractérisé par l'exposant critique δ :

$$(v_g - v_l)_{T=T_c} \propto |P - P_c|^{1/\delta}. \quad (5.27)$$

Remarquons que ces comportements au voisinage du point critique sont approchés. Des corrections faisant apparaître des termes avec des puissances plus élevées peuvent ainsi être observées.

La théorie de Landau³ des exposants critiques suppose l'existence d'un développement en série de l'énergie libre. Par exemple, le long de la courbe de coexistence des phases, la pression P est une fonction de la température, $P = P_\phi(T)$, et G peut être exprimée comme une fonction de la température T et de l'écart δv du volume par rapport au volume moyen entre les phases liquide et gazeuse, $\delta v \equiv v - (v_l + v_g)/2$. En se basant sur les symétries apparaissant sur les schémas 5.6, seuls les termes de puissances paires en δv doivent être retenus le long de cette courbe de coexistence⁴ :

$$G(T, v)|_{\mu_{\text{liq}}=\mu_{\text{gaz}}} \approx G_0(T) + G_2(T) \delta v^2 + G_4(T) \delta v^4 + \dots \quad (5.28)$$

Nous ne retiendrons que les termes jusqu'au quatrième ordre en δv . Le coefficient G_4 doit être positif car l'énergie libre augmente pour de très grandes valeurs de $|\delta v|$, et ce quelle que soit la température. Le comportement de G en fonction de G_2 est alors représenté sur la figure 5.7. Le coefficient G_2 peut donc être interprété comme étant responsable de la transition de phase

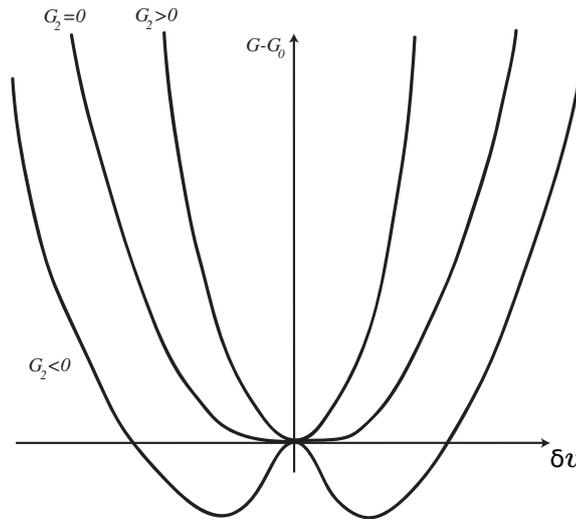


FIGURE 5.7 – L'énergie libre présente un seul minimum donc une seule phase pour $G_2 \geq 0$ donc cette situation correspond à $T \geq T_c$. Lorsque $G_2 < 0$, deux minima sont observés correspondant à $T < T_c$.

et nous supposons que ce coefficient peut être développé en série de l'écart à la température critique : $G_2 = G_2^1 (T - T_c) + G_2^2 (T - T_c)^2 + \dots$ avec $G_2^1 > 0$. De même, le coefficient G_4 peut être développé en série $G_4 = G_4^0 + G_4^1 (T - T_c) + \dots$ avec $G_4^0 > 0$. La valeur de δv à l'équilibre correspondra donc aux minima de G qui, à l'ordre le plus bas en $T - T_c$ (et $T < T_c$) sont aisément obtenus :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \delta v} \right)_T = 0 \Leftrightarrow \delta v_{\text{eq}} = \pm \left(\frac{-G_2^1 (T - T_c)}{2 G_4^0} \right)^{1/2}, \quad (5.29)$$

ce qui correspond à un exposant $\beta = 1/2$. Pour $T > T_c$, le seul minimum est $\delta v_{\text{eq}} = 0$ quelles que soient la température et la pression. Or à l'équilibre, nous avons $\delta v_{\text{eq}} = \pm (v_g - v_l)/2$ selon que l'on se trouve dans la phase liquide ou gazeuse. Par conséquent, nous retrouvons que $v_g = v_l$ pour $T > T_c$.

Supposons maintenant que pour $T < T_c$, P ne soit plus exactement donnée par $P_\phi(T)$: $P = P_\phi(T) + \delta P$ avec $\delta P \ll P_\phi(T)$. La symétrie en $\delta v \leftrightarrow -\delta v$ est alors brisée. Comme $G = U - TS + PV$,

3. Lev Davidovitch Landau (1908-1968) physicien russe. Il étudie à Bakou et à Leningrad puis voyage à Göttingen, Leipzig et à l'institut de physique théorique de Copenhague. Il est nommé directeur de la division de théorie de l'institut technique d'Ukraine à Kharkov qui, sous son impulsion, devient le centre le plus actif de physique théorique en Union Soviétique. Il travaille ensuite à l'institut de physique de l'Académie des Sciences à Moscou. Ses travaux portent sur la physique atomique et nucléaire, sur les plasmas et la physique des très basses températures et notamment sur la théorie de la superfluidité. Le prix Nobel de physique lui fut décerné en 1962.

4. Cela suppose d'extrapoler la courbe de coexistence pour $T > T_c$

il est naturel de supposer que le nouveau développement de G va s'écrire :

$$G(T, v, P) \approx G_0(T) + \delta P \delta v + G_2(T) \delta v^2 + G_4(T) \delta v^4 + \dots \quad (5.30)$$

Nous trouvons alors immédiatement que, le long de l'isotherme critique ($T = T_c$; $G_2 = 0$), le minimum de l'énergie libre est donné par :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \delta v} \right)_T = 0 \Leftrightarrow \delta P = -4 G_4(T_c) \delta v^3. \quad (5.31)$$

Puisque $\delta P = P - P_\phi(T_c) = P - P_c$, nous pouvons en conclure que :

$$\delta v = \left(\frac{P_c - P}{4 G_4(T_c)} \right)^{1/3}, \quad (5.32)$$

ce qui signifie que $\delta = 3$. Notons enfin que, si on ne se limite pas à l'isotherme critique, le minimum de l'énergie libre sera donné par

$$\delta P + 2 G_2(T) \delta v + 4 G_4(T) \delta v^3 = 0. \quad (5.33)$$

La compressibilité isotherme étant définie par

$$\kappa_T^{-1} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} = -V \left(\frac{\partial \delta P}{\partial V} \right)_{T,N} = -\frac{V}{N} \left(\frac{\partial \delta P}{\partial v} \right)_{T,N} = -v \left(\frac{\partial \delta P}{\partial \delta v} \right)_{T,N}, \quad (5.34)$$

nous trouvons

$$\kappa_T^{-1} = v \left(2 G_2(T) + 12 G_4(T) \delta v^2 \right). \quad (5.35)$$

Au delà de $T = T_c$, $\delta v = 0$ et par conséquent $\gamma = 1$. En deçà de $T = T_c$, pour $\delta P \rightarrow 0$, nous aurons le même exposant critique $\gamma' = 1$ car aussi bien $G_2(T)$ que δv^2 sont proportionnels à $(T_c - T)$.

5.6 Exposants critiques pour l'équation d'état de van der Waals

Nous avons déjà montré au chapitre 2 que le coefficient de compressibilité isotherme κ_T doit être positif pour qu'un système soit stable. En fait, si un matériau est amené dans des conditions où son coefficient de compressibilité isotherme devient négatif, il se déstabilise et peut éventuellement changer d'état. L'équation d'état de van der Waals présente une telle propriété. En effet, la dérivée partielle de la pression donnée par

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} = -\frac{N k_B T}{(V - Nb)^2} + \frac{2a N^2}{V^3} \quad (5.36)$$

peut être positive si la température est suffisamment basse, ce qui s'interprète comme la manifestation d'une transition gaz-liquide.

Pour déterminer dans quel domaine de l'espace thermodynamique l'équation d'état de van der Waals ne satisfait pas la condition de stabilité (2.43), il est judicieux de réécrire cette équation en termes de $v = V/N$:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = -\frac{k_B T}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3}. \quad (5.37)$$

Il est évident que l'équation d'état de van der Waals n'est définie que pour $v > b$. Nous limiterons donc la discussion à ce domaine. Clairement, la dérivée partielle (5.37) est négative pour $v \rightarrow b$ et pour $v \rightarrow +\infty$. Peut-on trouver un domaine dans lequel la condition de stabilité (2.43) est violée? La réponse dépendra de la valeur de la température. Quel que soit v , il existe toujours

une température $T_c(v)$ en dessous de laquelle le gaz est instable. Cette température est donnée par :

$$T_c(v) = \frac{2a(v-b)^2}{k_B v^3}. \quad (5.38)$$

Appelons simplement T_c la valeur maximale de $T_c(v)$. Si $T > T_c$, l'équation d'état de van der Waals est toujours stable pour toutes les valeurs de v . Il s'agit donc bien d'une température critique au dessus de laquelle une seule phase est stable. En dessous de T_c , le gaz peut devenir instable pour certaines valeurs de v . Il est facile de montrer que $T_c = 8a/(27bk_B)$. Ce maximum est atteint pour $v = v_c = 3b$. La pression vaut alors $P = P_c = a/(27b^2)$. Il est possible d'obtenir ces valeurs de manière équivalente en recherchant le point d'inflexion de la fonction $P(v)$, ce qui se traduit par :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = 0, \quad (5.39)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_T = 0. \quad (5.40)$$

Le calcul de l'exposant critique α est immédiat en utilisant la forme de l'énergie interne des gaz de van der Waals (4.40) qui implique que la capacité calorifique à volume constant des gaz de van der Waals est la même que celle d'un gaz parfait. C_V est donc indépendant de la température d'où $\alpha = \alpha' = 0$.

Pour calculer les autres exposants critiques, il est avantageux d'introduire les nouvelles variables $P = P_c(1 + \tilde{P})$, $v = v_c(1 + \tilde{v})$ et $T = T_c(1 + \tilde{T})$. Après quelques manipulations algébriques simples, l'équation d'état de van der Waals peut s'exprimer sous la forme suivante :

$$\tilde{P}(2 + 7\tilde{v} + 8\tilde{v}^2 + 3\tilde{v}^3) = 8\tilde{T}(1 + 2\tilde{v} + \tilde{v}^2) - 3\tilde{v}^3. \quad (5.41)$$

Nous avons ainsi un polynôme du troisième degré dans la variable \tilde{v} . Nous savons que si $\tilde{T} > 0$, le gaz est stable donc la pression doit décroître monotoniquement avec le volume d'après la condition de stabilité (2.43). Par conséquent le polynôme (5.41) ne doit avoir qu'une seule solution \tilde{v}_0 pour une pression donnée. Pour $\tilde{T} = 0$ et $\tilde{P} = 0$, cette solution est par définition $\tilde{v}_0 = 0$. Lorsque $\tilde{T} < 0$, le gaz devient instable et subit une transition de phases. Cela signifie qu'il existe un domaine de \tilde{v} dans lequel la pression augmente en fonction du volume. Nous nous attendons dans ce cas à ce qu'il existe trois solutions \tilde{v}_\pm et \tilde{v}_0 . Le calcul complet de ces trois solutions est fastidieux. Afin de simplifier les calculs, nous supposons que la solution $\tilde{v}_0 = 0$ reste inchangée même si $\tilde{P} \neq 0$ et $\tilde{T} \neq 0$. Cela implique immédiatement que le terme indépendant de \tilde{v} doit être nul dans l'expression (5.41) et donc $\tilde{P} = 4\tilde{T}$. Nous obtenons ainsi un polynôme du deuxième degré :

$$(1 + 4\tilde{T})\tilde{v}^2 + 8\tilde{T}\tilde{v} + 4\tilde{T} = 0, \quad (5.42)$$

dont les solutions sont données par :

$$\tilde{v}_\pm = 2 \frac{-2\tilde{T} \pm \sqrt{-\tilde{T}}}{1 + 4\tilde{T}}. \quad (5.43)$$

Ce qui implique que $\delta v \propto (\tilde{v}_+ - \tilde{v}_-) \propto \sqrt{-\tilde{T}}$ et donc $\beta = 1/2$. Considérons maintenant l'isotherme critique ($\tilde{T} = 0$), nous avons clairement :

$$\tilde{P} = \frac{P - P_c}{P_c} = -\frac{3\tilde{v}^3}{2 + 7\tilde{v} + 8\tilde{v}^2 + 3\tilde{v}^3} \approx -\frac{3\tilde{v}^3}{2}, \quad (5.44)$$

et donc $\delta = 3$. Enfin, la compressibilité isotherme est donnée par

$$\kappa_T^{-1} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \propto \left(\frac{\partial \tilde{P}}{\partial \tilde{v}}\right)_{\tilde{T}} \quad (5.45)$$

En ne gardant que les termes dominants, nous aurons donc :

$$\kappa_T^{-1} \propto -\frac{1}{2} (16\tilde{T} - 9\tilde{v}^2) \quad (5.46)$$

Au delà du point critique $\tilde{v} = 0$ est l'unique solution et $\kappa_T \propto \tilde{T}^{-1}$ d'où $\gamma = 1$. Pour $\tilde{T} < 0$, \tilde{v}_\pm sont donnés par l'expression (5.43) qui indique que $(\tilde{v}_\pm)^2 \propto -4\tilde{T}$ à l'ordre dominant. Nous obtenons également $\kappa_T \propto (-\tilde{T})^{-1}$ donc $\gamma' = 1$.

Chapitre 6

Thermodynamique des systèmes diélectriques et magnétiques

6.1 Équations de Maxwell et force de Lorentz

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la description thermodynamique des systèmes matériels en interaction avec un champ électrique ou magnétique. Puisqu'un champ électromagnétique exerce une force sur les particules chargées, nous pouvons nous attendre à ce que le bilan d'énergie dans le système soit influencé par la présence de ces champs. Par conséquent, nous devons inclure les effets du champ électromagnétique dans l'équation fondamentale de la thermodynamique. Pour cela, nous devons faire appel aux équations de Maxwell qui décrivent ces champs.

Les équations de Maxwell peuvent être groupées en deux ensembles. Les deux premières équations ne font aucune référence à la présence de matière¹ :

$$\text{équation de Maxwell-Thomson : } \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0, \quad (6.1)$$

$$\text{équation de Maxwell-Faraday : } \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}. \quad (6.2)$$

Ces relations impliquent donc des contraintes sur les champs \vec{E} et \vec{B} . La relation (6.1) est une contrainte scalaire, alors que la relation (6.2) représente une contrainte vectorielle. Comme nous travaillons dans un espace tri-dimensionnel, ces relations impliquent donc $1+3=4$ contraintes sur les $3+3=6$ composantes de \vec{E} et \vec{B} . Il faut noter cependant que l'application de l'opérateur divergence à l'équation (6.2) conduit immédiatement à $0=0$ comme conséquence de l'équation (6.1). Ces relations ne représentent donc réellement que 3 contraintes. Les solutions générales de ces équations peuvent être écrites en termes d'un potentiel scalaire Φ et d'un potentiel vecteur \vec{A} de la manière suivante :

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}, \quad (6.3)$$

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t}. \quad (6.4)$$

Ces 4 fonctions (3 pour les composantes de \vec{A} et 1 pour Φ) sont redondantes puisque les champs \vec{E} et \vec{B} n'ont que 6 composantes soumises à 3 contraintes. Cela se traduit par ce qu'il est habituel d'appeler l'invariance de jauge. Les champs \vec{E} et \vec{B} déterminés par un potentiel vecteur \vec{A} donné

1. Michael Faraday (1791-1867), physicien et chimiste anglais, l'un des pères fondateurs de l'électromagnétisme.

et un potentiel scalaire Φ donné seront les mêmes pour tous les potentiels définis par :

$$\vec{A}' = \vec{A} + \nabla\Psi, \quad (6.5)$$

$$\Phi' = \Phi - \frac{\partial\Psi}{\partial t}, \quad (6.6)$$

où Ψ est une fonction différentiable quelconque. Plusieurs choix sont donc possibles pour \vec{A} et Φ . Une manière de lever cette indétermination consiste à fixer une jauge en imposant une contrainte supplémentaire sur ces potentiels.

Les deux autres équations de Maxwell² associent les champs \vec{E} et \vec{B} aux sources de ces champs, c'est-à-dire aux densités de charge électrique ρ et de courant électrique \vec{j} :

$$\text{équation de Maxwell-Gauss : } \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (6.7)$$

$$\text{équation de Maxwell-Ampère : } \vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \quad (6.8)$$

où c est la vitesse de la lumière, ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide et μ_0 la perméabilité magnétique du vide. Ces deux constantes ne sont pas indépendantes mais sont reliées par l'équation $\mu_0 \epsilon_0 = c^{-2}$. Dans les unités du système international, ces constantes valent $c \simeq 299792458 \text{ m s}^{-1}$, $\epsilon_0 \simeq 8,85 \times 10^{-12} \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3} \text{ A}^2 \text{ s}^4$ et $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ kg m A}^{-2} \text{ s}^{-2}$. En comparant les équations (6.7) et (6.1), nous pouvons en déduire qu'il n'existe pas de monopôles magnétiques, c'est-à-dire de charges magnétiques ponctuelles. En effet, un aimant avec au moins deux pôles magnétiques (autrement dit un dipôle magnétique) est nécessaire pour générer un champ magnétique.

Les équations de Maxwell sont parfois plus simples à résoudre en introduisant les potentiels Φ et \vec{A} et en choisissant judicieusement la jauge. Par exemple, la *jauge de Coulomb*³ définie par $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$, permet de simplifier l'équation (6.7) qui se réduit alors à⁴

$$\text{équation de Poisson : } \nabla^2 \Phi = -\frac{\rho}{\epsilon_0}. \quad (6.9)$$

La *jauge de Lorenz*⁵ définie par

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \Phi}{\partial t} = 0, \quad (6.10)$$

est mieux adaptée à l'étude de la propagation des ondes électromagnétiques. Ainsi, en l'absence de charges, les équations de Maxwell peuvent s'exprimer sous la forme d'équations d'onde (équations de d'Alembert⁶)

$$\text{équations de d'Alembert : } c^2 \nabla^2 \Phi = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2}, \quad (6.11)$$

$$c^2 \nabla^2 \vec{A} = \frac{\partial^2 \vec{A}}{\partial t^2}. \quad (6.12)$$

2. Johann Carl Friedrich Gauss (1777-1855), mathématicien et savant allemand. Il a apporté des contributions majeures à de nombreux domaines des mathématiques, de la physique et de l'astronomie. André-Marie Ampère (1775-1836), savant français autodidacte. Il est l'un des pères fondateurs de l'électromagnétisme.

3. Charles-Augustin Coulomb (1736-1806), ingénieur et physicien français. Il est surtout connu pour ses travaux en mécanique et en électricité.

4. Siméon Denis Poisson (1781-1840), mathématicien et physicien français.

5. Ludvig Lorenz (1829-1891), physicien et mathématicien danois. Il s'est notamment intéressé à la propagation de la lumière.

6. Jean le Rond D'Alembert (1717-1783), savant français. Il est surtout connu pour son Encyclopédie.

Il est à noter que la dérivée par rapport au temps de l'équation (6.7) ajoutée à la divergence de l'équation (6.8) entraîne la relation suivante entre la densité de charge et la densité de courant :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}. \quad (6.13)$$

Cette équation exprime la conservation de la charge électrique. La variation de charge en un volume donné ne peut provenir que de la différence entre les courants entrants et sortants de ce volume et jamais de la création ou disparition spontanée de charges. Cette contrainte sur \vec{j} et ρ est totalement indépendante des champs électrique et magnétique.

À l'échelle microscopique, la matière est constituée de charges électriques. Ces charges peuvent être libres de se mouvoir à l'échelle macroscopique, comme les électrons de conduction dans un métal, auquel cas la notion de densité de charge apparaît naturellement. Mais ces charges peuvent également être localisées au sein des atomes, c'est-à-dire dans des volumes essentiellement nuls à l'échelle macroscopique. Dans ce dernier cas, la notion de densité de charge mérite d'être précisée. Considérons un volume δV contenant un ensemble de charges q_i . La densité de charges moyenne dans ce volume sera définie comme étant le rapport entre la charge totale $\delta Q(\delta V)$ et le volume δV . La densité de charge locale sera définie comme la valeur de la densité de charge moyenne dans la limite où un tel volume centré sur une position \vec{r} tend vers zéro :

$$\rho(\vec{r}, t) = \lim_{\delta V \rightarrow 0} \frac{\delta Q(\delta V)}{\delta V}. \quad (6.14)$$

Cette définition montre bien que la charge totale Q contenue dans un volume V fini sera donnée par la somme des $\delta Q(\delta V)$, ce qui se traduit dans la limite d'une partition de V en volumes δV infinitésimaux par :

$$Q(V) = \int_V \rho(\vec{r}, t) dV. \quad (6.15)$$

Remarquons que la charge totale dans un volume contenant une charge ponctuelle q située en \vec{r}_0 est évidemment indépendante de δV : $\delta Q(\delta V) = q$. Cela implique que la limite (6.14) est singulière. Une manière de contourner cette difficulté est d'introduire la distribution $\delta(\vec{r} - \vec{r}_0)$ qui présente les propriétés suivantes :

$$\int_V \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) dV = 1, \quad (6.16)$$

et plus généralement,

$$\int_V \varphi(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) dV = \varphi(\vec{r}_0), \quad (6.17)$$

pour n'importe quel champ $\varphi(\vec{r})$. La distribution $\delta(\vec{r} - \vec{r}_0)$ présente la propriété d'être nulle partout sauf en $\vec{r} = \vec{r}_0$ où elle devient infinie. De cette façon, nous pouvons exprimer la densité de charges sous la forme :

$$\rho(\vec{r}, t) = q \delta(\vec{r} - \vec{r}_0(t)). \quad (6.18)$$

Il est facile de vérifier à partir de l'équation (6.15) que cette définition conduit bien à $\delta Q(\delta V) = q$ quel que soit le volume δV entourant la charge q .

La distribution $\delta(\vec{r} - \vec{r}_0)$ peut se factoriser sous la forme d'un produit de trois distributions $\delta(x - x_0) \delta(y - y_0) \delta(z - z_0)$ en introduisant les coordonnées cartésiennes (x, y, z) du vecteur \vec{r} et (x_0, y_0, z_0) du vecteur \vec{r}_0 . Chacune de ces distributions vérifient des propriétés analogues aux relations (6.16) et (6.17), en particulier :

$$\int \varphi(x, y, z) \delta(x - x_0) dx = \varphi(x_0, y, z), \quad (6.19)$$

et des relations similaires pour les deux autres distributions $\delta(y - y_0)$ et $\delta(z - z_0)$. La distribution δ est connue sous le nom de *distribution de Dirac*⁷. Du point de vue mathématique, une distribution n'est pas à proprement parler une fonction, même si elle peut être considérée comme la limite de fonctions. Considérons par exemple les fonctions $f(x; \xi)$ définies par

$$f(x; \xi) = \begin{cases} 0 & \text{si } |x| > \xi/2 \\ 1/\xi & \text{si } |x| \leq \xi/2. \end{cases} \quad (6.20)$$

Dans la limite $\xi \rightarrow 0$, cette fonction est nulle partout sauf en $x = 0$ où elle tend vers l'infini, alors que l'intégrale de $f(x; \xi)$ est indépendante de ξ et vaut toujours 1, y compris dans la limite $\xi \rightarrow 0$. Nous pouvons donc considérer que

$$\lim_{\xi \rightarrow 0} f(x; \xi) = \delta(x). \quad (6.21)$$

Les fonctions $f(x; \xi)$ ne sont continues que par morceau. Nous pouvons néanmoins construire la distribution $\delta(x)$ comme la limite de fonctions C^∞ en choisissant par exemple des gaussiennes normalisées dont l'écart type tend vers 0.

Cette distribution de Dirac permet de définir des densités de charge et de courant associées à un ensemble discret de charges ponctuelles q_n dont les positions et les vitesses seront notées \vec{r}_n et \vec{v}_n :

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_n q_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n(t)), \quad (6.22)$$

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = \sum_n q_n \vec{v}_n(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_n(t)). \quad (6.23)$$

Ces équations permettent de faire le lien entre la description du milieu matériel à l'échelle macroscopique en termes de champs continus et sa description microscopique en terme de charges ponctuelles. Signalons que la charge totale est bien, comme le montre la formule (6.15), l'intégrale de volume de la densité de charge. Cependant, le courant total, souvent noté I , est par contre défini comme le nombre de charges traversant une surface d'aire Σ par unité de temps et est donc donné par une intégrale de surface :

$$I = \int_{\Sigma} \vec{j}(\vec{r}, t) \cdot d\vec{\Sigma}. \quad (6.24)$$

Pour avoir une description complète du système physique composé des charges et des champs \vec{E} et \vec{B} il ne reste plus qu'à définir l'influence de ces champs sur la dynamique des charges. Cette influence est donnée par l'expression de la force de Lorentz agissant sur la charge q_n :

$$\vec{\mathcal{F}}_n = q_n \left[\vec{E}(\vec{r}_n) + \vec{v}_n \times \vec{B}(\vec{r}_n) \right]. \quad (6.25)$$

Il est à noter que cette expression de la force de Lorentz n'est valable que dans la limite non relativiste, qui nous suffira amplement dans ce cours. Cette force ne dérive généralement pas d'un potentiel, sauf dans quelques cas particuliers que nous allons étudier dans les sections suivantes.

6.2 Polarisation des matériaux diélectriques

Contrairement à un matériau *conducteur*, un matériau *diélectrique* ne possède pas de charge libre de sorte que l'application d'un champ électrique n'engendre aucun courant. Néanmoins,

7. Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984), physicien anglais. Il étudie à Bristol et à Cambridge où il enseigne. Il est un des pères de la mécanique quantique. Il prédit notamment l'existence d'anti-particules. Il reçoit le prix Nobel de physique en 1933.

nous savons qu'à l'échelle microscopique la matière est formée de particules chargées, les électrons et les protons dans les noyaux atomiques, qui peuvent donc interagir avec le champ électrique. Calculons la force qu'exerce un champ électrique statique $\vec{E}(\vec{r})$ sur ces atomes, représentés par un ensemble de charges ponctuelles q_n . Dans cette limite, la force de Lorentz (6.25) se réduit à

$$\vec{\mathcal{F}}_{\text{elec}} = \sum_n q_n \vec{E}(\vec{r}_n), \quad (6.26)$$

que nous pouvons réécrire, en utilisant (6.17) et (6.22), sous la forme

$$\vec{\mathcal{F}}_{\text{elec}} = \int_V dV \sum_n q_n \vec{E}(\vec{r}_n) \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) = \int_V dV \sum_n q_n \vec{E}(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) = \int_V dV \rho(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}). \quad (6.27)$$

Supposons qu'à l'échelle des atomes, le champ électrique varie très peu. Nous pouvons alors remplacer le champ $\vec{E}(\vec{r})$ par un développement limité au premier ordre au voisinage d'un point \vec{r}_0 quelconque contenu dans le volume V :

$$\vec{E}(\vec{r}) \simeq \vec{E}(\vec{r}_0) + (\delta\vec{r} \cdot \vec{\nabla}_0) \vec{E}(\vec{r}_0) \quad (6.28)$$

en notant $\delta\vec{r} = \vec{r} - \vec{r}_0$ et $\vec{\nabla}_0$ le gradient par rapport à \vec{r}_0 . En insérant (6.28) dans (6.27), nous obtenons

$$\vec{\mathcal{F}}_{\text{elec}} = Q \vec{E}(\vec{r}_0) + \left(\vec{\mathcal{P}} \cdot \vec{\nabla}_0 \right) \vec{E}(\vec{r}_0), \quad (6.29)$$

avec

$$Q = \int_V dV \rho(\vec{r}), \quad (6.30)$$

$$\vec{\mathcal{P}} = \int_V dV \vec{\rho}(\vec{r}), \quad \vec{\rho}(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) \delta\vec{r}. \quad (6.31)$$

Q représente la charge électrique totale contenue dans le volume V . Le vecteur polarisation $\vec{\mathcal{P}}$ (ou moment dipolaire électrique) caractérise la manière dont les charges positives et négatives sont réparties au sein du matériau. Le vecteur $\vec{\rho}(\vec{r})$ est une densité de polarisation. Dans le cas de charges ponctuelles, le vecteur polarisation est donné par

$$\vec{\mathcal{P}} = \sum_n q_n \delta\vec{r}_n. \quad (6.32)$$

En particulier, une molécule qui peut être représentée par une charge positive q séparée par un vecteur $\delta\vec{r}$ d'une charge négative $-q$ aura un vecteur polarisation donné par $\vec{\mathcal{P}} = q\delta\vec{r}$ (le vecteur $\vec{\mathcal{P}}$ est donc orienté de la charge négative vers la charge positive).

Dans un matériau diélectrique, la charge Q est nulle puisque les charges sont confinées au sein des atomes, qui sont électriquement neutres. Ainsi, la force électrique (6.29) provient uniquement de la polarisation des atomes. Par contre, Q n'est pas nécessairement nulle dans un conducteur car le volume V peut contenir des charges libres. L'application du champ électrique a alors pour effet d'accélérer les charges libres, donnant naissance à un courant électrique. Dans un conducteur, les phénomènes de polarisation liés au deuxième terme dans (6.29) jouent donc un rôle négligeable. Dans la suite de cette section, nous ne nous intéresserons qu'aux corps diélectriques pour lesquels $Q = 0$. Nous pouvons montrer dans ce cas que le vecteur polarisation est indépendant de \vec{r}_0 :

$$\vec{\mathcal{P}} = \int_V dV \rho(\vec{r})(\vec{r} - \vec{r}_0) = \int_V dV \rho(\vec{r})\vec{r} - Q\vec{r}_0 = \int_V dV \rho(\vec{r})\vec{r}. \quad (6.33)$$

Remarquons que dans un champ électrique uniforme, c'est-à-dire tel que \vec{E} est le même en tout point, la force électrique $\vec{\mathcal{F}}_{\text{elec}}$ s'annule. Un atome ou une molécule possédant une polarisation $\vec{\mathcal{P}}$ subit néanmoins un moment de force qui tend à le ou la faire tourner de manière à aligner sa polarisation avec le champ externe. Nous pouvons facilement démontrer l'expression de ce moment de force pour un champ électrique quelconque :

$$\vec{\Gamma}_{\text{elec}} = \vec{\mathcal{P}} \times \vec{E}(\vec{r}_0). \quad (6.34)$$

Notons enfin que le développement (6.28) peut être poursuivi à des ordres supérieurs en introduisant des moments multipolaires. Cependant, dans la plupart des matériaux diélectriques, le terme lié au moment dipolaire et donc à la polarisation est très largement dominant.

En l'absence de champ magnétique (ou en présence d'un champ magnétique statique), nous avons d'après (6.2) que $\vec{\nabla} \times \vec{E} = \vec{0}$. Dans ce cas, la force électrique peut s'exprimer sous la forme

$$\vec{\mathcal{F}}_{\text{elec}} = \vec{\nabla}_0 \left(\vec{\mathcal{P}} \cdot \vec{E}(\vec{r}_0) \right), \quad (6.35)$$

en utilisant l'identité

$$\vec{\nabla}(\vec{U} \cdot \vec{V}) = (\vec{U} \cdot \vec{\nabla})\vec{V} + (\vec{V} \cdot \vec{\nabla})\vec{U} + \vec{U} \times \vec{\nabla} \times \vec{V} + \vec{V} \times \vec{\nabla} \times \vec{U} \quad (6.36)$$

valable pour n'importe quels champs de vecteurs \vec{U} et \vec{V} . Autrement dit, la force électrique (6.35) dérive d'une énergie potentielle donnée par

$$\mathcal{E}_{\text{elec}} = -\vec{\mathcal{P}} \cdot \vec{E}(\vec{r}_0). \quad (6.37)$$

Cette énergie est donc minimale lorsque $\vec{\mathcal{P}}$ et $\vec{E}(\vec{r}_0)$ sont alignés, ce qui est en accord avec l'expression (6.34) du moment de force. L'énergie potentielle d'un échantillon macroscopique de matière s'obtient en sommant simplement les énergies potentielles de chaque atome ou molécule. Si le champ électrique appliqué est uniforme et que le matériau diélectrique est homogène, l'énergie potentielle totale est alors donnée par $\mathcal{E}_{\text{elec}} = -\vec{\mathcal{P}} \cdot \vec{E}$, $\vec{\mathcal{P}}$ étant le vecteur polarisation non d'un atome ou d'une molécule mais de l'échantillon macroscopique considéré.

Le travail associé à une variation infinitésimale $d\vec{\mathcal{P}}$ de la polarisation de l'échantillon plongé dans un champ électrique uniforme \vec{E} est alors donné par

$$\delta W_{\text{elec}} = -d\mathcal{E}_{\text{elec}} = \vec{E} \cdot d\vec{\mathcal{P}}. \quad (6.38)$$

Remarquons que le travail s'exprime bien comme le produit d'une variable intensive par la variation d'une variable extensive.

Jusqu'à présent, nous avons implicitement supposé que l'échantillon possède une polarisation $\vec{\mathcal{P}}$ permanente, indépendamment du champ électrique appliqué. Or en l'absence de champ électrique, la plupart des matériaux diélectriques n'ont pas de polarisation : $\vec{\mathcal{P}} = \vec{0}$. Ils peuvent néanmoins acquérir une polarisation sous l'effet d'un champ électrique. Cette polarisation modifie le champ électrique, et peut également engendrer un champ magnétique car une variation dans le temps de la polarisation induit un courant de charges. En effet, en utilisant l'équation (6.32) nous trouvons que la dérivée partielle de $\vec{\mathcal{P}}$ par rapport au temps pour un ensemble discret de charges est donnée par

$$\frac{\partial \vec{\mathcal{P}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \sum_n q_n \delta \vec{r}_n = \sum_n q_n \vec{v}_n, \quad (6.39)$$

que nous pouvons exprimer localement sous la forme d'une densité de courant de polarisation

$$\frac{\partial \vec{\rho}}{\partial t} = \vec{j}_{\text{pol}}. \quad (6.40)$$

L'origine de ce courant peut se comprendre aisément en examinant la figure 6.1 où nous avons représenté plusieurs molécules polarisées. Une déformation ou une rotation de chaque atome ou molécule induit un déplacement effectif de charges même si les atomes ou les molécules ne se déplacent pas eux-mêmes. D'après l'équation (6.8) de Maxwell-Ampère, ce courant induit un champ magnétique. En vertu de la conservation de la charge (6.13), à la densité de courant de

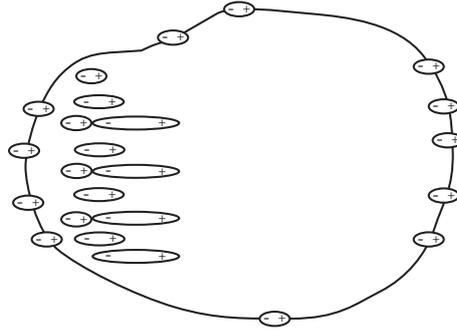


FIGURE 6.1 – La polarisation induit une densité de charge surfacique lorsqu'elle n'est pas tangente à la surface et ses variations spatiales peuvent induire une densité de charge volumique.

polarisation doit être associée une densité ρ_{pol} de charges de polarisation telle que

$$\frac{\partial \rho_{\text{pol}}}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}_{\text{pol}} = -\frac{\partial}{\partial t} \vec{\nabla} \cdot \vec{\rho}. \quad (6.41)$$

Par conséquent, la densité de charge volumique de polarisation est donnée par

$$\rho_{\text{pol}} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\rho}. \quad (6.42)$$

Donc d'après l'équation de Maxwell-Gauss (6.7), ces charges de polarisation induisent un champ électrique qui vient s'ajouter au champ \vec{E} . En utilisant le théorème de Green-Ostrogradski, nous pouvons montrer que l'intégrale de cette densité de charge de polarisation sur le volume

$$\int_V \rho_{\text{pol}} dV = -\int_V \vec{\nabla} \cdot \vec{\rho} dV = -\int_{\Sigma} d\vec{\Sigma} \cdot \vec{\rho}, \quad (6.43)$$

n'est pas nulle. Cela tient au fait que la surface elle-même est chargée avec une densité surfacique de charge de polarisation σ_{pol} donnée par

$$\sigma_{\text{pol}} = \vec{\rho} \cdot \vec{n}, \quad (6.44)$$

où \vec{n} est le vecteur unitaire perpendiculaire (et sortant) à la surface Σ . Lorsque la polarisation des molécules est tangente à la surface, les charges des molécules se compensent de proche en proche et $\sigma_{\text{pol}} = 0$ comme le montre la figure 6.1. Au contraire, la densité surfacique de charge est maximale lorsque la polarisation est perpendiculaire à la surface. Il est facile de voir que l'ensemble des molécules est bien électriquement neutre

$$\int_{\Sigma} d\Sigma \sigma_{\text{pol}} + \int_V \rho_{\text{pol}} dV = 0. \quad (6.45)$$

6.3 Aimantation des matériaux magnétiques

Considérons maintenant un matériau plongé dans un champ magnétique statique $\vec{B}(\vec{r})$. A l'échelle microscopique, l'ensemble des charges ponctuelles q_n et animées d'une vitesse \vec{v}_n , subissent une force de Lorentz, qui d'après (6.25), est donnée par

$$\vec{\mathcal{F}}_{\text{mag}} = \sum_n q_n \vec{v}_n \times \vec{B}(\vec{r}_n). \quad (6.46)$$

que nous pouvons réécrire, en utilisant (6.17) et (6.23), sous la forme

$$\begin{aligned} \vec{\mathcal{F}}_{\text{mag}} &= \int_V dV \sum_n q_n \vec{v}_n \times \vec{B}(\vec{r}_n) \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) \\ &= \int_V dV \sum_n q_n \vec{v}_n \times \vec{B}(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_n) = \int_V dV \vec{j}(\vec{r}) \times \vec{B}(\vec{r}). \end{aligned} \quad (6.47)$$

Supposons que le champ magnétostatique varie peu à l'échelle de la distribution de charges de sorte que nous pouvons remplacer $\vec{B}(\vec{r})$ par un développement limité au premier ordre au voisinage d'un point \vec{r}_0 quelconque contenu dans le volume V :

$$\vec{B}(\vec{r}) \simeq \vec{B}(\vec{r}_0) + (\delta\vec{r} \cdot \vec{\nabla}_0) \vec{B}(\vec{r}_0) \quad (6.48)$$

en notant $\delta\vec{r} = \vec{r} - \vec{r}_0$ et $\vec{\nabla}_0$ le gradient par rapport à \vec{r}_0 . En insérant (6.48) dans (6.47) et en introduisant des indices latins i, j, \dots pour les coordonnées cartésiennes des vecteurs (cf. appendice), nous obtenons

$$\mathcal{F}_{\text{mag}i} = \left(\vec{J} \times \vec{B}(\vec{r}_0) \right)_i + \epsilon_{ijk} \left(\int_V dV j^j(\vec{r}) \delta r^l \right) \nabla_{0l} B^k(\vec{r}_0). \quad (6.49)$$

Le symbole de Levi-Civita ϵ_{ijk} vaut 1 si les indices sont une permutation paire de (x, y, z) , -1 si les indices sont une permutation impaire de (x, y, z) et 0 si deux indices au moins sont identiques. Le vecteur \vec{J} représente le courant électrique total dans le volume V

$$\vec{J} = \int_V dV \vec{j}(\vec{r}). \quad (6.50)$$

De l'identité

$$\vec{\nabla} \cdot (f g \vec{j}) = g(\vec{j} \cdot \vec{\nabla})f + f(\vec{j} \cdot \vec{\nabla})g + f g \vec{\nabla} \cdot \vec{j} \quad (6.51)$$

valable pour n'importe quels champs scalaires f et g , nous obtenons

$$\int_V dV \vec{\nabla} \cdot (f g \vec{j}) = \int_V dV \left(g \vec{j} \cdot \vec{\nabla} f + f \vec{j} \cdot \vec{\nabla} g + f g \vec{\nabla} \cdot \vec{j} \right). \quad (6.52)$$

Le membre de gauche peut s'exprimer comme une intégrale de surface par le théorème de Green-Ostrogradski. Supposons qu'aucun courant électrique ne rentre ou ne sorte du volume. Des courants électriques peuvent néanmoins exister à l'intérieur du volume V , mais le courant \vec{j} est nul à la surface. Par conséquent l'intégrale de surface est égale à zéro. Si nous supposons de plus que la densité de charges ne varie pas au cours du temps, l'équation (6.13) implique que $\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0$. Nous obtenons ainsi

$$\int_V dV g(\vec{j} \cdot \vec{\nabla})f = - \int_V dV f(\vec{j} \cdot \vec{\nabla})g. \quad (6.53)$$

En substituant $f = \delta r^l$ et $g = \delta r^j$, nous trouvons

$$\int_V dV j^j(\vec{r}) \delta r^l = - \int_V dV j^l(\vec{r}) \delta r^j. \quad (6.54)$$

L'identité (6.53) pour $f = 1$ et $g = r^j$ implique que le courant électrique total \vec{J} doit être nul :

$$\vec{J} = \int_V dV \vec{j}(\vec{r}) = \vec{0}. \quad (6.55)$$

Nous pouvons ainsi réécrire l'équation (6.49) comme

$$\begin{aligned} \mathcal{F}_{\text{mag}i} &= \frac{1}{2} \epsilon_{ijk} \left[\int_V dV (j^j(\vec{r}) \delta r^l - j^l(\vec{r}) \delta r^j) \right] \nabla_{0l} B^k(\vec{r}_0) \\ &= \epsilon_{ijk} \epsilon^{lm} \mathcal{M}_m \nabla_{0l} B^k(\vec{r}_0) \end{aligned} \quad (6.56)$$

où nous avons introduit le vecteur d'aimantation $\vec{\mathcal{M}}$ défini par

$$\vec{\mathcal{M}} = \frac{1}{2} \int_V \delta \vec{r} \times \vec{j}(\vec{r}) dV. \quad (6.57)$$

Nous pouvons définir également une densité d'aimantation $\vec{m}(\vec{r})$

$$\vec{m}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \delta \vec{r} \times \vec{j}(\vec{r}). \quad (6.58)$$

En l'absence de courant total, $\vec{J} = 0$, l'aimantation est indépendante de \vec{r}_0 :

$$\vec{\mathcal{M}} = \frac{1}{2} \int_V (\vec{r} - \vec{r}_0) \times \vec{j}(\vec{r}) dV = \frac{1}{2} \int_V \vec{r} \times \vec{j}(\vec{r}) dV - \frac{1}{2} \vec{r}_0 \times \vec{J} = \frac{1}{2} \int_V \vec{r} \times \vec{j}(\vec{r}) dV. \quad (6.59)$$

En utilisant l'identité,

$$\epsilon_{ijk} \epsilon^{ljm} = \delta_i^l \delta_k^m - \delta_i^m \delta_k^l, \quad (6.60)$$

nous obtenons

$$\mathcal{F}_{\text{mag}i} = -\mathcal{M}_i \nabla_{0l} B^l(\vec{r}_0) + \mathcal{M}_l \nabla_{0i} B^l(\vec{r}_0). \quad (6.61)$$

Le premier terme est nul en vertu de la première équation de Maxwell (6.1) et comme $\vec{\mathcal{M}}$ est indépendant de \vec{r}_0 , nous pouvons exprimer la force magnétique sous la forme

$$\vec{\mathcal{F}}_{\text{mag}} = \vec{\nabla}_0 \left(\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B}(\vec{r}_0) \right). \quad (6.62)$$

La force magnétique dérive donc de l'énergie potentielle

$$\mathcal{E}_{\text{mag}} = -\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B}(\vec{r}_0). \quad (6.63)$$

Cette énergie est minimale lorsque $\vec{\mathcal{M}}$ et $\vec{B}(\vec{r}_0)$ sont alignés. Par conséquent, même si $\vec{\mathcal{F}}_{\text{mag}} = \vec{0}$ pour un champ magnétique uniforme, les atomes et molécules sont soumis à un moment de force dont l'expression générale est donnée par

$$\vec{\Gamma}_{\text{mag}} = \vec{\mathcal{M}} \times \vec{B}(\vec{r}_0). \quad (6.64)$$

L'énergie potentielle d'un échantillon macroscopique homogène soumis à un champ magnétique uniforme est donnée par $\mathcal{E}_{\text{mag}} = -\vec{\mathcal{M}} \cdot \vec{B}$, $\vec{\mathcal{M}}$ étant le vecteur aimantation de l'échantillon considéré. Le travail associé à une variation infinitésimale $d\vec{\mathcal{M}}$ de l'aimantation de l'échantillon plongé dans un champ magnétique uniforme \vec{B} est alors donné par

$$\delta W_{\text{mag}} = -d\mathcal{E}_{\text{mag}} = \vec{B} \cdot d\vec{\mathcal{M}}. \quad (6.65)$$

Remarquons que comme pour le travail électrique, le travail magnétique s'exprime bien comme le produit d'une variable intensive par la variation d'une variable extensive. Notons que cette expression suppose l'existence d'une aimantation indépendamment du champ magnétique appliqué. Or la plupart des matériaux n'acquiert une aimantation que sous l'effet d'un champ magnétique. Nous avons également fait l'hypothèse implicite que le champ magnétique n'est pas modifié par la présence du milieu matériel. Or, comme nous allons le montrer dans la suite de cette section, l'aimantation se traduit par un courant de charges qui induit un champ magnétique d'après l'équation de Maxwell-Ampère (6.8).

L'aimantation $\vec{\mathcal{M}}$ d'un matériau caractérise la distribution des courants électriques induits par les constituants microscopiques (atomes ou molécules). L'aimantation d'un ensemble de charges ponctuelles est donnée par

$$\vec{\mathcal{M}} = \frac{1}{2} \sum_n q_n \vec{r}_n \times \vec{v}_n. \tag{6.66}$$

La densité d'aimantation associée à cette distribution de charges est donnée par

$$\vec{m}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \sum_n q_n \vec{r}_n \times \vec{v}_n \delta(\vec{r} - \vec{r}_n(t)).$$

L'exemple le plus simple est la boucle de courant correspondant à des charges circulant toutes à la même vitesse v sur une trajectoire circulaire de rayon R . Dans ce cas (voir la figure 6.2), si

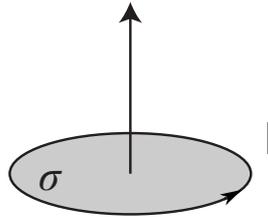


FIGURE 6.2 – Aimantation d'une boucle parcourue par un courant I et d'aire σ . Le vecteur aimantation $\vec{\mathcal{M}}$, représenté par une flèche, est perpendiculaire à la boucle et a pour norme $\mathcal{M} = I\sigma$.

l'origine des coordonnées est placée au centre de cette boucle, les vecteurs \vec{r}_i et \vec{v}_i sont toujours perpendiculaires entre eux et leur produit vectoriel est perpendiculaire au plan de la boucle. La valeur de l'aimantation est alors donnée par $QRv/2$. Le courant dans la boucle I est défini par la charge passant en un point de la boucle par unité de temps : $Qv/(2\pi R)$. L'aimantation associée à une boucle de courant peut donc s'exprimer comme $\mathcal{M} = I\pi R^2 = I\sigma$ où $\sigma = \pi R^2$ est la surface de la boucle.

Considérons maintenant un chemin fermé de longueur L dans un milieu contenant un grand nombre de boucles de courant de très petite taille. Chaque boucle porte une aimantation donnée par $d\vec{\mathcal{M}} = Id\vec{\sigma}$, où I est le courant et $d\vec{\sigma}$ un vecteur perpendiculaire à la boucle et dont le module est égal à la surface de la boucle. Notons n le nombre de boucles traversées par unité de longueur du chemin. Un tronçon de longueur $1/n$ contient donc une seule boucle. Par conséquent, la densité d'aimantation le long du chemin est donnée par $\vec{m} = d\vec{\mathcal{M}}/dV$, où dV est le volume du cylindre de base $d\sigma$ et de longueur $1/n$, d'où $dV = d\sigma \cos(\theta)/n$ avec θ l'angle entre $d\vec{\sigma}$ et la tangente au chemin. L'intégration de la densité d'aimantation le long du contour est donc donnée par

$$\oint \vec{m} \cdot d\vec{\ell} = \oint \frac{d\vec{\mathcal{M}}}{dV} \cdot d\vec{\ell} = \oint I n d\ell = I n L. \tag{6.67}$$

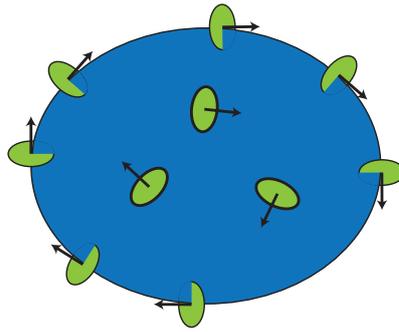


FIGURE 6.3 – Contribution de boucles de courant au courant traversant une surface délimitée par un chemin fermé. Seules les boucles traversées par ce chemin contribuent au courant.

Calculons maintenant le courant total traversant la surface Σ délimitée par le chemin fermé. Comme le montre la figure 6.3, seules les boucles situées sur les bords de la surface contribuent au courant. En effet, une boucle intérieure intersecte la surface en deux points : la surface est traversée par un courant I en un point et par un courant opposé en l'autre point donc globalement le courant est nul. Le courant total est donc égal au nombre de boucles le long du chemin multiplié par le courant dans chaque boucle I , c'est-à-dire également à nLI :

$$\int_{\Sigma} \vec{j} \cdot d\vec{\Sigma} = I n L. \quad (6.68)$$

Or d'après le théorème de Stokes, nous pouvons réécrire (6.67) sous la forme

$$\oint \vec{m} \cdot d\vec{\ell} = \int_{\Sigma} \vec{\nabla} \times \vec{m} \cdot d\vec{\Sigma} = I n L, \quad (6.69)$$

Nous pouvons donc en conclure qu'une densité d'aimantation dont le rotationnel n'est pas nul implique une densité de courant que nous appellerons courant d'aimantation

$$\vec{j}_m = \vec{\nabla} \times \vec{m}. \quad (6.70)$$

Il n'y a pas lieu d'associer une charge d'aimantation à ce courant puisque sa divergence est automatiquement nulle. Remarquons enfin que la plupart des particules élémentaires, y compris les particules neutres, sont porteuses d'une aimantation intrinsèque dont l'origine ne peut être expliquée dans le cadre de la mécanique classique. En particulier, les électrons de conduction dans un métal portent une aimantation intrinsèque. Cette aimantation génère également un courant d'après l'équation (6.70). L'ensemble des courants d'aimantation induit un champ magnétique. Par conséquent, aussi bien les matériaux conducteurs que les matériaux diélectriques présentent des propriétés magnétiques.

6.4 Équations de Maxwell dans la matière

De manière générale, la présence d'un champ électromagnétique se traduit par une polarisation et une aimantation d'un milieu matériel, qui elles-mêmes induisent un champ électromagnétique. Il nous faut donc compléter les équations de Maxwell de manière à prendre en compte ces effets.

Il est très répandu d'exprimer les équations de Maxwell en décomposant explicitement la charge électrique en une charge libre provenant donc de particules pouvant se mouvoir indépendamment des autres particules chargées et une charge de polarisation. De même, le courant est la somme d'un courant libre, d'un courant de polarisation et d'un courant d'aimantation. Ce faisant, les équations (6.1) et (6.2) restent bien sûr inchangées

puisqu'elles ne contiennent ni la densité de charge, ni la densité de courant. Par contre l'équation (6.7) peut se réécrire :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho_{\text{libre}}}{\epsilon_0} + \frac{\rho_{\text{pol}}}{\epsilon_0} = \frac{\rho_{\text{libre}}}{\epsilon_0} - \frac{\vec{\nabla} \cdot \vec{\mathcal{P}}}{\epsilon_0}, \quad (6.71)$$

ou encore, en introduisant le vecteur excitation électrique, parfois encore désigné par déplacement électrique, $\vec{\mathcal{D}} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{\mathcal{P}}$,

$$\text{équation de Maxwell-Gauss : } \vec{\nabla} \cdot \vec{\mathcal{D}} = \rho_{\text{libre}}, \quad (6.72)$$

De même, l'équation (6.8) peut se réécrire :

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j}_{\text{libre}} + \mu_0 \vec{j}_{\text{pol}} + \mu_0 \vec{j}_{\text{m}} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \mu_0 \vec{j}_{\text{libre}} + \mu_0 \frac{\partial \vec{\mathcal{P}}}{\partial t} + \mu_0 \vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{M}} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}, \quad (6.73)$$

ou encore, en introduisant le vecteur excitation magnétique $\vec{\mathcal{H}} = \vec{B}/\mu_0 - \vec{\mathcal{M}}$:

$$\text{équation de Maxwell-Ampère : } \vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{H}} = \vec{j}_{\text{libre}} + \vec{j}_{\text{dép}}, \quad (6.74)$$

$\vec{j}_{\text{dép}}$ représentant le courant de déplacement défini par

$$\vec{j}_{\text{dép}} = \frac{\partial \vec{\mathcal{D}}}{\partial t}. \quad (6.75)$$

Le champ \vec{B} est généralement appelé induction magnétique pour le distinguer du champ $\vec{\mathcal{H}}$. Cependant, dans ce cours nous désignerons \vec{B} comme étant le champ magnétique. Les équations (6.72) et (6.74) constituent les formes les plus courantes des équations de Maxwell dans la matière. Remarquons que les champs $\vec{\mathcal{D}}$ et $\vec{\mathcal{H}}$ ne sont pas uniquement déterminés par les charges libres et les courants libres. Cela tient au fait que les équations de contraintes (6.1) et (6.2) n'ont pas d'équivalent pour les champs $\vec{\mathcal{D}}$ et $\vec{\mathcal{H}}$.

6.5 Équations d'état des milieux diélectriques et magnétiques

De la même manière qu'il faut préciser une relation d'état entre la pression, le volume, le nombre de particules et la température d'un gaz, il est nécessaire de connaître le lien entre la polarisation $\vec{\mathcal{P}}$ et le champ électrique \vec{E} pour les milieux diélectriques, l'aimantation $\vec{\mathcal{M}}$ et le champ $\vec{\mathcal{H}}$ pour les milieux magnétiques. De nombreux matériaux présentent une polarisation proportionnelle au champ électrique :

$$\vec{\mathcal{P}} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (6.76)$$

où le nombre sans dimension χ_e est la susceptibilité diélectrique du milieu. Nous admettrons que ce coefficient est toujours positif. Dans ce cas, nous avons

$$\vec{\mathcal{D}} = \epsilon \vec{E} \quad (6.77)$$

où $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi_e) > \epsilon_0$ est la permittivité diélectrique du milieu. Une telle relation de proportionnalité entre polarisation et champ électrique suppose que le milieu soit homogène et isotrope. Le comportement linéaire entre $\vec{\mathcal{P}}$ et \vec{E} suppose de plus que le champ électrique

n'est pas trop fort. Certains matériaux diélectriques sont constitués de molécules dites polaires, comme l'eau par exemple, qui possèdent une polarisation même en l'absence de champ électrique. Cependant ces polarisations sont généralement orientées de manière désordonnée et aucune polarisation macroscopique n'est observée. Par contre l'application d'un champ électrique introduit une orientation privilégiée et une polarisation macroscopique peut alors apparaître. Des matériaux diélectriques dont les molécules ne sont pas polarisées peuvent néanmoins acquérir une polarisation en présence d'un champ électrique. Les matériaux ne présentant une polarisation qu'en réponse à l'application d'un champ électrique sont appelés *paraélectriques*. Certains matériaux dits *ferroélectriques* peuvent présenter une polarisation macroscopique même en l'absence de champ électrique. Selon la température, un même matériau peut être paraélectrique ou ferroélectrique. La température de transition entre les deux comportements est appelée la *température de Curie*. La transition peut être du premier ou du deuxième ordre. Les transitions du deuxième ordre peuvent être décrites par la théorie de Landau que nous avons étudiée au chapitre 5. Le paramètre d'ordre est alors la polarisation.

Certains matériaux magnétiques présentent une aimantation proportionnelle à l'excitation magnétique

$$\vec{m} = \chi_m \vec{\mathcal{H}}, \quad (6.78)$$

où χ_m est la *susceptibilité magnétique du milieu*. L'induction magnétique est alors donnée par

$$\vec{B} = \mu \vec{\mathcal{H}} \quad (6.79)$$

où $\mu = \mu_0(1 + \chi_m)$ est la *perméabilité magnétique du milieu* (ce coefficient ne doit pas être confondu avec le potentiel chimique). De nouveau, cela implique que ces matériaux soient homogènes et isotropes. Contrairement à la susceptibilité diélectrique, la susceptibilité magnétique peut être positive ou négative. Les matériaux possédant une susceptibilité magnétique positive sont qualifiés de *paramagnétiques*. A l'inverse, les matériaux *diamagnétiques* présentent une susceptibilité magnétique négative. En général, la valeur absolue de la susceptibilité magnétique est beaucoup plus importante dans un paramagnétique que dans un diamagnétique. Comme pour les ferroélectriques, il existe des matériaux *ferromagnétiques* présentant une aimantation permanente en l'absence de champ magnétique. La température de transition entre les comportements paramagnétique et ferromagnétique est de nouveau appelée température de Curie. La transition est généralement du deuxième ordre avec l'aimantation comme paramètre d'ordre. Notons que les relations (6.76) et (6.78) doivent être considérées comme des équations d'état du milieu. Elles dépendent donc fortement de la nature microscopique de ce milieu et les relations linéaires présentées ici ne sont donc pas universellement valables.

6.6 Champ électromagnétique à l'interface entre deux milieux en régime permanent

En appliquant les équations de Maxwell (6.1), (6.2), (6.72) et (6.74) en régime permanent, nous pouvons démontrer qu'à l'interface entre deux milieux 1 et 2 (caractérisés par des équations d'état différentes) les champs doivent satisfaire les relations de passage suivantes :

$$\vec{E}_{1T} = \vec{E}_{2T}, \quad (6.80)$$

$$\vec{\mathcal{D}}_{1N} - \vec{\mathcal{D}}_{2N} = \sigma_{\text{libre}} \vec{n}_{2 \rightarrow 1}, \quad (6.81)$$

$$\vec{B}_{1N} = \vec{B}_{2N}, \quad (6.82)$$

$$\vec{\mathcal{H}}_{1T} - \vec{\mathcal{H}}_{2T} = \vec{j}_{\text{libre}}^{\text{surf}} \times \vec{n}_{2 \rightarrow 1}, \quad (6.83)$$

où $\vec{n}_{2 \rightarrow 1}$ représente un vecteur unitaire perpendiculaire à la surface et orienté du milieu 2 vers le milieu 1, les indices N et T désignent les composantes normale et tangentielle des champs respectivement⁸, σ_{libre} est la densité surfacique de charges libres et $\vec{j}_{\text{libre}}^{\text{surf}}$ le courant surfacique associé aux charges libres.

6.7 Thermodynamique et électromagnétisme

Dans les sections précédentes, nous avons montré que sous l'effet d'un champ électromagnétique un milieu matériel peut acquérir une polarisation et une aimantation, qui modifient en retour le champ électromagnétique. Par conséquent, du point de vue thermodynamique le milieu matériel considéré est indissociable du champ électromagnétique avec lequel il interagit.

Supposons qu'un matériau diélectrique et/ou magnétique soit soumis à un champs électromagnétique, produit par les charges libres d'un ou de plusieurs conducteurs. En pratique, les conducteurs sont généralement des électrodes (pour l'étude des diélectriques) ou des circuits électriques (pour l'étude des substances magnétiques). Nous définirons le système thermodynamique comme étant l'ensemble formé par le matériau étudié et les conducteurs, comme l'illustre la figure 6.4. Considérons une distribution de charges ponctuelles q_n animées d'une vitesse \vec{v}_n . Ces charges, qui peuvent être libres (dans les conducteurs) ou liées à l'intérieur d'atomes ou de molécules (dans le matériau étudié), induisent un champ électrique \vec{E} et un champ magnétique \vec{B} . Ces derniers modifient en retour la dynamique des charges via la force de Lorentz donnée par l'équation (6.25).

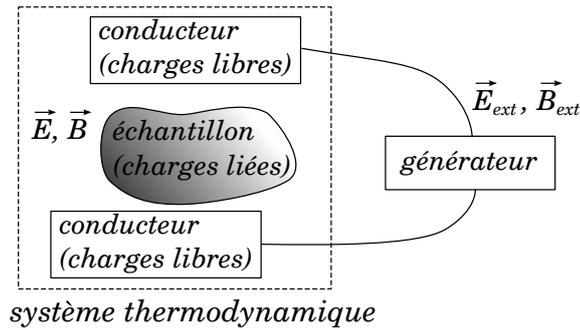


FIGURE 6.4 – Représentation schématique du système thermodynamique pour un échantillon soumis à des champs électromagnétiques engendrés par des conducteurs, eux-mêmes alimentés par un générateur.

Les conducteurs peuvent être reliés à des générateurs, sources d'un champ électromagnétique externe au système (c'est-à-dire un champ produit par des charges et des courants extérieurs au système). Ce champ externe induit un mouvement des charges libres dans les conducteurs et se traduit par l'échange de travail électromagnétique. Le travail électromagnétique associé à un déplacement infinitésimal des charges libres pendant le temps dt en présence d'un champ électrique externe \vec{E}_{ext} et d'un champ magnétique externe \vec{B}_{ext} est donné par

$$\delta W_{\text{em}}^{\text{tot}} = \sum_n q_n \vec{E}_{\text{ext}}(\vec{r}_n) \cdot \vec{v}_n dt, \quad (6.84)$$

ou de manière équivalente en fonction de la densité de courant (libre) $\vec{j}_{\text{libre}}(\vec{r})$,

$$\delta W_{\text{em}}^{\text{tot}} = dt \int_V \vec{j}_{\text{libre}}(\vec{r}) \cdot \vec{E}_{\text{ext}}(\vec{r}) dV, \quad (6.85)$$

8. Ainsi, $\vec{E}_{1N} = (\vec{E} \cdot \vec{n}_{2 \rightarrow 1}) \vec{n}_{2 \rightarrow 1}$ et $\vec{E}_{1T} = \vec{E} - \vec{E}_{1N}$.

où V désigne un volume englobant toutes les charges du système. Remarquons que le déplacement est perpendiculaire à la force magnétique de sorte que le travail magnétique est nul. En utilisant l'équation de Maxwell-Ampère (6.74), puis l'équation de Maxwell-Faraday (6.2) nous pouvons démontrer l'identité de Poynting :

$$\vec{j}_{\text{libre}} \cdot \vec{E}_{\text{ext}} = \left(\vec{\nabla} \times \vec{\mathcal{H}} - \frac{\partial \vec{\mathcal{D}}}{\partial t} \right) \cdot \vec{E}_{\text{ext}} = \vec{\nabla} \cdot \left(\vec{\mathcal{H}} \times \vec{E}_{\text{ext}} \right) - \vec{\mathcal{H}} \cdot \frac{\partial \vec{B}_{\text{ext}}}{\partial t} - \vec{E}_{\text{ext}} \cdot \frac{\partial \vec{\mathcal{D}}}{\partial t}. \quad (6.86)$$

Supposons que le système soit à chaque instant en équilibre mécanique avec le milieu extérieur. Cela signifie que la force de Lorentz associée au champ électromagnétique externe doit être exactement compensée par la force de Lorentz associée au champ électromagnétique interne (engendré par les charges et les courants du système). Comme la somme des forces doit être nulle quelles que soient les valeurs des charges et leurs vitesses, nous en déduisons que $\vec{E}_{\text{ext}} = -\vec{E}$ et $\vec{B}_{\text{ext}} = -\vec{B}$. En remplaçant l'équation (6.86) dans (6.85), et en appliquant le théorème de Green-Ostrogradski, nous trouvons

$$\delta W_{\text{em}}^{\text{tot}} = -dt \int_{\Sigma} \vec{\mathcal{H}} \times \vec{E} \cdot d\vec{\Sigma} + dt \int_V \vec{\mathcal{H}} \cdot \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} dV + dt \int_V \vec{E} \cdot \frac{\partial \vec{\mathcal{D}}}{\partial t} dV, \quad (6.87)$$

Σ désignant la surface englobant le volume V du système. Nous admettrons que pour des charges et des courants localisés dans une région finie de l'espace, l'intégrale de surface tend vers zéro dans la limite des grands volumes. En notant $d\vec{B} = \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} dt$ et $d\vec{\mathcal{D}} = \frac{\partial \vec{\mathcal{D}}}{\partial t} dt$, nous obtenons finalement l'expression générale du travail lors d'une transformation réversible

$$\text{travail électromagnétique : } \delta W_{\text{em}}^{\text{tot}} = \int_V \left(\vec{\mathcal{H}} \cdot d\vec{B} + \vec{E} \cdot d\vec{\mathcal{D}} \right) dV. \quad (6.88)$$

Dans le cas d'un milieu homogène, l'intégration est immédiate et conduit à l'expression

$$\delta W_{\text{em}}^{\text{tot}} = V \left(\vec{\mathcal{H}} \cdot d\vec{B} + \vec{E} \cdot d\vec{\mathcal{D}} \right). \quad (6.89)$$

Si, de plus, le milieu est isotrope et linéaire, c'est-à-dire tel que $\vec{B} = \mu \vec{\mathcal{H}}$ et $\vec{\mathcal{D}} = \epsilon \vec{E}$, nous obtenons

$$\frac{\delta W_{\text{em}}^{\text{tot}}}{V} = d \left(\frac{B^2}{2\mu} + \epsilon \frac{E^2}{2} \right) = d \left(\frac{\vec{\mathcal{H}} \cdot \vec{B}}{2} + \frac{\vec{E} \cdot \vec{\mathcal{D}}}{2} \right). \quad (6.90)$$

Dans ce dernier cas, le travail s'exprime par une différentielle totale exacte : le travail échangé au cours d'une transformation quelconque sera donc indépendant du chemin suivi. En pratique, nous choisirons le chemin qui conduit aux calculs les plus simples. Remarquons enfin que les termes entre parenthèses dans l'équation (6.90) représentent l'opposé de la densité d'énergie potentielle électromagnétique du milieu.

L'expression du travail électromagnétique permet d'obtenir les expressions de tous les potentiels thermodynamiques du système à partir des principes thermodynamiques. Ainsi, le premier principe nous enseigne que la variation d'énergie interne lors d'une transformation réversible est donnée par $dU = \delta Q + \delta W + \delta C$, et d'après le deuxième principe $\delta Q = T dS$. Pour simplifier la discussion, nous ferons l'hypothèse que le système ne comporte qu'un seul type de particules donc $\delta C = \mu dN$. En supposant que le système soit homogène et en utilisant l'expression (6.89), nous obtenons ainsi

$$dU = T dS - P dV + V \vec{\mathcal{H}} \cdot d\vec{B} + V \vec{E} \cdot d\vec{\mathcal{D}} + \mu dN. \quad (6.91)$$

Puisque cette expression ne fait intervenir que des variables d'état, elle reste valable quelle que soit la nature de la transformation (réversible ou irréversible). Nous pouvons calculer l'énergie interne du système par intégration en nous servant du troisième principe pour fixer la constante d'intégration. Les autres potentiels thermodynamiques s'en déduisent facilement.

L'expression (6.88) inclut non seulement le travail échangé avec le milieu diélectrique et/ou magnétique, mais également le travail échangé avec les conducteurs. Il serait souhaitable de distinguer ces deux contributions afin de pouvoir étudier la thermodynamique du seul matériau diélectrique et/ou magnétique. Malheureusement, une telle décomposition est généralement impossible en raison des phénomènes de polarisation et d'aimantation, qui sont eux-mêmes la conséquence de la longue portée des interactions électromagnétiques. Nous pouvons néanmoins introduire des fonctions thermodynamiques propres au matériau étudié en comparant deux situations différentes : d'une part le matériau diélectrique et/ou magnétique plongé dans le champ électromagnétique produit par les conducteurs (le champ électromagnétique étant lui-même modifié par la polarisation et l'aimantation de l'échantillon), d'autre part le champ électromagnétique produit par les seuls conducteurs en l'absence du matériau diélectrique et/ou magnétique. Toutes les quantités se référant à la deuxième situation seront désignées par un indice 0. Nous aurons notamment les relations $\vec{\mathcal{D}}_0 = \epsilon_0 \vec{E}_0$ et $\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{\mathcal{H}}_0$. Dans de nombreuses applications, le nombre de particules dans le système de même que la température sont fixés. La fonction thermodynamique la plus adaptée est donc l'énergie libre. La procédure que nous allons décrire se généralise aisément à d'autres fonctions thermodynamiques. Nous définirons l'énergie libre propre au matériau diélectrique et/ou magnétique comme

$$\mathcal{F} \equiv F - F_0, \quad (6.92)$$

où F et F_0 désignent respectivement l'énergie libre du système global (matériau diélectrique et/ou magnétique + conducteurs) en présence et en l'absence du matériau étudié. Remarquons que cette définition n'affectera en rien les propriétés thermodynamiques intrinsèques au matériau diélectrique et/ou magnétique. En effet, si X désigne une variable d'état propre à ce matériau, alors nous aurons $\partial \mathcal{F} / \partial X = \partial F / \partial X$ puisque par définition F_0 représente une énergie libre en l'absence du matériau. A température constante et pour un nombre fixe de particules, la variation de l'énergie libre n'est rien d'autre que le travail. Supposons que le système n'échange pas d'autre forme de travail que le travail électromagnétique. Nous définirons ainsi le travail électromagnétique propre au matériau comme

$$\delta \mathcal{W}_{\text{em}} = d\mathcal{F}. \quad (6.93)$$

Considérons pour le moment un matériau diélectrique plongé dans un champ électrique \vec{E} , et supposons que le système n'échange que du travail électrique. Après quelques manipulations, nous pouvons écrire

$$\delta \mathcal{W}_{\text{elec}} = d\mathcal{F} = V \left(\vec{E} \cdot d\vec{\mathcal{D}} - \vec{E}_0 \cdot d\vec{\mathcal{D}}_0 \right) \quad (6.94)$$

$$= V \left[d\vec{\mathcal{D}} \cdot (\vec{E} - \vec{E}_0) - \vec{\mathcal{D}}_0 \cdot (d\vec{E}_0 - d\vec{E}) + d\vec{\mathcal{P}} \cdot \vec{E}_0 \right]. \quad (6.95)$$

L'expression du travail électrique prend une forme particulièrement simple si nous choisissons comme situation de référence, un état dans lequel le champ électrique \vec{E}_0 est le même qu'en présence du diélectrique : $\vec{E}_0 \equiv \vec{E}$ donc $d\vec{E}_0 = d\vec{E}$. En introduisant la polarisation totale $\vec{\mathcal{P}} = V\vec{\mathcal{P}}$, nous retrouvons ainsi l'expression (6.38) du travail pour un système thermodynamique formé du diélectrique seul :

$$\delta \mathcal{W}_{\text{elec}} = \vec{E}_0 \cdot d\vec{\mathcal{P}}. \quad (6.96)$$

De manière similaire, considérons un matériau plongé dans un champ magnétique \vec{B} , et supposons que le système n'échange que du travail magnétique. Ce dernier peut s'exprimer sous forme

$$\delta W_{\text{mag}} = d\mathcal{F} = V \left(\vec{\mathcal{H}} \cdot d\vec{B} - \vec{\mathcal{H}}_0 \cdot d\vec{B}_0 \right) \quad (6.97)$$

$$= V \left[d\vec{B} \cdot (\vec{\mathcal{H}} - \vec{\mathcal{H}}_0) - \vec{B}_0 \cdot (d\vec{\mathcal{H}}_0 - d\vec{\mathcal{H}}) + d\vec{m} \cdot \vec{B}_0 \right]. \quad (6.98)$$

Nous retrouvons l'expression (6.65) du travail en choisissant un état de référence tel que $\vec{\mathcal{H}}_0 \equiv \vec{\mathcal{H}}$ et $d\vec{\mathcal{H}}_0 = d\vec{\mathcal{H}}$, et en introduisant l'aimantation totale $\vec{\mathcal{M}}_0 = V\vec{m}$:

$$\delta W_{\text{mag}} = \vec{B}_0 \cdot d\vec{\mathcal{M}}_0. \quad (6.99)$$

6.8 Application : refroidissement par désaimantation adiabatique

La désaimantation adiabatique est une technique cryogénique qui a été proposée par Debye⁹ en 1926 et indépendamment par Giaque¹⁰ en 1927. Cette technique permet d'atteindre des températures inférieures à 10^{-3} K. Elle s'appuie sur le fait que l'aimantation isotherme d'un matériau magnétique est une transformation qui augmente l'ordre du système donc réduit l'entropie et par conséquent libère de la chaleur.

Considérons un matériau paramagnétique homogène et isotrope dont l'aimantation est reliée à l'induction magnétique par la loi de Curie¹¹

$$\vec{\mathcal{M}}_0 = \frac{C}{T} \vec{B}, \quad (6.100)$$

où C est une constante positive. Puisque les vecteurs $\vec{\mathcal{M}}_0$ et \vec{B} sont alignés, nous les noterons simplement \mathcal{M}_0 et B . Ce matériau sera traité comme un système thermodynamique fermé. Le nombre de particules étant fixé, il ne jouera aucun rôle dans la discussion qui suit et nous ne l'indiquerons donc pas explicitement. En utilisant l'expression (6.65) du travail magnétique¹², le premier principe de la thermodynamique s'écrit

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS + Bd\mathcal{M}_0. \quad (6.101)$$

Du point de vue de la thermodynamique, un système magnétique peut donc être décrit par deux variables d'état, par exemple l'entropie S et l'aimantation \mathcal{M}_0 . Pour des transformations à température constante, nous avons vu au chapitre 2 qu'il est judicieux d'introduire l'énergie libre dont la variation est donnée par

$$dF = -SdT + Bd\mathcal{M}_0. \quad (6.102)$$

En écrivant l'égalité des dérivées secondes, nous obtenons la relation de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{M}_0} \right)_T = - \left(\frac{\partial B}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}_0}. \quad (6.103)$$

9. Peter Joseph Wilhelm Debye (1884-1966), physicien et chimiste néerlandais, lauréat du Prix Nobel de chimie en 1936.

10. William Francis Giaque (1895-1982), ingénieur chimiste américain. Il reçoit le Prix Nobel de chimie en 1949 pour ses travaux sur le comportement de la matière à très basse température.

11. Pierre Curie (1859-1906), physicien français, lauréat du Prix Nobel de physique en 1903. Il a notamment apporté des contributions importantes au magnétisme, à la radioactivité et à la piézoélectricité.

12. Puisque les vecteurs $\vec{\mathcal{M}}_0$ et \vec{B} sont alignés, nous avons $\vec{B}d\vec{\mathcal{M}}_0 = Bd\mathcal{M}_0$.

En utilisant la loi de Curie (6.100), nous trouvons

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{M}_0}\right)_T = -\frac{\mathcal{M}_0}{C} < 0. \quad (6.104)$$

Par ailleurs, lors d'une transformation réversible, chaque état intermédiaire du système peut être complètement décrit par deux variables d'état, par exemple \mathcal{M}_0 et T . Par conséquent, la chaleur échangée lors d'une transformation réversible peut s'exprimer sous la forme

$$\delta Q = C_{\mathcal{M}_0} dT + \ell d\mathcal{M}_0. \quad (6.105)$$

Le coefficient $C_{\mathcal{M}_0}$ est une capacité calorifique à aimantation constante (échange de chaleur avec variation de température), tandis que ℓ est une chaleur latente d'aimantation (échange de chaleur sans variation de température). La variation d'entropie est donc donnée par

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{C_{\mathcal{M}_0}}{T} dT + \frac{\ell}{T} d\mathcal{M}_0. \quad (6.106)$$

Puisque dS est une différentielle totale, nous avons

$$\frac{\ell}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{M}_0}\right)_T, \quad (6.107)$$

d'où, en utilisant (6.104),

$$\ell = -\frac{\mathcal{M}_0 T}{C} < 0. \quad (6.108)$$

Le refroidissement du système s'opère en deux étapes. La première consiste à aimanter le système de manière réversible à température constante en appliquant un champ magnétique B . Une telle transformation s'accompagne d'une diminution de l'entropie et d'une libération de chaleur $\delta Q = \ell d\mathcal{M}_0 < 0$. Dans un deuxième temps, le système est isolé thermiquement. Sa désaimantation entraîne une diminution de température. En effet, lors d'une transformation adiabatique $\delta Q = T dS = 0$ donc l'entropie est constante. Donc d'après (6.106) et (6.108) nous avons

$$\frac{C_{\mathcal{M}_0}}{T} dT = -\frac{\ell}{T} d\mathcal{M}_0 = \frac{\mathcal{M}_0 d\mathcal{M}_0}{C}. \quad (6.109)$$

Supposons que $C_{\mathcal{M}_0}$ et C soient toutes deux indépendantes de la température (cette hypothèse n'est cependant pas valide à très basses températures). L'intégration de l'équation (6.109) conduit à la relation recherchée entre la température et l'aimantation

$$\ln T = \frac{\mathcal{M}_0^2}{2CC_{\mathcal{M}_0}} + \text{constante}, \quad (6.110)$$

ou encore

$$T = T_0 \exp\left(\frac{\mathcal{M}_0^2 - \mathcal{M}_0^2}{2CC_{\mathcal{M}_0}}\right), \quad (6.111)$$

T_0 étant la température initiale correspondant à l'aimantation \mathcal{M}_0 . Lorsque le système sera complètement désaimanté $\mathcal{M}_0 = 0$, sa température ne sera donc plus que

$$T = T_0 \exp\left(\frac{-\mathcal{M}_0^2}{2CC_{\mathcal{M}_0}}\right) < T_0. \quad (6.112)$$

Chapitre 7

Thermodynamique du rayonnement

7.1 Définition et propriétés d'un corps noir

Il a été établi expérimentalement que tout corps chaud émet un rayonnement électromagnétique. De plus, la longueur d'onde λ de ce rayonnement décroît lorsque la température augmente. Ainsi, ce rayonnement devient visible lorsque la température excède 500°C environ. L'origine physique de ce phénomène s'explique aisément. Nous avons vu au chapitre 4 que la température est une mesure de l'énergie cinétique moyenne des molécules, autrement dit de leur agitation thermique. Puisque les molécules d'un corps sont constituées de particules chargées, leur déplacement induit un rayonnement électromagnétique. Ce rayonnement peut ensuite être absorbé par les atomes et les molécules et réémis à une longueur d'onde différente. Au bout d'un certain temps, un équilibre s'établit entre la matière et le rayonnement.

Contrairement à un gaz ordinaire qui peut être confiné dans un volume si les parois ne sont pas poreuses, un rayonnement n'est en général pas parfaitement réfléchi par une paroi. De manière générale, on considère que si un rayonnement vient frapper une paroi, une fraction γ_a de ce rayonnement sera absorbée par la paroi, une fraction γ_t traversera la paroi et enfin une fraction γ_r sera réfléchie. La loi de Kirchhoff¹ établit que $\gamma_a + \gamma_t + \gamma_r = 1$. Par définition, un *corps noir* est un corps qui absorbe intégralement tout rayonnement incident, autrement dit $\gamma_a = 1$. Il est facile de concevoir un corps noir. Il suffit par exemple de percer une petite ouverture dans une cavité dont les parois sont chauffées uniformément à la même température. Tout rayonnement incident qui entre dans la cavité à travers l'ouverture a très peu de chance d'en ressortir. L'adjectif « noir » se réfère à la propriété d'absorption. Mais il ne faut pas en conclure qu'un corps « noir » est noir ! En réalité, un corps noir émet aussi un rayonnement. Par exemple, le Soleil peut être généralement traité comme un corps noir bien qu'il ne soit évidemment pas noir. Cela tient au fait qu'un rayon lumineux qui serait émis au centre du Soleil ne parviendrait à la surface qu'au bout de plusieurs millions d'années en raison des nombreuses diffusions qu'il subit et qui dévient sa trajectoire. Par conséquent sur une échelle de temps beaucoup plus courte, nous pouvons considérer que le Soleil absorbe parfaitement le rayonnement.

Un corps noir présente plusieurs propriétés remarquables qui ont été établies empiriquement :

1. le spectre du rayonnement émis par un corps noir (c'est-à-dire la distribution de l'énergie en fonction de la fréquence ou de la longueur d'onde) est universel, il ne dépend ni de la forme, ni de la taille, ni de la nature du corps,

1. Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887), physicien allemand. Il étudia à l'université de Königsberg puis enseigna successivement dans les universités de Breslau, de Heidelberg et de Berlin. Bien que connu principalement pour ses lois relatives aux courants dans les circuits électriques, ses contributions principales sont liées à la spectroscopie.

2. la longueur d'onde pour laquelle le rayonnement est maximal est donnée par²

$$\text{loi de déplacement de Wien : } \lambda_{\max}(\text{cm}) = \frac{0,29}{T(\text{K})} \quad (7.1)$$

3. la densité d'énergie totale du rayonnement est donnée par³

$$\text{loi de Stefan : } \frac{U}{V} = \mathfrak{s}T^4 \quad (7.2)$$

où \mathfrak{s} est une constante qui vaut approximativement $7,56 \times 10^{-16} \text{ J K}^{-4} \text{ m}^{-3}$.

Essayons de retrouver ces résultats en nous appuyant sur ce que nous avons étudié en électromagnétisme et en thermodynamique. Considérons une cavité cubique de taille L dont les parois ont été portées à la température T . Le champ électromagnétique à l'intérieur de cette cavité est décrit par les équations de Maxwell. Il est possible de ramener ces équations sous la forme d'un ensemble d'équations du même type que celles décrivant un oscillateur harmonique, un ressort par exemple (cf. appendice pour une démonstration détaillée) :

$$\ddot{\xi}_n + \omega_n^2 \xi_n = 0, \quad (7.3)$$

où $\omega_n = k_n c$ est une pulsation dont le vecteur d'onde \vec{k}_n a pour composantes cartésiennes $\vec{k}_n = (\pi/L)(n_x, n_y, n_z)$ avec n_x, n_y et n_z des entiers naturels. En tenant compte de la polarisation de l'onde électromagnétique, un mode d'oscillation est complètement caractérisé par la donnée d'un vecteur d'onde \vec{k}_n et de la direction du champ électrique (dans un plan perpendiculaire à \vec{k}_n). L'énergie du champ électromagnétique est donc proportionnelle à la somme des énergies d'oscillateurs harmoniques :

$$\mathcal{E}_{\text{el}} \propto \sum_n (\xi_n^2 + \omega_n^2 \xi_n^2). \quad (7.4)$$

D'après le théorème de l'équipartition de l'énergie, chacun des termes contribue pour $k_B T/2$ à l'énergie moyenne $\overline{\mathcal{E}}_{\text{el}} = U$ du champ. Puisque la sommation s'étend à une infinité de modes (n_x, n_y et n_z variant de 0 à $+\infty$), nous obtenons que l'énergie moyenne du rayonnement en équilibre thermodynamique est infinie ! Ce résultat est en contradiction avec la loi de Stefan (7.2). Tentons d'éclaircir l'origine de cette divergence en calculant explicitement l'énergie (7.4). Dans la limite d'une cavité de grande taille, nous pouvons considérer que les composantes du vecteur d'onde (donc aussi la pulsation ω_n) varient presque continûment. Nous pouvons alors remplacer la sommation \sum_n par une intégration $\int dn$. Il nous faut pour cela déterminer la mesure de cette intégrale, c'est-à-dire le nombre infinitésimal de modes dn . Calculons le nombre de modes d'oscillation dont la fréquence⁴ est inférieure ou égale à ν , ou de manière équivalente le nombre de modes dont la norme du vecteur d'onde est inférieure à $k = 2\pi/\lambda = 2\pi\nu/c$. En tenant compte de la polarisation de l'onde électromagnétique, à chaque vecteur d'onde \vec{k}_n sont associés deux modes d'oscillations (un mode étant complètement caractérisé par \vec{k}_n et par la direction du champ électrique). Chaque mode occupe donc un volume $\pi^3/(2L^3)$ dans l'espace des vecteurs d'onde (c'est-à-dire l'espace cartésien d'axe k_x, k_y et k_z). Le nombre de modes recherché est donc simplement donné par le rapport entre le volume d'un octant de sphère de rayon k et $\pi^3/(2L^3)$:

$$n = \frac{1}{8} \frac{\frac{4}{3}\pi k^3}{\frac{\pi^3}{2L^3}} = \frac{k^3 V}{3\pi^2} = \frac{8\pi\nu^3 V}{3c^3}, \quad (7.5)$$

2. Wilhelm Wien (1864-1928), physicien allemand. Il fait sa thèse sous la direction de Hermann von Helmholtz. Il recevra le prix Nobel de physique en 1911 pour ses travaux sur le corps noir.

3. Josef Stefan (1835-1893), physicien autrichien. Professeur à Vienne, il étudie la radiation des corps noirs, dont la théorie sera élaborée plus tard par son étudiant Ludwig Boltzmann.

4. La fréquence est reliée à la longueur d'onde λ par la formule $\nu = c/\lambda$.

où $V = L^3$ est le volume de la cavité. Le nombre de modes dont la fréquence est comprise entre ν et $\nu + d\nu$ est donc donné par

$$dn = \frac{8\pi\nu^2 V}{c^3} d\nu. \quad (7.6)$$

En appliquant le théorème de l'équipartition de l'énergie, l'énergie moyenne du champ électromagnétique est donc donné par

$$U = \int_0^{+\infty} dn k_B T = V \int_0^{+\infty} d\nu \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T, \quad (7.7)$$

d'où nous pouvons extraire la densité d'énergie du rayonnement de corps noir par unité de fréquence⁵

$$\text{formule de Rayleigh-Einstein-Jeans : } u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T \quad (7.8)$$

Nous voyons ainsi que cette densité d'énergie diverge à haute fréquence. C'est ce qui a été appelé la *catastrophe ultra-violette*. Néanmoins à basse fréquence cette expression est en bon accord avec la densité d'énergie mesurée expérimentalement. Wien montra qu'à haute fréquence la densité d'énergie du rayonnement d'un corps noir est donnée par

$$\lim_{\nu \rightarrow +\infty} u(\nu) = A\nu^3 \exp(-B\nu/T), \quad (7.9)$$

où A et B sont des constantes. Max Planck montra qu'il est possible d'expliquer le rayonnement du corps noir en effectuant dans l'équation (7.8) la substitution

$$k_B T \rightarrow \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1}, \quad (7.10)$$

h étant une nouvelle constante fondamentale de la physique⁶ valant approximativement $h = 6.626 \times 10^{-34}$ J s. La densité d'énergie du rayonnement d'un corps noir est donc finalement donnée par

$$\text{formule de Planck : } u(\nu) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \quad (7.11)$$

Nous retrouvons la formule classique de Rayleigh-Einstein-Jeans (7.8) en posant $h = 0$. La formule de Planck vérifie également l'expression (7.9) de Wien. La modification (7.10) suggérée par Planck permet d'expliquer toutes les propriétés expérimentales des corps noirs. De plus, elle fournit une expression des différentes constantes empiriques, notamment la constante de Stefan

$$s = \frac{8\pi k_B^4}{h^3 c^3} \int_0^{+\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15 h^3 c^3}. \quad (7.12)$$

La proposition de Planck est une violation du théorème de l'équipartition de l'énergie et donc de la mécanique classique elle-même! Einstein suggéra en 1905 que l'énergie ne varie pas de manière continue mais par paquets ou « quanta » d'énergie $h\nu$. La constante de Planck h est

5. John William Strutt, Lord Rayleigh (1842-1919), physicien anglais, lauréat du Prix Nobel de physique en 1904 pour sa découverte de l'argon. Il apporta de nombreuses contributions dans différents domaines de la physique. James Hopwood Jeans (1877-1942), astronome anglais. Il est surtout connu pour ses travaux sur les instabilités des nuages de gaz interstellaires.

6. Planck aurait choisi cette lettre pour *hilfe grösse*, signifiant « grandeur auxiliaire ». Lire à ce propos *Max Planck et les quantas* de Jean-Claude Boudenot et Gilles Cohen-Tannoudji (Paris, Ellipses, 2001).

donc associée à une nouvelle physique, la mécanique quantique. En 1916, Einstein montra que le champ électromagnétique peut être assimilé à un ensemble de particules élémentaires de masse nulle, se déplaçant à la vitesse de la lumière c et possédant une énergie

$$\text{formule de Planck-Einstein : } \mathcal{E}_{\text{photon}} = h\nu = \hbar\omega, \quad (7.13)$$

où nous avons introduit la constante $\hbar = h/(2\pi)$. Ces « grains de lumières » seront plus tard baptisés *photons* par le chimiste américain Gilbert Lewis. Einstein reçut le prix Nobel de physique en 1921 pour ces travaux. Dans le formalisme de la relativité restreinte, l'énergie et la quantité de mouvement sont reliées par :

$$\mathcal{E}_{\text{photon}} = pc. \quad (7.14)$$

Cela implique que les photons ont une quantité de mouvement qui, si on introduit un vecteur vitesse \vec{c} pour tenir compte de leur direction de propagation, est donnée par :

$$\vec{p} = \frac{h\nu}{c^2} \vec{c} = \hbar\vec{k}, \quad (7.15)$$

où $|\vec{c}| = c$. Nous pouvons en conclure qu'un rayonnement exerce une pression : la pression de radiation. La linéarité des équations de Maxwell dans le vide implique que les photons n'interagissent pas entre eux. Les photons peuvent néanmoins interagir avec la matière, notamment avec les atomes constituant les parois de l'enceinte. Nous pouvons donc calculer la pression de radiation en utilisant des arguments similaires à ceux développés au chapitre 4 dans le cadre de la théorie cinétique des gaz parfaits.

7.2 Pression d'un gaz de photons

Le calcul de la pression exercée par un gaz de photons peut s'effectuer comme celui de la pression d'un gaz parfait de molécules. En effet, en l'absence de matière à l'intérieur de la cavité, nous pouvons considérer que les photons poursuivent des trajectoires rectilignes jusqu'à ce qu'ils atteignent la paroi⁷.

Une des propriétés remarquables du rayonnement est que le nombre de photons dans une enceinte n'est pas constant indépendamment des conditions de l'expérience. Les photons peuvent être absorbés par les parois, mais celles-ci peuvent également émettre des photons. Cependant nous supposons qu'à l'équilibre thermodynamique le nombre de photons absorbés est égal au nombre de photons émis.

Soit $f(\vec{p})d\vec{p}$ le nombre moyen de photons ayant une quantité de mouvement comprise entre \vec{p} et $\vec{p} + d\vec{p}$. Le même raisonnement que celui basé sur la figure 4.1 indique que le nombre de photons avec une quantité de mouvement selon l'axe x comprise entre p_x et $p_x + dp_x$ et qui vont heurter une surface d'aire Σ perpendiculaire à l'axe x pendant un intervalle de temps dt est donné par

$$dN_x = \frac{\Sigma c_x dt}{V} f(\vec{p}) d\vec{p}, \quad (7.16)$$

où $c_x = cp_x/p$. Chaque photon qui frappe la paroi lui transfère une quantité de mouvement $-2p_x$. En sommant sur toutes les quantités de mouvement et en divisant par Σdt , nous obtenons l'expression de la pression

$$P = \int_{p_x > 0} \frac{2p_x}{\Sigma dt} dN_x = \int_{p_x > 0} \frac{2p_x c_x}{V} f(\vec{p}) d\vec{p}. \quad (7.17)$$

7. Les interactions entre les photons et les molécules de la paroi sont néanmoins essentielles pour que le rayonnement puisse atteindre un équilibre thermodynamique.

L'intégrale ne porte bien sûr que sur les photons se dirigeant vers la paroi ($p_x > 0$). En supposant que le rayonnement soit isotrope, nous trouvons

$$P = \frac{1}{3} \int \frac{\vec{p} \cdot \vec{c}}{V} f(\vec{p}) d\vec{p} = \frac{1}{3} \int \frac{pc}{V} f(\vec{p}) d\vec{p} = \frac{1}{3} \frac{U}{V}, \quad (7.18)$$

en utilisant (7.14). Notons que cette relation entre pression et énergie est valable pour tout gaz de particules se déplaçant à la vitesse de la lumière. En invoquant la loi de Stefan (7.2) nous obtenons l'expression de la pression de radiation :

$$P = \frac{1}{3} \varepsilon T^4. \quad (7.19)$$

Cette pression joue un rôle essentiel dans la stabilité des étoiles.

Nous pouvons obtenir la forme explicite de la distribution $f(\vec{p})$ à partir de la formule de Planck (7.11) en écrivant l'énergie interne de deux façons :

$$U = V \int_0^{+\infty} d\nu u(\nu) = \int pc f(\vec{p}) d\vec{p} = 4\pi \int_0^{+\infty} dp p^2 f(p). \quad (7.20)$$

En exploitant la relation (7.15), nous trouvons ainsi

$$f(p) = \frac{2V}{h^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{pc}{k_B T}\right) - 1}. \quad (7.21)$$

7.3 Équation d'état d'un corps noir

Nous allons maintenant établir les propriétés thermodynamiques d'un corps noir. Puisque le nombre N de photons n'est pas conservé, il n'est pas une variable d'état. Par conséquent, aucune fonction thermodynamique ne peut en dépendre. En particulier, l'énergie libre ne peut dépendre que de la température T et du volume V :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu = 0. \quad (7.22)$$

Ainsi, les photons doivent avoir un potentiel chimique nul dans une enceinte en équilibre thermique. La condition $\mu = 0$ et la loi de Stefan $U = \varepsilon V T^4$ permettent de décrire complètement le comportement thermodynamique d'un gaz de photons. Par exemple, la pression peut être déduite de la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T. \quad (7.23)$$

L'expression de la différentielle de U implique que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T. \quad (7.24)$$

D'autre part, l'égalité des dérivées secondes croisées de F conduit à

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (7.25)$$

Nous obtenons ainsi la relation suivante (qui est d'ailleurs très générale puisque jusqu'à présent nous n'avons pas précisé la nature du système considéré) :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -P + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \quad (7.26)$$

Les solutions de cette équation, en utilisant la forme explicite de U , sont données par

$$P = s_0 T + \frac{\mathfrak{s}}{3} T^4, \quad (7.27)$$

où s_0 est une constante arbitraire. D'autre part, comme $\mu = 0$ l'entropie est donnée par $S = (U + PV)/T$, d'où :

$$S = \left(s_0 + \frac{4\mathfrak{s}}{3} T^3 \right) V. \quad (7.28)$$

En vertu du troisième principe, l'entropie doit s'annuler lorsque $T \rightarrow 0$, donc $s_0 = 0$, ce qui détermine la constante arbitraire apparaissant dans les formules pour la pression et pour l'entropie :

$$P = \frac{\mathfrak{s}}{3} T^4, \quad (7.29)$$

$$S = \frac{4\mathfrak{s}}{3} T^3 V. \quad (7.30)$$

Ces équations constituent donc, au même titre que l'expression (7.2), les équations d'état du gaz de photons.

7.4 Moteur à photons

L'examen des propriétés du cycle de Carnot pour le gaz de photons est doublement instructif. D'une part, il permet de manipuler les équations d'état du corps noir dans le cadre de transformations simples (adiabatiques et isothermes). D'autre part, il permet de vérifier que le théorème de Carnot sur les rendements des machines réversibles s'applique non seulement aux gaz réels mais aussi aux gaz de photons (et en fait à n'importe quel système).

Une des propriétés remarquables de l'équation d'état (7.29) est que la pression ne dépend pas du volume. Ainsi, dans une transformation isotherme, la pression est également constante. Le travail est donc simplement donné par $W = -P\Delta V$. L'échange de chaleur est, pour sa part, donné par $Q = T\Delta S$. Cependant, une des conséquences directes des équations d'état (7.29) et (7.30) est que $TS = 4PV$ d'où nous en déduisons que $Q = 4P\Delta V$.

Lors d'une transformation adiabatique, l'entropie est constante donc $Q = 0$. En combinant les équations d'état (7.29) et (7.30), nous obtenons facilement l'expression suivante :

$$P = \frac{\mathfrak{s}}{3} \left(\frac{3S}{4\mathfrak{s}} \right)^{4/3} V^{-4/3}, \quad (7.31)$$

qui montre que la pression est proportionnelle à $V^{-4/3}$ dans une transformation adiabatique. En intégrant cette expression, nous pouvons montrer que $W = 3\Delta(PV)$.

Les diagrammes $P - V$ et $P - S$ du cycle de Carnot sont donc encore plus simples que pour le gaz parfait (figure 7.1). Clairement, le diagramme $T - S$ est un rectangle comme pour tous les systèmes soumis à un cycle de Carnot qui est une succession de compression adiabatique (S constant), détente isotherme (T constant), détente adiabatique (S constant) et compression isotherme (T constant).

En utilisant les résultats précédents et en définissant $T_1 \equiv T_B = T_C$, $T_2 \equiv T_A = T_D$, $P_1 \equiv P_B = P_C$ et $P_2 \equiv P_A = P_D$, il est aisé de se convaincre que

$$W_{A \rightarrow B} = 3(P_1 V_B - P_2 V_A) > 0, \quad (7.32)$$

$$W_{B \rightarrow C} = P_1 (V_B - V_C) < 0, \quad (7.33)$$

$$W_{C \rightarrow D} = 3(P_2 V_D - P_1 V_C) < 0, \quad (7.34)$$

$$W_{D \rightarrow A} = P_2 (V_D - V_A) > 0. \quad (7.35)$$

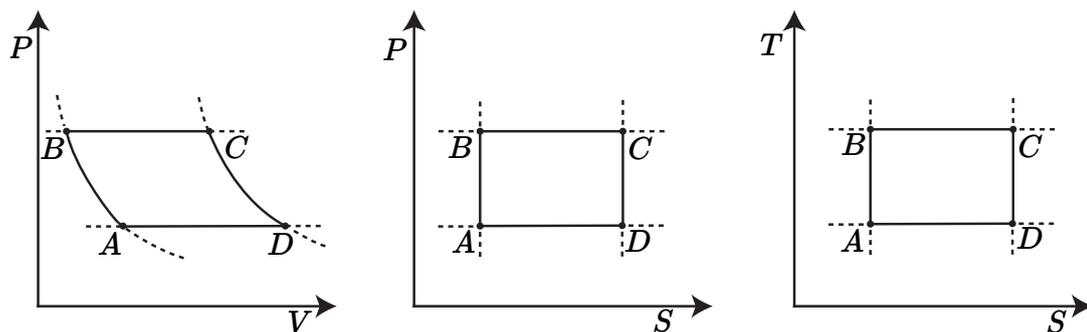


FIGURE 7.1 – Diagrammes $P-V$, $P-S$ et $T-S$ pour le cycle de Carnot d'un gaz de photons.

De même, nous aurons :

$$Q_{A \rightarrow B} = 0, \quad (7.36)$$

$$Q_{B \rightarrow C} = 4P_1(V_C - V_B) > 0, \quad (7.37)$$

$$Q_{C \rightarrow D} = 0, \quad (7.38)$$

$$Q_{D \rightarrow A} = 4P_2(V_A - V_D) < 0. \quad (7.39)$$

Le travail total fourni au cours d'un cycle est alors donné par $W_{\text{cycle}} = -4P_1(V_C - V_B) + 4P_2(V_D - V_A) < 0$. Nous pouvons maintenant calculer le rendement d'un moteur à photons :

$$\frac{|W_{\text{cycle}}|}{Q_{B \rightarrow C}} = 1 - \frac{P_2(V_D - V_A)}{P_1(V_C - V_B)} = 1 - \frac{T_2(S_D - S_A)}{T_1(S_C - S_B)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (7.40)$$

où nous avons utilisé successivement le fait que $TS = 4PV$ et le fait que l'entropie ne peut varier au cours d'un cycle. Dans ce cas, les variations d'entropie dans les deux transformations isothermes doivent se compenser donc $(S_C - S_B) = -(S_A - S_D)$. Nous avons donc obtenu le même rendement que pour un moteur fonctionnant avec un gaz parfait. Cela est en fait une conséquence directe du théorème de Carnot énonçant que tous les cycles réversibles entre deux mêmes réservoirs de chaleur présentent le même rendement.

Chapitre 8

Introduction à la thermodynamique hors équilibre

8.1 L'approximation du continuum

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que des systèmes thermodynamiques en équilibre ou très proches de l'équilibre, de sorte que leur état pouvait être caractérisé par un nombre restreint de variables intensives telles que la température, la pression et le potentiel chimique. De plus, nous avons montré qu'à l'équilibre ces variables d'état devaient être les mêmes en tout point. Dans ce chapitre, nous allons montrer comment décrire l'évolution des systèmes hors équilibre. Nous supposerons que le système est seulement *localement* en équilibre : les grandeurs intensives qui décrivent son état d'équilibre *global* seront remplacées par des *champs* continus et différentiables dépendant non seulement de la position \vec{r} mais aussi du temps t . Cette approximation du continuum n'est valable que pour des échelles spatiales suffisamment grandes et pour des intervalles de temps suffisamment longs. En particulier, pour que l'hypothèse d'un équilibre local soit valide, nous devons considérer des distances L nécessairement très supérieures au libre parcours moyen l des particules et des intervalles de temps δt très grands devant la durée τ entre deux collisions successives. Le rapport $Kn = l/L$ s'appelle le *nombre de Knudsen*¹, qui doit donc être très inférieur à 1. Les hypothèses de continuité et de différentiabilité des champs imposent également des limites inférieures aux échelles spatiales et temporelles. Ces limites dépendront de la précision recherchée.

Supposons par exemple que nous voulions déterminer la concentration de particules $n(\vec{r}, t)$ avec une imprécision $\epsilon_n \equiv \Delta n/n$ en comptant le nombre moyen de particules δN contenues dans un volume δV entourant \vec{r} , entre les instants t et $t + \delta t$ ($\delta t \gg \tau$) :

$$n(\vec{r}, t) = \frac{\delta N}{\delta V}. \quad (8.1)$$

Les fluctuations aléatoires des particules (qui entrent et sortent du volume) se traduisent par une erreur sur le nombre δN de particules. Généralement, cette erreur est proportionnelle à δN^α où α est un nombre réel positif. Par exemple dans un gaz, nous pouvons raisonnablement supposer qu'au bout du temps δt , toutes les molécules initialement contenues dans le volume δV auront été remplacées par d'autres molécules. Nous pouvons montrer dans ce cas que $\alpha = 1/2$. Dans un liquide ou dans un solide, les déplacements des molécules sont moins importants. Il en résulte que les fluctuations du nombre de molécules proviennent principalement des molécules situées sur les bords et varient comme $\delta N_\Sigma^{1/2}$, δN_Σ étant le nombre de molécules à la surface de l'élément de matière. En remarquant que le nombre δN de molécules contenues dans le volume δV est donné par $\delta N = \delta V/V_{\text{molécule}}$ où $V_{\text{molécule}}$ est le volume moyen occupé par une molécule (obtenu par exemple en calculant le rapport entre le volume molaire et le nombre d'Avogadro), le

1. Martin Knudsen (1871-1949), physicien danois surtout connu pour ses travaux sur la cinétique des gaz.

nombre de molécules situées sur les bords est de l'ordre de $\delta N_\Sigma \sim (\delta V/V_{\text{molécule}})^{2/3} = \delta N^{2/3}$. Par conséquent, l'erreur sur le nombre δN de molécules varie comme $\delta N^{1/3}$. Pour que l'imprécision de la mesure de n soit inférieure à ϵ_n , il faut que le volume soit supérieur à

$$\delta V \geq V_{\text{micro}}, \quad V_{\text{micro}} = V_{\text{molécule}} \epsilon_n^{1/(\alpha-1)}. \quad (8.2)$$

Pour que la concentration d'un gaz dans les conditions normales (le volume molaire étant alors de 22,4 litres) ait une imprécision de 1%, la taille caractéristique du volume défini par $L_{\text{micro}} = V_{\text{micro}}^{1/3}$ doit être supérieure à ~ 100 nm. Le libre parcours moyen est généralement du même ordre. Dans un liquide ou un solide, L_{micro} est environ un ordre de grandeur plus petite du fait que la concentration n est environ 10^3 fois plus grande que dans un gaz.

La condition (8.2) ne garantit pas à elle seule la régularité du champ $n(\vec{r}, t)$. Par définition, la concentration $n(\vec{r}, t)$ sera constante dans tout le volume δV_{micro} . Néanmoins, la concentration peut varier de manière appréciable entre deux volumes microscopiques voisins de sorte que la dérivée spatiale de $n(\vec{r}, t)$ ne soit pas bien définie. Notons L_{macro} la distance macroscopique typique de variation du champ de concentration $n(\vec{r}, t)$. Autrement dit, la variation Δn est de l'ordre de n sur une distance L_{macro} . La variation relative de concentration sur une distance L_{micro} sera donc de l'ordre de $\Delta n/n \simeq L_{\text{micro}}/L_{\text{macro}}$. Pour que $n(\vec{r}, t)$ varie de manière continue et différentiable, la distance L_{macro} doit donc vérifier l'inégalité suivante :

$$\frac{L_{\text{micro}}}{L_{\text{macro}}} \leq \epsilon_n, \quad \text{soit} \quad L_{\text{macro}} \geq \frac{L_{\text{micro}}}{\epsilon_n}. \quad (8.3)$$

Reprenons l'exemple d'un gaz dans les conditions normales. Pour une imprécision de 1%, nous obtenons $L_{\text{macro}} \gtrsim 10 \mu\text{m}$. C'est cette distance macroscopique qui détermine généralement la distance minimale en-dessous de laquelle l'approximation du continuum cesse d'être valide. Dans la suite, tout volume de taille $L < L_{\text{macro}}$ sera considéré comme ponctuel. Nous parlerons de *particule matérielle* pour désigner l'ensemble des molécules se trouvant dans le volume $V_{\text{macro}} = L_{\text{macro}}^3$. L'approximation du continuum s'applique en général à tous les systèmes physiques (solides, liquides ou gazeux) rencontrés au quotidien. Cependant, cette approximation devient très mauvaise pour les systèmes constitués de très peu de molécules comme les gaz très dilués (régime dit de Knudsen). Dans toute la suite du cours, nous supposerons que l'approximation du continuum est justifiée.

8.2 Équation de transport de Reynolds

Il est parfois nécessaire de mesurer une quantité associée à un élément de fluide qui présente une certaine extension spatiale. Considérons la quantité

$$\mathcal{Q}(V, t) = \int_V dV q(\vec{r}, t), \quad (8.4)$$

qui est donc intégrée sur un volume V fixe. Son évolution est donnée par :

$$\frac{d\mathcal{Q}(V, t)}{dt} = \int_V dV \frac{\partial q(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (8.5)$$

Supposons maintenant que l'élément de fluide soit contenu dans un volume arbitraire $V(t)$ dont la surface $\Sigma(t)$ se déplace à une vitesse quelconque $\vec{v}_\Sigma(t)$, qui n'est pas nécessairement homogène et qui pourrait éventuellement correspondre avec la vitesse \vec{v} du fluide. Le volume $V(t)$ peut donc varier au cours du temps en raison de la déformation de la surface $\Sigma(t)$ par le champ $\vec{v}_\Sigma(t)$. Dans ce cas, l'intégrale sur le volume $V(t)$ d'une quantité quelconque $q(\vec{r}, t)$ peut varier pour deux raisons. La première parce que q varie au cours du temps et la deuxième parce que le volume dépend du temps :

$$\frac{d\mathcal{Q}(V(t), t)}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{V(t)} dV q(\vec{r}, t) = \int_{V(t)} dV \frac{\partial q(\vec{r}, t)}{\partial t} + \oint_{\Sigma(t)} d\vec{\Sigma} \cdot \vec{v}_\Sigma q(\vec{r}, t), \quad (8.6)$$

où $d\vec{\Sigma}$ représente un élément de surface. Il est défini comme un vecteur perpendiculaire à la surface Σ , orienté vers l'extérieur du volume et de grandeur égale à l'élément de surface qu'il caractérise. Il possède donc les dimensions d'une aire. Le deuxième terme provient de la variation du volume d'intégration au cours du temps qui est induite par le mouvement local de la surface qui le délimite. Ce déplacement de la frontière pendant l'intervalle de temps dt implique une variation du volume d'intégration $dV = d\vec{\Sigma} \cdot \vec{v}_{\Sigma} dt$ qui donne bien ce deuxième terme. Cette formule n'est rien d'autre que la version multi-dimensionnelle de la formule de Leibniz² :

$$\frac{d}{dt} \int_{x_1(t)}^{x_2(t)} dx q(x, t) = \int_{x_1(t)}^{x_2(t)} dx \frac{\partial q(x, t)}{\partial t} + q(x_2(t), t) \frac{dx_2(t)}{dt} - q(x_1(t), t) \frac{dx_1(t)}{dt}. \quad (8.7)$$

Notons que, si le vecteur vitesse \vec{v}_{Σ} peut être défini sur tout l'espace, cette formule peut aussi se réécrire comme suit en utilisant le théorème de Green³-Ostrogradski⁴ :

$$\frac{dQ(V(t), t)}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{V(t)} dV q(\vec{r}, t) = \int_{V(t)} dV \left(\frac{\partial q(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v}_{\Sigma} q(\vec{r}, t)) \right). \quad (8.8)$$

D'autre part, si la vitesse de déformation du domaine n'est rien d'autre que la vitesse du fluide (domaine transporté par le fluide), alors nous aurons :

$$\begin{aligned} \frac{DQ(V(t), t)}{Dt} &= \int_{V(t)} dV \left(\frac{\partial q(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v} q(\vec{r}, t)) \right) \\ &= \int_{V(t)} dV \left(\frac{dq(\vec{r}, t)}{dt} + q(\vec{r}, t) \vec{\nabla} \cdot \vec{v} \right), \end{aligned} \quad (8.9)$$

où nous avons employé la notation de la dérivée particulaire D/Dt pour indiquer que le volume se déplace avec le fluide et nous avons simplifié l'intégrand en remarquant que la dérivée totale du champ $q(\vec{r}, t)$ par rapport à t est donnée par

$$\frac{dq(\vec{r}(t), t)}{dt} = \frac{\partial q(\vec{r}, t)}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} q(\vec{r}, t).$$

En combinant les équations (8.8) et (8.9), nous obtenons

$$\frac{DQ(V(t), t)}{Dt} = \frac{dQ(V(t), t)}{dt} + \oint_{\Sigma(t)} d\vec{\Sigma} \cdot (\vec{v} - \vec{v}_{\Sigma}) q(\vec{r}, t). \quad (8.10)$$

8.3 Conservation de la masse et du volume

Nous considérons uniquement des fluides pour lesquels le nombre de molécules de chaque espèce est conservé, en excluant toute réaction chimique et toute réaction nucléaire. Dans ce cas, la composition et la masse du système sont strictement conservées. La masse M d'un élément de fluide de volume V est définie par :

$$M = \int_{V(t)} \rho(\vec{r}, t) dV,$$

où $\rho(\vec{r}, t)$ désigne la masse volumique du fluide en \vec{r} à l'instant t . La masse n'est pas nécessairement conservée puisque les frontières du volume ainsi que la concentration peuvent

2. Gottfried Wilhelm Leibniz, mathématicien, scientifique et philosophe allemand, 1646-1716. Il est un des fondateurs du calcul différentiel et intégral. Il introduit la plupart des notions modernes de cette branche des mathématiques, telles que les fonctions, les différentielles et le signe intégral provenant du S (somme en latin). Il crée l'académie des sciences de Berlin en 1700.

3. George Green (1793-1841), physicien et mathématicien britannique autodidacte.

4. Mikhaïl Ostrogradski (1801-1862), physicien et mathématicien ukrainien.

varier. Au contraire, si le volume $V(t)$ est transporté par le fluide, M doit alors rester constante dans le temps. Le choix $q = \rho$ et $\vec{v}_\Sigma = \vec{v}$ dans la formule (8.8) donne alors :

$$\frac{dM}{dt} = 0 = \frac{d}{dt} \int_{V(t)} \rho dV = \int_{V(t)} \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v} \rho) \right) dV. \quad (8.11)$$

Dans la mesure où cette propriété doit être vraie pour tout volume $V(t)$ transporté par le fluide, il faut que la fonction intégrée soit nulle. Nous obtenons ainsi

$$\text{conservation de la masse (continuité)} : \quad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\vec{v} \rho) = 0. \quad (8.12)$$

De manière générale, une loi de conservation s'écrira sous la forme : variation temporelle = - la divergence d'un flux + termes de source. Dans l'exemple de la masse, le flux de masse est donc donné par $\rho \vec{v}$ et le terme de sources est nul.

L'évolution du volume peut aussi être estimée en utilisant la formule (8.8) avec le choix $q = 1$ et $\vec{v}_\Sigma = \vec{v}$. En effet,

$$V(t) = \int_{V(t)} 1 dV, \quad (8.13)$$

et donc,

$$\text{conservation du volume} : \quad \frac{dV(t)}{dt} = \int_{V(t)} \vec{\nabla} \cdot \vec{v} dV. \quad (8.14)$$

Si le volume $V(t)$ est suffisamment petit pour pouvoir négliger les variations de la divergence de la vitesse sur des distances typiques dans ce volume, alors nous pouvons remplacer l'intégrale par :

$$\frac{dV(t)}{dt} \approx V(t) \vec{\nabla} \cdot \vec{v}. \quad (8.15)$$

8.4 Bilan local d'énergie

La conservation de l'énergie est à la base du premier principe de la thermodynamique. Il est donc important de le traduire dans le formalisme des milieux continus. La densité d'énergie cinétique d'une particule de fluide caractérisée par une vitesse locale \vec{v} et une masse volumique locale ρ est donnée par $\rho v^2/2$. Pour un élément de fluide de volume $V(t)$, l'énergie cinétique est simplement égale à l'intégrale de la densité d'énergie cinétique dans tout le volume :

$$\mathcal{E}_{\text{cin}} = \int_{V(t)} dV \frac{\rho}{2} v^2. \quad (8.16)$$

Cette énergie cinétique, qui est associée aux mouvements macroscopiques du fluide, est inférieure à la somme des énergies cinétiques de toutes les molécules se trouvant dans le volume V . Dans la suite, nous supposons que l'élément de fluide est au repos. Son énergie cinétique ne sera pas nécessairement nulle car la condition de repos requiert seulement que la vitesse moyenne des particules matérielles contenues dans V soit nulle : $\int dV \vec{v} = \vec{0}$.

Nous supposons dans la suite que le fluide peut être décrit par l'équation d'Euler

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \rho (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} = \vec{f}^V - \vec{\nabla} P, \quad (8.17)$$

où \vec{f}^V désigne l'ensemble des forces de volume comme la pesanteur dont la portée est très grande devant la taille du fluide. Nous adopterons les notations tensorielles en introduisant les

coordonnées cartésiennes (cf. appendice) r_i ($r_1 = x$, $r_2 = y$, $r_3 = z$) du vecteur position \vec{r} et les coordonnées v_i ($v_1 = v_x$, $v_2 = v_y$, $v_3 = v_z$) du vecteur vitesse \vec{v} .

En multipliant l'équation (8.12) par $v_k v_k/2$ et l'équation (8.17) par v_k , nous en déduisons une équation d'évolution pour l'énergie cinétique locale :

$$\begin{aligned}\partial_t \left(\frac{\rho}{2} v^2 \right) &= \frac{v_k v_k}{2} \partial_t \rho + \rho v_k \partial_t v_k, \\ &= -\frac{v_k v_k}{2} \partial_j (\rho v_j) + v_k (-\rho v_j \partial_j v_k + f_k^V - \partial_k P).\end{aligned}\quad (8.18)$$

Cette équation peut se réécrire comme suit :

$$\partial_t \left(\frac{\rho}{2} v^2 \right) + \partial_j \left(\frac{\rho}{2} v^2 v_j \right) = v_j f_j^V - v_j \partial_j P. \quad (8.19)$$

La différence entre l'énergie totale \mathcal{E} de l'élément de fluide et l'énergie \mathcal{E}_{cin} est par définition appelée l'énergie interne *microscopique* \mathcal{E}_{int} . Cette dernière tient compte de l'énergie cinétique des molécules non-incluse dans \mathcal{E}_{cin} (rappelons qu'une « particule » de fluide se déplaçant à la vitesse \vec{v} regroupe un très grand nombre de molécules, chacune pouvant être animée d'une vitesse très différente de \vec{v}), ainsi que de l'énergie provenant de tous les degrés de liberté internes des molécules et de leurs interactions. L'énergie totale de l'élément de fluide pourra donc s'écrire

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{cin}} + \mathcal{E}_{\text{int}} = \int_{V(t)} dV \rho \left(\frac{1}{2} v^2 + e \right), \quad (8.20)$$

où nous avons introduit l'énergie interne locale e par unité de masse. Plus précisément, $e(\vec{r}, t)$ représente l'énergie interne (par unité de masse) d'une particule de fluide se trouvant en \vec{r} à l'instant t et dont la vitesse moyenne est $\vec{v}(\vec{r}, t)$.

D'après les hypothèses discutées dans la section 8.1, le fluide est localement dans un état d'équilibre thermodynamique. Par conséquent, nous pouvons appliquer les lois de la thermodynamique d'équilibre en considérant un élément de fluide suffisamment petit. Du point de vue de la thermodynamique, l'élément de fluide constitue un système fermé puisque sa masse est conservée (nous supposons ici que le fluide n'est pas le siège de réactions chimiques ou nucléaires). En vertu du premier principe de la thermodynamique, la variation d'énergie interne de l'élément de fluide lors d'une transformation infinitésimale est donnée par $dU = \delta Q + \delta W$, où δQ et δW représentent respectivement la chaleur et le travail échangés. En divisant par dt , nous obtenons :

$$\frac{dU}{dt} = \frac{\delta Q}{dt} + \frac{\delta W}{dt}. \quad (8.21)$$

La variation dU d'énergie interne dans l'intervalle de temps dt s'obtient en appliquant la formule de Reynolds à l'énergie totale (en utilisant $q = \rho e + \rho v^2/2$ et $\vec{v}_\Sigma = \vec{v}$) :

$$\frac{dU}{dt} = \frac{d\mathcal{E}}{dt} = \int_{V(t)} dV \left[\partial_t \left(\rho e + \frac{\rho}{2} v^2 \right) + \partial_j \left(\rho e v_j + \frac{\rho}{2} v^2 v_j \right) \right]. \quad (8.22)$$

La dérivée temporelle du travail n'est rien d'autre que la puissance fournie par les forces s'exerçant sur l'élément de fluide :

$$\begin{aligned}\frac{\delta W}{dt} &= \int_{V(t)} dV f_j^V v_j - \oint_{\Sigma(t)} d\Sigma_j P v_j \\ &= \int_{V(t)} dV (f_j^V v_j - \partial_j (P v_j)).\end{aligned}\quad (8.23)$$

Le signe est fixé de manière à obtenir une augmentation de l'énergie lorsque la force est dirigée dans le sens du mouvement et une diminution dans le cas contraire. Nous supposons qu'il

existe localement un courant de chaleur $\vec{\mathcal{J}}$ de sorte que la puissance associée à la chaleur soit donnée par :

$$\frac{\delta Q}{dt} = - \oint_{\Sigma(t)} \vec{\mathcal{J}} \cdot d\vec{\Sigma} = - \int_{V(t)} dV \vec{\nabla} \cdot \vec{\mathcal{J}}. \quad (8.24)$$

La chaleur sera donc fournie au milieu extérieur si $\vec{\mathcal{J}} \cdot d\vec{\Sigma} > 0$ et reçue si $\vec{\mathcal{J}} \cdot d\vec{\Sigma} < 0$.

En combinant les équations (8.21), (8.23) et (8.24), nous obtenons :

$$\partial_t \left(\rho e + \frac{\rho}{2} v^2 \right) + \partial_j \left(\rho e v_j + \frac{\rho}{2} v^2 v_j \right) = f_j^V v_j - \partial_j (P v_j) - \partial_j \mathcal{J}_j. \quad (8.25)$$

Nous pouvons réécrire cette équation sous la forme d'un bilan local d'énergie :

$$\partial_t \left(\rho e + \frac{\rho}{2} v^2 \right) = - \partial_j \left[\left(\rho e + \frac{\rho}{2} v^2 + P \right) v_j + \mathcal{J}_j \right] + f_j^V v_j. \quad (8.26)$$

Nous reconnaissons une équation de conservation du type : dérivée temporelle de la densité d'énergie = - divergence d'un flux d'énergie + source. Le premier terme de flux donné par $(\rho e + \frac{\rho}{2} v^2 + P)v_j$ représente la densité d'énergie transportée par le fluide lui-même. Ce terme correspond à un transport convectif de l'énergie. Ce terme est nul si le fluide est au repos. La présence d'un deuxième terme \mathcal{J}_j montre qu'il existe un autre mécanisme de transport de l'énergie. Ce deuxième terme correspond à un transport conductif. Remarquons que d'après l'équation (8.12), la masse ne peut être transportée que par convection. Par conséquent, la conduction est un mécanisme de transport sans déplacement de matière.

En soustrayant maintenant de cette équation, l'équation pour l'énergie cinétique (8.19), nous trouvons :

$$\partial_t (\rho e) + \partial_j (\rho e v_j) = -P \partial_j v_j - \partial_j \mathcal{J}_j. \quad (8.27)$$

En soustrayant encore l'équation pour la conservation de la masse, nous obtenons une expression pour l'évolution de la densité d'énergie interne locale :

$$\text{bilan local d'énergie : } \rho \frac{de}{dt} = \rho \partial_t e + \rho v_j \partial_j e = -P \partial_j v_j - \partial_j \mathcal{J}_j. \quad (8.28)$$

8.5 Loi de Fourier

Le deuxième principe de la thermodynamique nous enseigne que la chaleur n'est spontanément transférée que d'une source chaude vers une source froide. Il est donc raisonnable de supposer que le flux de chaleur soit lié au gradient de température et qu'en l'absence de gradient de température il soit nul. Donc, en faisant également un développement en série de Taylor, nous postulerons une loi du type :

$$\mathcal{J}_i = -\lambda_{ij} \partial_j T. \quad (8.29)$$

En supposant que le fluide soit isotrope, nous aurons $\lambda_{ij} = \lambda \delta_{ij}$ où λ représente la conductivité thermique du fluide. Le flux de chaleur sera alors donné par⁵

$$\text{loi de Fourier : } \vec{\mathcal{J}} = -\lambda \vec{\nabla} T. \quad (8.30)$$

5. Joseph Fourier (1768-1830), mathématicien et physicien français. Il enseigne à l'école polytechnique et poursuit une partie de ses recherches à Grenoble. Il étudie la propagation de la chaleur et introduit le développement des fonctions en séries de fonctions trigonométriques qui portent son nom. Il est considéré comme le premier scientifique à avoir expliqué l'effet de serre. Il a également poursuivi une carrière diplomatique et politique.

Dériver de manière rigoureuse la loi de Fourier requiert de faire appel à la mécanique statistique. Néanmoins, la théorie cinétique des gaz que nous avons abordée au chapitre 4 permet de mieux comprendre son origine microscopique. Nous avons montré que les molécules d'un gaz à la température T possèdent en moyenne une énergie donnée par $\bar{\mathcal{E}} = U/N = c_m T$, où $c_m = C_V/N$ représente la capacité calorifique d'une molécule. Par conséquent, le courant de chaleur résulte d'un déplacement de molécules. Ce dernier est cependant entravé par les innombrables collisions. Considérons le flux de molécules à travers un élément de surface Σ perpendiculaire à l'axe x . Une molécule de vitesse \vec{v} traversant la surface a parcouru en moyenne une distance l depuis la dernière collision (l étant le libre parcours moyen), donc une distance lv_x/v le long de l'axe x . Le déplacement de cette molécule se traduit par une variation d'énergie

$$\delta\bar{\mathcal{E}} = c_m \delta T \approx c_m l \frac{\partial T}{\partial x} \frac{v_x}{v}. \quad (8.31)$$

Le nombre de molécules atteignant la surface au bout d'un intervalle de temps dt est donné par

$$dN_x = \frac{\Sigma v_x dt}{V} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z. \quad (8.32)$$

Remarquons que v_x peut être positive ou négative car les molécules peuvent venir de part et d'autre de la surface. En multipliant par $\delta\bar{\mathcal{E}}$, en divisant par Σdt puis en sommant sur toutes les vitesses v_x , nous obtenons le courant de chaleur dans la direction x :

$$\mathcal{J}_x = - \int \frac{\delta\bar{\mathcal{E}} dN_x}{\Sigma dt} = - \frac{c_m l}{V} \frac{\partial T}{\partial x} \int \frac{v_x^2}{v} f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z. \quad (8.33)$$

En supposant que le milieu soit isotrope, nous pouvons remplacer v_x^2 par v^2 et diviser par 3. Finalement, nous trouvons :

$$\mathcal{J}_x = - \frac{1}{3} \frac{C_V l \bar{v}}{V} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (8.34)$$

où \bar{v} est la vitesse moyenne des molécules (4.18). Par le même raisonnement, nous pouvons déduire des expressions analogues pour les composantes \mathcal{J}_y et \mathcal{J}_z . Non seulement nous retrouvons la loi de Fourier (8.30), mais nous obtenons aussi l'expression de la conductivité thermique d'un gaz :

$$\lambda = \frac{1}{3} \frac{C_V l \bar{v}}{V}. \quad (8.35)$$

Cela montre que la conductivité thermique est d'autant plus grande que les collisions entre les molécules sont rares. En substituant l'expression du libre parcours moyen (4.23), nous trouvons :

$$\lambda = \frac{2}{3\pi^{3/2} d^2} \frac{C_V}{N} \sqrt{\frac{k_B T}{m}}. \quad (8.36)$$

8.6 Équation de la chaleur

De manière générale, la pression et l'énergie interne du fluide peuvent s'exprimer comme des fonctions de la masse volumique et de la température : $P = P(\rho, T)$ et $e = e(\rho, T)$. Ces équations d'état dépendent de la nature du fluide étudié. Par exemple, pour un gaz dilué nous pourrions supposer que la pression et l'énergie sont données par les relations d'état du gaz parfait : $P \propto \rho T$ et $e = c_V T$ où c_V est ici la capacité calorifique par unité de masse. La relation $e = c_V T$ reste valable pour un liquide. Par contre, la pression n'est clairement plus celle d'un gaz parfait. Néanmoins le terme de pression apparaissant dans l'équation d'évolution pour l'énergie (8.28) est généralement négligeable car les liquides sont très peu compressibles. En effet, l'équation (8.15) montre que si $\dot{V}(t) \approx 0$ alors $\vec{\nabla} \cdot \vec{v} \approx 0$. En supposant que c_V et

λ soient indépendantes de la température, l'équation pour l'énergie d'un liquide est alors approximativement donnée par :

$$\rho c_V (\partial_t T + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T) = \lambda \nabla^2 T, \quad (8.37)$$

qui est donc une équation d'évolution pour la température. Plus généralement, l'équation de la chaleur s'écrit sous la forme :

$$\partial_t T + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} T = \kappa \nabla^2 T + \sigma_v, \quad (8.38)$$

où σ_v est un terme lié à la présence de sources de chaleur et $\kappa = \lambda/(\rho c_V)$ est la diffusivité thermique. Le terme $\vec{v} \cdot \vec{\nabla} T$ représente un transport convectif de chaleur. En ignorant le terme de diffusion ($\kappa = 0$), il est possible de montrer qu'au bout d'un intervalle de temps t une perturbation de la température se propage sur une distance de l'ordre de vt . Le terme $\kappa \nabla^2 T$ représente un transport diffusif de chaleur. Dans ce cas, la perturbation ne se propage que sur une distance de l'ordre de $\sqrt{\kappa t}$. De manière générale, la propagation de la chaleur est gouvernée par le rapport (sans dimension) entre ces deux termes⁶

$$\text{Nombre de Péclet : } Pe = \frac{vL}{\kappa}, \quad (8.39)$$

où v est une vitesse caractéristique de l'écoulement et L une longueur caractéristique. Pour des petits nombres de Péclet, la chaleur se propage principalement par diffusion. Au contraire, aux grands nombres de Péclet la chaleur est transportée par convection.

6. Eugène Péclet (1793-1857), physicien français. Ancien élève de Gay-Lussac, il participe notamment à la fondation de l'Ecole centrale à Paris.

Rappel des propriétés des différentielles totales

Exemple : l'énergie interne

Le fait que l'énergie interne est une fonction d'état implique que la connaissance des variables sous-tendant un espace thermodynamique permet de connaître sa valeur sans équivoque. Si nous notons ces variables X_1, \dots, X_D , où D est la dimension de l'espace thermodynamique, cette propriété se traduit simplement par $U = U(X_1, \dots, X_D)$. La différence d'énergie interne entre deux points très proches dans l'espace thermodynamique (X_1^*, \dots, X_D^*) et $(X_1^* + \Delta X_1, \dots, X_D^* + \Delta X_D)$ est alors donnée par :

$$\begin{aligned}\Delta U &= U(X_1^* + \Delta X_1, \dots, X_D^* + \Delta X_D) - U(X_1^*, \dots, X_D^*) \\ &= \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{\{X_j \neq X_i\}} \Delta X_i + \mathcal{O}(\Delta X_i^2, \Delta X_i \Delta X_j).\end{aligned}\quad (40)$$

Le terme $\mathcal{O}((\Delta X_i)^2, \Delta X_i \Delta X_j)$ signifie que l'égalité est vraie à des termes d'ordre $(\Delta X_i)^2$ ou $\Delta X_i \Delta X_j$ près. Dans cette relation, les dérivées partielles peuvent être évaluées aussi bien au point (X_1^*, \dots, X_D^*) qu'au point $(X_1^* + \Delta X_1, \dots, X_D^* + \Delta X_D)$ ou qu'en n'importe quel autre point de l'espace thermodynamique dans un voisinage proche de ces points. La notion de voisinage proche signifie que chaque coordonnée x_i de ces points doit satisfaire $X_i - X_i^* = \mathcal{O}(\Delta X_i)$. Dans la suite, nous supposons simplement que les dérivées partielles sont évaluées au point (X_1^*, \dots, X_D^*) . De plus, l'indice inférieur $\{X_j \neq X_i\}$ signifie que, dans l'évaluation de cette dérivée, toutes les variables autres que X_i sont maintenues constantes. Dans la limite où les ΔX_i deviennent infiniment petits, nous pouvons alors écrire :

$$dU = \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial X_i} \right)_{\{X_j \neq X_i\}} dX_i. \quad (41)$$

Ces écritures impliquent bien sûr que la fonction U soit continue et dérivable dans l'espace thermodynamique. Sauf mention contraire (par exemple pour certains systèmes connaissant des transitions de phases comme décrits dans le chapitre 5), nous supposons systématiquement que les variables d'état sont continues et dérivables. La variation infinitésimale dU est alors appelée la différentielle de U et est une fonction linéaire des variations infinitésimales des variables d'état.

Interprétation thermodynamique d'une dérivée partielle

Très souvent, les dérivées partielles rencontrées en thermodynamique sont associées à des mesures expérimentales de la réponse du système suite à des variations d'un ou de plusieurs paramètres. Par exemple, un coefficient tel que

$$\mathcal{E} = \left(\frac{\partial A}{\partial B} \right)_C \quad (42)$$

mesure la variation d'une variable d'état A du système en fonction du paramètre de contrôle B , qui est également une variable d'état. Par exemple, la variation du volume V d'un gaz dans un piston lorsque la température T est augmentée, s'exprime par la dérivée partielle $\partial V/\partial T$. Il est extrêmement important de réaliser que le coefficient \mathcal{C} n'est entièrement défini qu'après avoir spécifié les conditions expérimentales dans lesquelles est effectuée la mesure. Ces conditions consistent généralement à maintenir constante certaines variables d'état C du système. Dans l'exemple précédent, le nombre N de molécules de gaz demeure inchangé. Si la pression P dans le piston est également fixée, alors nous aurons $C = (N, P)$.

L'utilisation d'une dérivée partielle telle que donnée par (42) indique la variation de la quantité mesurée A lorsque le paramètre de contrôle B est modifié de manière infinitésimale. Cette modification d'une variable d'état B peut être interprétée comme une transformation thermodynamique infinitésimale du système. Les conditions expérimentales C définissant le coefficient \mathcal{C} jouent donc le même rôle que les conditions expérimentales définissant une transformation thermodynamique. Il n'est donc pas étonnant que le même vocabulaire soit employé pour caractériser des mesures expérimentales définies par une relation du type (42) et des transformations dans l'espace thermodynamique.

Propriétés mathématiques des différentielles totales

L'objet de cette section est de fournir un bref rappel des propriétés des différentielles sans nous attarder sur toutes les hypothèses et les conditions précises qui doivent être rencontrées pour que ces propriétés soient vérifiées. Le lecteur particulièrement intéressé par ces conditions est invité à consulter un ouvrage de calcul différentiel et intégral.

Supposons que l'espace thermodynamique soit bi-dimensionnel avec pour variables d'état X et Y . Dans ce cas, la différentielle totale d'une fonction d'état $F(X, Y)$ est définie par :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial X} \right)_Y dX + \left(\frac{\partial F}{\partial Y} \right)_X dY. \quad (43)$$

Supposons maintenant que nous puissions introduire un changement de variables d'état $Y = Y(X, Z)$. Clairement, la différentielle de F exprimée dans les variables X et Z sera donnée par :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial X} \right)_Z dX + \left(\frac{\partial F}{\partial Z} \right)_X dZ, \quad (44)$$

et la différentielle de Y est donnée, dans ces mêmes variables X et Z , par :

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_Z dX + \left(\frac{\partial Y}{\partial Z} \right)_X dZ. \quad (45)$$

En insérant l'expression (45) dans la relation (43), nous obtenons immédiatement :

$$dF = \left[\left(\frac{\partial F}{\partial X} \right)_Y + \left(\frac{\partial F}{\partial Y} \right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_Z \right] dX + \left(\frac{\partial F}{\partial Y} \right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial Z} \right)_X dZ. \quad (46)$$

Cette expression doit bien sûr être égale à la formule (44). Dans la mesure où les variables X et Z peuvent varier indépendamment l'une de l'autre, les coefficients de dX et de dZ dans ces deux expressions doivent donc être égaux et nous en déduisons les deux propriétés suivantes :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial X} \right)_Z = \left(\frac{\partial F}{\partial X} \right)_Y + \left(\frac{\partial F}{\partial Y} \right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_Z, \quad (47)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial Z} \right)_X = \left(\frac{\partial F}{\partial Y} \right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial Z} \right)_X. \quad (48)$$

La relation (47) fait le lien entre deux mesures similaires (la réponse de F à une variation du même paramètre de contrôle X) effectuées dans des conditions expérimentales différentes,

correspondant respectivement à maintenir Z ou Y fixé. La relation (48) exprime que, dans des conditions expérimentales où la variable d'état X est fixée, il est possible de changer de paramètre de contrôle (Y au lieu de Z) pour autant que l'on connaisse comment la variable d'état Y dépend de Z .

Deux autres relations importantes peuvent être déduites de (46) en prenant le choix particulier $F = Z$. Dans ce cas, cette équation peut se réécrire comme suit :

$$dZ = \left[\left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_Z \right] dX + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial Z} \right)_X dZ. \quad (49)$$

Comme il est possible de faire varier Z indépendamment de X , nous avons immédiatement :

$$1 = \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial Z} \right)_X, \quad (50)$$

$$0 = \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_Z. \quad (51)$$

Ces deux relations se réécrivent parfois comme suit :

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial Z} \right)_X = 1 / \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X, \quad (52)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Z} \right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_Z = -1. \quad (53)$$

Cette dernière relation est connue sous le nom de la *règle de la chaîne*. Revenons maintenant sur l'expression (43). En posant $A(X, Y) = (\partial F / \partial X)_Y$ et $B(X, Y) = (\partial F / \partial Y)_X$ nous obtenons la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial Y} \right)_X = \left(\frac{\partial B}{\partial X} \right)_Y. \quad (54)$$

Cette relation, connue sous le nom de *relation de Maxwell*, provient de l'égalité des dérivées secondes croisées de F lorsque l'ordre des dérivées est interverti (théorème de Clairaut-Schwartz). De nouveau, ces règles ne seront vraies que dans la limite où les quantités auxquelles nous nous intéresserons satisferont des propriétés minimales de régularité mathématique. Dans ce cours, nous supposerons que ces propriétés sont toujours satisfaites sauf mention du contraire. Notons que le nombre de relations de Maxwell dépend de la dimension D de l'espace thermodynamique comme $D(D - 1)/2$. Nous déduisons immédiatement de cette discussion qu'une grandeur $\bar{A}(X, Y)dX + \bar{B}(X, Y)dY$ qui ne satisferait pas la relation de Maxwell (54), ne peut pas être une différentielle. En d'autres termes, il n'existerait pas de fonction $\bar{F}(X, Y)$ telle que $d\bar{F} = \bar{A}(X, Y)dX + \bar{B}(X, Y)dY$. Dans ce cas, nous utiliserons la notation

$$\delta\bar{F} = \bar{A}(X, Y)dX + \bar{B}(X, Y)dY, \quad (55)$$

et la quantité $\delta\bar{F}$ sera appelée une différentielle mais ne sera pas une différentielle totale.

Tenseurs cartésiens en bref

Système de coordonnées cartésiennes

Un point dans l'espace peut être identifié par la donnée de trois nombres réels (r_1, r_2, r_3) appelés coordonnées de ce point. Un système de coordonnées cartésiennes est tel que la distance AB entre deux points A et B de coordonnées (r_1^A, r_2^A, r_3^A) et (r_1^B, r_2^B, r_3^B) respectivement, est donnée par l'expression

$$AB = \sqrt{(r_1^A - r_1^B)^2 + (r_2^A - r_2^B)^2 + (r_3^A - r_3^B)^2}. \quad (56)$$

Un espace dans lequel existe un système de coordonnées cartésiennes sera dit euclidien.

Un système de coordonnées cartésiennes consiste en un repère orthonormé \mathcal{R} centré sur un point origine O de coordonnées $(0, 0, 0)$ et de vecteurs de bases

$$\vec{e}_1 = (1, 0, 0) \quad (57)$$

$$\vec{e}_2 = (0, 1, 0) \quad (58)$$

$$\vec{e}_3 = (0, 0, 1). \quad (59)$$

A un point M quelconque, correspond un vecteur position $\vec{r} \equiv \overrightarrow{OM} = r_1 \vec{e}_1 + r_2 \vec{e}_2 + r_3 \vec{e}_3$.

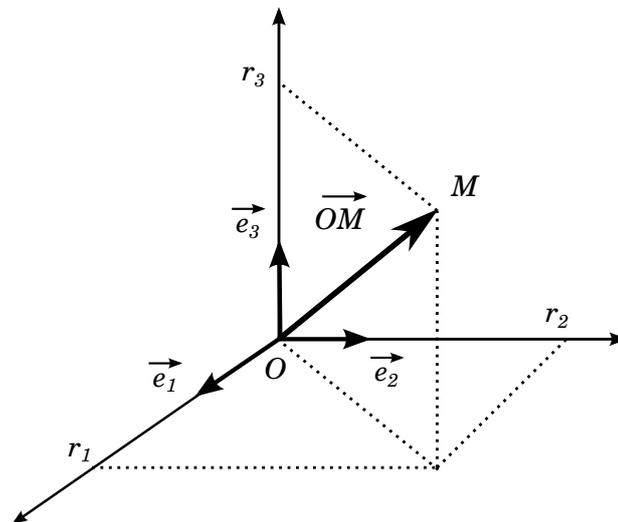


FIGURE 1 – Système de coordonnées cartésiennes.

Changements de coordonnées cartésiennes

Le choix d'un système de coordonnées cartésiennes n'est pas unique. Soit un autre repère orthonormé \mathcal{R}' de même origine que le précédent mais de vecteurs de bases \vec{e}'_1 , \vec{e}'_2 et \vec{e}'_3 . De manière générale, ces nouveaux vecteurs de base peuvent s'exprimer comme une combinaison linéaire des anciens vecteurs de bases

$$\vec{e}'_1 = a_{11}\vec{e}_1 + a_{12}\vec{e}_2 + a_{13}\vec{e}_3 \quad (60)$$

$$\vec{e}'_2 = a_{21}\vec{e}_1 + a_{22}\vec{e}_2 + a_{23}\vec{e}_3 \quad (61)$$

$$\vec{e}'_3 = a_{31}\vec{e}_1 + a_{32}\vec{e}_2 + a_{33}\vec{e}_3, \quad (62)$$

L'ensemble des nombres réels a_{ij} (avec $i, j = 1, 2, 3$) définit une matrice symétrique orthogonale, traduisant le fait que le passage d'un repère à l'autre s'effectue par des rotations et/ou réflexions.

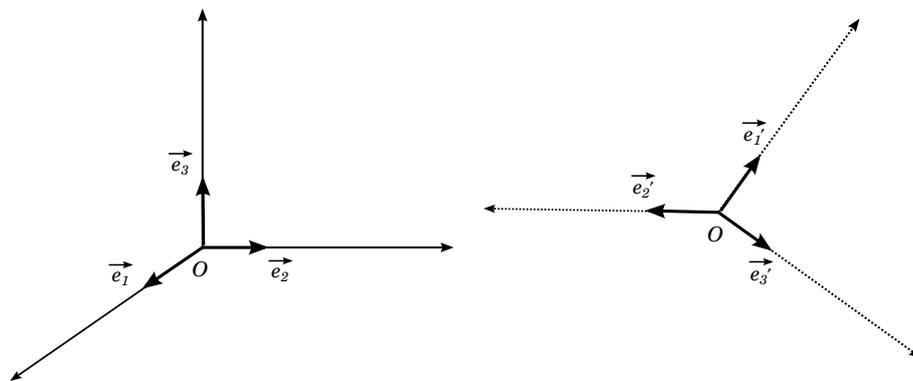


FIGURE 2 – Deux systèmes différents de coordonnées cartésiennes.

Les coordonnées (r'_1, r'_2, r'_3) d'un point M quelconque dans le nouveau repère seront liées aux coordonnées de ce point dans l'ancien repère par les lois de transformations

$$r'_1 = a_{11}r_1 + a_{12}r_2 + a_{13}r_3 \quad (63)$$

$$r'_2 = a_{21}r_1 + a_{22}r_2 + a_{23}r_3 \quad (64)$$

$$r'_3 = a_{31}r_1 + a_{32}r_2 + a_{33}r_3, \quad (65)$$

Afin de faciliter les calculs, il est souvent préférable d'employer la notation indicielle. Ainsi, le vecteur \vec{r} sera représenté par ses coordonnées r_i avec $i = 1, 2, 3$. De même, le vecteur \vec{r}' sera représenté par ses coordonnées r'_i . Nous adopterons de plus la *convention d'Einstein* selon laquelle une sommation est implicite lorsque deux indices sont répétés. Les relations de transformations peuvent alors s'exprimer sous la forme

$$r'_i = a_{ij}r_j. \quad (66)$$

Définition des tenseurs

Un *tenseur cartésien* est un objet mathématique qui suit certaines lois de transformations lors du changement de coordonnées cartésiennes :

$$\text{tenseur de rang 0 (scalaire)} \quad S' = S \quad (67)$$

$$\text{tenseur de rang 1 (vecteur)} \quad V'_i = a_{ij}V_j \quad (68)$$

$$\text{tenseur de rang 2} \quad T'_{ij} = a_{ik}a_{jl}T_{kl} \quad (69)$$

$$\text{tenseur de rang 3} \quad T'_{ijk} = a_{il}a_{jm}a_{kn}T_{lmn} \quad (70)$$

et ainsi de suite.

Un pseudo-tenseur cartésien est un objet mathématique qui suit certaines lois de transformations lors du changement de coordonnées cartésiennes :

$$\text{pseudo-tenseur de rang 0 (pseudo-scalaire)} \quad S' = \det(A)S \quad (71)$$

$$\text{pseudo-tenseur de rang 1 (pseudo-vecteur)} \quad V'_i = \det(A)a_{ij}V_j \quad (72)$$

$$\text{pseudo-tenseur de rang 2} \quad T'_{ij} = \det(A)a_{ik}a_{jl}T_{kl} \quad (73)$$

$$\text{pseudo-tenseur de rang 3} \quad T'_{ijk} = \det(A)a_{il}a_{jm}a_{kn}T_{lmn} \quad (74)$$

et ainsi de suite, où $\det(A)$ désigne le déterminant de la matrice a_{ij} . Ce dernier vaut ± 1 puisque la matrice a_{ij} est orthogonale. Les transformations de déterminant négatif sont associées à des réflexions. Contrairement aux tenseurs, les pseudo-tenseurs n'ont pas d'orientation propre comme l'illustre la figure 3. Un pseudo-vecteur est également appelé vecteur axial, tandis qu'un vecteur est aussi appelé vecteur polaire.

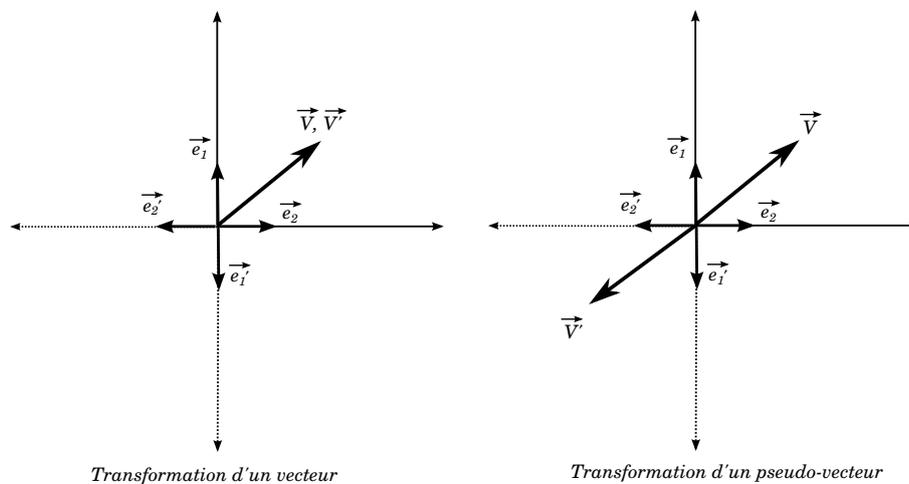


FIGURE 3 – Transformation d'un vecteur et d'un pseudo-vecteur lors d'une réflexion du système de coordonnées cartésiennes $\vec{e}'_i = -\vec{e}_i$.

Il existe de nombreux exemples de pseudo-tenseurs en physique. Par exemple, le moment cinétique \vec{L} obtenu par le produit vectoriel du vecteur position \vec{r} et du vecteur quantité de mouvement \vec{p} est un pseudo-vecteur. Le sens de \vec{L} dépend donc de l'orientation du repère. De manière générale, le produit vectoriel de deux vecteurs est un pseudo-vecteur.

Par convention, les vecteurs de base $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ d'un repère cartésien sont orientés selon la règle de la main droite : $\vec{e}_1, \vec{e}_2, \vec{e}_3$ sont dirigés comme le pouce, l'index et le majeur de la main droite. Dans n'importe quel repère cartésien "droit", un pseudo-tenseur garde la même orientation, tout comme un véritable tenseur. Il est néanmoins important de souligner que le choix de ne considérer que des repères "droits" est purement arbitraire. Nous aurions très bien

pu choisir des repères “gauches” dont l’orientation des vecteurs de base serait donnée par les doigts de la main gauche.

Traitement classique du corps noir

Considérons une cavité dont les parois parfaitement réfléchissantes sont maintenues à une même température T . La cavité peut donc être considérée comme un corps noir, c'est-à-dire un corps qui parfaitement absorbant. Les parois émettent et absorbent constamment des ondes électromagnétiques. Au bout d'un certain temps, un équilibre thermodynamique s'établit entre la radiation électromagnétique et les parois de la cavité. On se propose de déterminer les propriétés thermodynamique du rayonnement électromagnétique dans la cavité en utilisant les équations de Maxwell de l'électromagnétisme et les lois de la thermodynamique classique.

Equations de Maxwell à l'intérieur d'une cavité

Le champ électromagnétique est gouverné par les équations de Maxwell (6.1), (6.2), (6.7), et (6.8). Dans le volume vide de la cavité, $\rho(\vec{r}, t) = 0$ et $\vec{j}(\vec{r}, t) = 0$. Les équations de sources s'écrivent alors :

$$\text{équation de Maxwell-Gauss : } \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} = 0, \quad (75)$$

$$\text{équation de Maxwell-Ampère : } \vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \quad (76)$$

En prenant le rotationnel de l'équation (6.2) et en utilisant les équations (75) et (76), nous obtenons une équation d'onde pour le champ électrique :

$$\text{équations de d'Alembert : } c^2 \nabla^2 \vec{E} = \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2}. \quad (77)$$

Expression du champ électromagnétique dans la cavité

Le rayonnement électromagnétique en équilibre thermodynamique est indépendant de la forme et de la taille de la cavité. Si ce n'était pas le cas, nous pourrions concevoir un moteur thermique fonctionnant avec une seule source de chaleur, violant ainsi l'énoncé de Carnot du deuxième principe de la thermodynamique. Nous considérerons donc une cavité cubique de côté L afin de simplifier les calculs. Puisque les parois sont parfaitement réfléchissantes, le champ électrique doit être perpendiculaire aux parois. En effet, si cette condition n'était pas satisfaite la composante du champ électrique tangentielle à la paroi engendrerait un courant électrique dans celle-ci, qui lui-même s'accompagnerait de l'émission d'onde électromagnétique. Par conséquent, une partie du rayonnement dans la cavité serait ainsi transmis à l'extérieur. La cavité ne serait alors plus un corps noir.

Choisissons un système de coordonnées cartésiennes comme indiqué sur la figure 4. Les

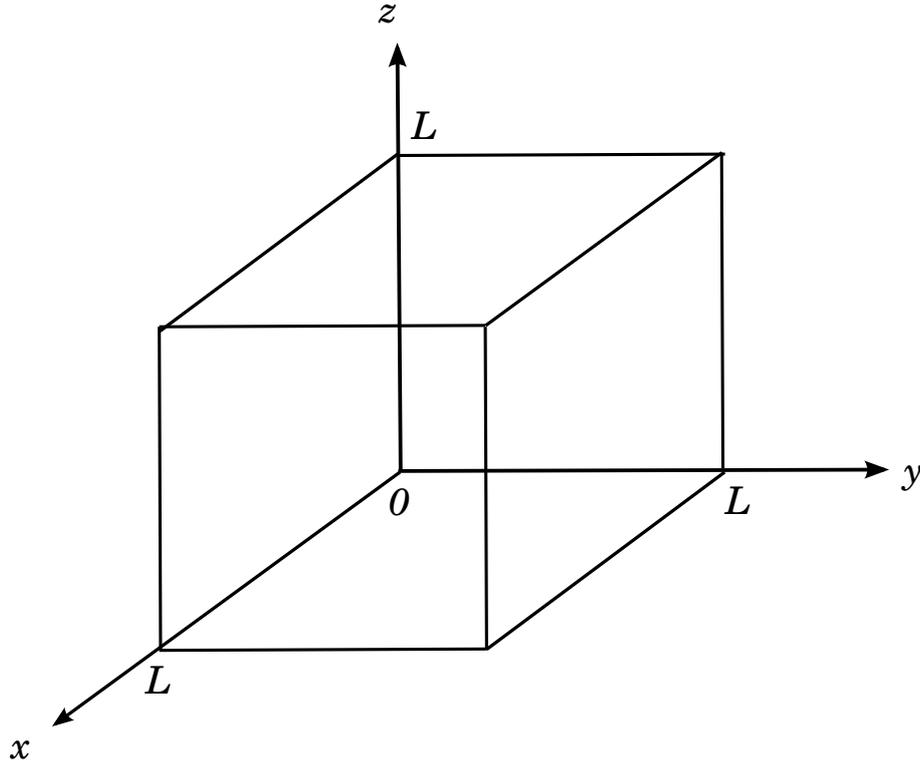


FIGURE 4 – Système de coordonnées cartésiennes employées pour décrire le champ électromagnétique dans la cavité cubique de côté L .

conditions aux bords impliquent que

$$E_y = E_z = 0 \text{ si } x = 0 \text{ ou } L, \quad (78)$$

$$E_x = E_z = 0 \text{ si } y = 0 \text{ ou } L, \quad (79)$$

$$E_x = E_y = 0 \text{ si } z = 0 \text{ ou } L. \quad (80)$$

Il est possible de montrer que chaque composante du champ électrique admet un développement en série de la forme suivante :

$$E_x(\vec{r}, t) = \sum_{n_x, n_y, n_z} \tilde{E}_x(n_x, n_y, n_z, t) \cos\left(\frac{n_x x \pi}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y y \pi}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z z \pi}{L}\right), \quad (81)$$

$$E_y(\vec{r}, t) = \sum_{n_x, n_y, n_z} \tilde{E}_y(n_x, n_y, n_z, t) \sin\left(\frac{n_x x \pi}{L}\right) \cos\left(\frac{n_y y \pi}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z z \pi}{L}\right), \quad (82)$$

$$E_z(\vec{r}, t) = \sum_{n_x, n_y, n_z} \tilde{E}_z(n_x, n_y, n_z, t) \sin\left(\frac{n_x x \pi}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y y \pi}{L}\right) \cos\left(\frac{n_z z \pi}{L}\right), \quad (83)$$

n_x , n_y et n_z étant des nombres entiers naturels. Il est facile de se convaincre que ce développement satisfait bien les conditions aux bords (78), (79) et (80). L'équation de Gauss (6.7) se traduit alors par l'équation suivante :

$$\sum_{n_x, n_y, n_z} \left(\tilde{E}_x \frac{n_x \pi}{L} + \tilde{E}_y \frac{n_y \pi}{L} + \tilde{E}_z \frac{n_z \pi}{L} \right) \sin\left(\frac{n_x x \pi}{L}\right) \sin\left(\frac{n_y y \pi}{L}\right) \sin\left(\frac{n_z z \pi}{L}\right) = 0. \quad (84)$$

Comme cette condition doit être satisfaite quel que soit le vecteur \vec{r} , nous en déduisons que

chaque terme de la somme doit être nul :

$$\tilde{E}_x \frac{n_x \pi}{L} + \tilde{E}_y \frac{n_y \pi}{L} + \tilde{E}_z \frac{n_z \pi}{L} = 0. \quad (85)$$

En introduisant le vecteur \vec{k} dont les composantes cartésiennes sont données par :

$$k_x = \frac{n_x \pi}{L}, k_y = \frac{n_y \pi}{L}, k_z = \frac{n_z \pi}{L}, \quad (86)$$

la condition précédente s'écrit simplement

$$\vec{E} \cdot \vec{k} = 0. \quad (87)$$

Autrement dit le vecteur \vec{E} se trouve dans un plan perpendiculaire à \vec{k} . Nous pouvons réécrire les composantes de \vec{E} sous la forme :

$$E_x = \sum_{\vec{k}} \tilde{E}_x(\vec{k}, t) \cos(k_x x) \sin(k_y y) \sin(k_z z), \quad (88)$$

$$E_y = \sum_{\vec{k}} \tilde{E}_y(\vec{k}, t) \sin(k_x x) \cos(k_y y) \sin(k_z z), \quad (89)$$

$$E_z = \sum_{\vec{k}} \tilde{E}_z(\vec{k}, t) \sin(k_x x) \sin(k_y y) \cos(k_z z). \quad (90)$$

Soient \vec{e}_1 et \vec{e}_2 deux vecteurs d'une base orthonormée du plan perpendiculaire à \vec{k} . Nous pouvons alors décomposer \vec{E} sur cette base :

$$\vec{E} = \tilde{E}_1 \vec{e}_1 + \tilde{E}_2 \vec{e}_2. \quad (91)$$

En remplaçant les expressions (81), (82) et (83) dans l'équation (77), nous obtenons (pour $\alpha = 1, 2$) :

$$\frac{d^2 \tilde{E}_\alpha(\vec{k}, t)}{dt^2} + \omega(\vec{k})^2 \tilde{E}_\alpha(\vec{k}) = 0, \quad (92)$$

avec

$$\omega(\vec{k}) = kc = c\sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}. \quad (93)$$

L'équation (92) est similaire à celle gouvernant la dynamique d'un oscillateur harmonique de pulsation propre $\omega(\vec{k})$. Nous avons ainsi démontré que le rayonnement électromagnétique à l'intérieur d'une cavité est équivalent à une infinité d'oscillateurs harmoniques à une dimension indépendants. La solution générale de l'équation (92) est donnée par

$$\tilde{E}_\alpha(t) = \tilde{E}_\alpha^{(0)} \cos(\omega t + \varphi_\alpha), \quad (94)$$

où $\tilde{E}_\alpha^{(0)}$ et φ_α sont des coefficients indépendants du temps (mais qui peuvent éventuellement dépendre de \vec{k}). En utilisant l'équation de Faraday (6.2), nous pouvons en déduire l'expression du champ magnétique :

$$B_x = \sum_{\vec{k}} \tilde{B}_x(\vec{k}, t) \sin(k_x x) \cos(k_y y) \cos(k_z z), \quad (95)$$

$$B_y = \sum_{\vec{k}} \tilde{B}_y(\vec{k}, t) \cos(k_x x) \sin(k_y y) \cos(k_z z), \quad (96)$$

$$B_z = \sum_{\vec{k}} \tilde{B}_z(\vec{k}, t) \cos(k_x x) \cos(k_y y) \sin(k_z z), \quad (97)$$

où les coefficients \vec{B}_x , \vec{B}_y et \vec{B}_z obéissent à l'équation suivante :

$$-\frac{d\vec{B}}{dt} = \vec{k} \times \vec{E}. \quad (98)$$

$$(99)$$

En utilisant (94), les solutions sont données par

$$\vec{B} = - \sum_{\alpha} (\vec{k} \times \vec{e}_{\alpha}) \frac{\vec{E}_{\alpha}^{(0)}}{\omega} \sin(\omega t + \varphi_{\alpha}) + \vec{B}_0, \quad (100)$$

$$(101)$$

où \vec{B}_0 est un vecteur indépendant du temps. Or d'après l'équation (6.1),

$$\sum_{\vec{k}} (\vec{B}_x k_x + \vec{B}_y k_y + \vec{B}_z k_z) \cos(k_x x) \cos(k_y y) \cos(k_z z) = 0. \quad (102)$$

Comme cette condition doit être vraie quel que soit \vec{r} , nous en déduisons que

$$\vec{B} \cdot \vec{k} = \vec{B}_x k_x + \vec{B}_y k_y + \vec{B}_z k_z = 0. \quad (103)$$

Par conséquent, nous en concluons que $\vec{B}_0 = \vec{0}$.

Hamiltonien du champ électromagnétique dans la cavité

En mécanique analytique, l'état d'un système de N particules ponctuelles est décrit par l'ensemble de leurs coordonnées q_1, \dots, q_{3N} et de leurs impulsions p_1, \dots, p_{3N} . L'énergie du système, exprimée en fonction de ces variables est l'hamiltonien $\mathcal{H}(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N})$ du système, qui peut généralement se décomposer en une énergie cinétique et une énergie potentielle :

$$\mathcal{H} = \mathcal{E}_{\text{cin}}(p_1, \dots, p_{3N}) + \mathcal{E}_{\text{pot}}(q_1, \dots, q_{3N}). \quad (104)$$

La dynamique du système est alors complètement déterminée par \mathcal{H} . En effet, les équations du mouvement s'écrivent simplement :

$$\dot{q}_s = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_s} \quad \text{et} \quad \dot{p}_s = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_s}, \quad s = 1, 2, \dots, 3N. \quad (105)$$

Considérons un ressort de masse m et de constante de raideur K (c'est un exemple d'oscillateur harmonique à une dimension). La coordonnée q représente dans ce cas l'élongation du ressort et l'impulsion est égale à $p = m\dot{q}$. L'hamiltonien est alors donné par

$$\mathcal{H}_{\text{osc}} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} K q^2, \quad (106)$$

Nous pouvons exprimer l'hamiltonien sous une forme plus symétrique en introduisant la coordonnée généralisée $Q = \sqrt{m}q$ et l'impulsion généralisée $P = p/\sqrt{m}$:

$$\mathcal{H}_{\text{osc}} = \frac{1}{2} (P^2 + \omega^2 Q^2). \quad (107)$$

où $\omega = \sqrt{K/m}$ est la pulsation propre du ressort. Les équations du mouvement sont donc :

$$\dot{Q} = \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{osc}}}{\partial P} = P \quad \text{et} \quad \dot{P} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{osc}}}{\partial Q} = -\omega^2 Q, \quad (108)$$

d'où

$$\ddot{Q} = \dot{P} = -\omega^2 Q, \text{ soit encore } m\ddot{q} = -Kq \quad (109)$$

qui est bien identique à l'équation déduite de la deuxième loi de Newton.

Nous allons montrer que le rayonnement électromagnétique à l'intérieur d'une cavité peut également être décrit par un hamiltonien. De manière générale, l'énergie du champ électromagnétique est donnée par

$$\mathcal{E}_{\text{el}} = \frac{\epsilon_0}{2} \int_{\text{cube}} dV \left[E(\vec{r}, t)^2 + c^2 B(\vec{r}, t)^2 \right]. \quad (110)$$

En utilisant les développements en séries (88)-(90) et (95)-(97) et en introduisant les coordonnées généralisées

$$Q_{\alpha\vec{k}}(t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0 V}{2}} \frac{\tilde{E}_\alpha^{(0)}(\vec{k})}{\omega(\vec{k})} \sin(\omega(\vec{k})t + \varphi_\alpha), \quad (111)$$

et les impulsions généralisées

$$P_{\alpha\vec{k}}(t) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\epsilon_0 V}{2}} \tilde{E}_\alpha^{(0)}(\vec{k}) \cos(\omega(\vec{k})t + \varphi_\alpha), \quad (112)$$

nous obtenons après simplifications l'hamiltonien du rayonnement électromagnétique à l'intérieur d'une cavité :

$$\mathcal{H}_{\text{el}} = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}\alpha} \left[P_{\alpha\vec{k}}^2 + \omega(\vec{k})^2 Q_{\alpha\vec{k}}^2 \right]. \quad (113)$$

Les définitions (111) et (112) impliquent les relations suivantes :

$$\dot{Q}_{\alpha\vec{k}} = P_{\alpha\vec{k}} \text{ et } \dot{P}_{\alpha\vec{k}} = -\omega(\vec{k})^2 Q_{\alpha\vec{k}}. \quad (114)$$

Ces relations ne sont rien d'autre que les équations de Hamilton :

$$\dot{Q}_{\alpha\vec{k}} = \frac{\partial \mathcal{H}_{\text{el}}}{\partial P_{\alpha\vec{k}}} = P_{\alpha\vec{k}} \text{ et } \dot{P}_{\alpha\vec{k}} = -\frac{\partial \mathcal{H}_{\text{el}}}{\partial Q_{\alpha\vec{k}}} = -\omega(\vec{k})^2 Q_{\alpha\vec{k}}. \quad (115)$$

En combinant ces deux équations, nous obtenons :

$$\ddot{Q}_{\alpha\vec{k}} = \dot{P}_{\alpha\vec{k}} = -\omega(\vec{k})^2 Q_{\alpha\vec{k}}. \quad (116)$$

Cette équation est bien équivalente à (92). En remplaçant les équations (111) et (112) dans (113), nous trouvons que l'énergie du rayonnement électromagnétique est simplement donnée par

$$\mathcal{E}_{\text{el}} = \frac{\epsilon_0 V}{16} \sum_{\vec{k}\alpha} \tilde{E}_\alpha^{(0)}(\vec{k})^2. \quad (117)$$

Cette équation montre en particulier que l'énergie du rayonnement est indépendante du temps.

Thermodynamique du rayonnement électromagnétique

Nous pouvons facilement déterminer les propriétés du rayonnement électromagnétique dans la cavité à l'équilibre thermodynamique en invoquant le théorème de l'équipartition de l'énergie. D'après ce théorème, l'énergie moyenne d'un système en équilibre à une température T s'obtient en associant à chaque terme de l'hamiltonien qui est quadratique dans les coordonnées ou dans les impulsions, un terme $(1/2)k_B T$ où k_B est la constante de Boltzmann. En utilisant l'équation (113), nous trouvons donc que l'énergie moyenne du rayonnement électromagnétique est infinie puisque la sommation porte sur une infinité de modes d'oscillations :

$$U = \bar{\mathcal{E}}_{\text{el}} = \sum_{\vec{k}\alpha} \left[\frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T \right] = 2 \sum_{n_x=0}^{+\infty} \sum_{n_y=0}^{+\infty} \sum_{n_z=0}^{+\infty} k_B T \rightarrow +\infty. \quad (118)$$