

TD0 : RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE CLASSIQUE

A - Le système thermodynamique

1. Un système thermodynamique est un ensemble de corps délimité par une surface fermée.
 Vrai Faux

La surface est fermée au sens mathématique du terme, mais pour autant, cette surface n'est pas forcément une paroi physique et elle peut être (im)perméable aux échanges (travail, chaleur, particules) en fonction des cas.

2. Pour définir l'état thermodynamique d'un système décrit par la mécanique classique, il faut donner l'ensemble des coordonnées et vitesses des particules composant le système.
 Vrai Faux

L'état thermodynamique d'un système n'est défini que par quelques grandeurs macroscopiques (énergie interne, volume, quantité de matière,...). En revanche, un micro-état du système est lui défini par l'ensemble des coordonnées et vitesses (ou moments) des particules.

3. Que vaut la constante de Boltzmann k_B ? Que vaut la constante des gaz parfaits R ?

La constante de Boltzmann vaut $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$.
La constante des gaz parfaits vaut $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
Ces deux grandeurs sont reliées par $R = \mathcal{N}_A \times k_B$.
On utilise donc R quand on parle en nombre de moles et k_B quand on parle en nombre de particules (ce qui sera le cas en thermodynamique statistique).

4. Un système ouvert peut échanger avec le milieu extérieur :
 de la matière de l'énergie thermique du travail

Les principaux types de système thermodynamique sont :

- les systèmes isolés qui n'échangent rien avec le milieu extérieur
- les systèmes fermés qui échangent de l'énergie mais pas de matière
- les systèmes ouverts qui peuvent échanger énergie ou matière avec le milieu extérieur
- les systèmes indéformables qui n'échangent pas de travail de pression avec le milieu extérieur
- les systèmes thermiquement isolés qui n'échangent pas de chaleur avec le milieu extérieur

5. L'énergie interne U d'un système est une fonction d'état.
 Vrai Faux

Une fonction d'état est une grandeur dont la valeur ne dépend que de l'état thermodynamique du système et pas de son évolution. Sa variation ne dépend alors que de l'état initial et de l'état final du système. C'est bien le cas de l'énergie interne. C'est aussi le cas de l'entropie, ou du volume.
La distinction entre variable d'état et fonction d'état n'est pas claire. On dit parfois que les variables d'état sont des fonctions d'état dont on peut mesurer la valeur expérimentalement. Ainsi, le volume, la pression, la température, ou la quantité de matière (en moles) sont des variables d'état. Par contre, on ne sait pas mesurer l'entropie ou l'énergie interne d'un système (seulement les différences entre deux états).
La distinction entre variable et fonction d'état n'est pas fondamentale en thermodynamique.

6. Deux systèmes identiques, définis par les paramètres V, T, P sont séparés par une paroi. On retire la paroi. Quelles sont les valeurs des grandeurs d'état à l'équilibre?

Le volume final est doublé. Par contre, la pression et la température sont inchangées. On dit que le volume est une grandeur extensive, tandis que la pression et la température sont des grandeurs intensives.

7. L'énergie interne est l'énergie potentielle provenant des interactions entre les particules du système.

Vrai Faux

L'énergie interne provient de l'énergie totale (potentielle et cinétique) des particules du système. Plus précisément, U est la moyenne de cette énergie sur les microétats accessibles du système.

8. Toutes les variables d'état d'un système thermodynamique à l'équilibre sont indépendantes.

Vrai Faux

Dans un système thermodynamique, il existe des relations entre certaines variables d'état, appelées équations d'état. Une des équations les plus célèbres est celle du gaz parfait : $PV = nRT = Nk_B T$. Une autre équation d'état est celle du fluide de van der Waals : $\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$. Ces équations montrent que toutes les variables ne sont pas indépendantes. Il existe aussi d'autres relations entre les variables et fonctions d'état (qui n'ont pas toujours une expression mathématique simple), par exemple la relation entre l'énergie interne d'un GP et sa température.

9. Quels sont les variables internes d'un système en équilibre avec un thermostat et dont les parois du système sont indéformables et imperméables aux particules ?

Les variables internes sont des variables d'état extensives qui caractérisent le système et qui ne sont pas fixées "directement" par l'extérieur. Les variables d'état contraintes par les "conditions expérimentales" sont appelées paramètres externes. Ici, les variables d'état extensives sont U , V , et N . Parmi celles-ci, seule U est une variable interne, V et N étant contraintes par la nature de la paroi.

10. On considère un système isolé en forme de cylindre. À l'intérieur de ce cylindre, un piston mobile sépare le cylindre en deux compartiments. Quels sont les variables internes et les paramètres extérieurs du système ?

Paramètres externes : N , V , U
Variables internes : N_1 (ou N_2), V_1 (ou V_2), et U_1 (ou U_2)

11. Qu'est-ce qu'un gaz parfait ?

Un gaz parfait est composé de particules sans interaction les unes avec les autres.

12. Que vaut classiquement l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique ? Et d'un gaz parfait diatomique ?

L'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique vaut classiquement $\frac{3}{2}Nk_B T$ et celle d'un gaz parfait diatomique vaut $\frac{5}{2}Nk_B T$. En réalité, ces expressions ne sont valables que dans une certaine gamme de températures. En particulier, pour un gaz diatomique, à très haute température, l'énergie interne vaudrait $\frac{7}{2}Nk_B T$. En tout état de cause, l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

On peut expliquer ces valeurs par le théorème d'équipartition de l'énergie : chaque terme quadratique dans l'expression de l'énergie microscopique "compte pour" $\frac{k_B T}{2}$ dans l'énergie interne, à haute température. En fait, pour chaque terme de mouvement (translation, rotation, vibration), il existe une température à partir de laquelle ce mouvement est dit thermalisé, ce qui veut dire que les chocs thermiques apportent assez d'énergie pour exciter le mouvement en question. C'est à partir de cette température que les niveaux excités de ce mouvement sont peuplés et que ce mouvement compte pour $\frac{k_B T}{2}$ dans l'énergie interne. Les mouvements de translation et de rotation sont thermalisés très rapidement, d'où les expressions "classiques" pour les GP mono et di-atomique (il y a deux axes de rotation pour une molécule diatomique avec chacun un terme $I\omega^2$ dans l'énergie cinétique totale). Les vibrations nécessitent des températures plus élevées pour être thermalisées. Il y a deux termes quadratiques dans l'énergie totale pour la vibration d'une diatomique (énergie cinétique et énergie potentielle), donc à haute température on s'attend à avoir $U = \frac{7}{2}Nk_B T$.

13. Quelle est la définition de la capacité calorifique à volume constant ?

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

Pour le gaz parfait monoatomique, sachant que $U = \frac{3}{2}Nk_B T$, on obtient $C_V = \frac{3}{2}Nk_B$.

La capacité calorifique à pression constante est elle définie par rapport à l'enthalpie : $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,N}$

B - Les postulats et principes de la thermodynamique

1. L'énergie d'un système isolé tend vers 0 à l'équilibre.

Vrai Faux

L'énergie interne U d'un système est une fonction d'état conservative. C'est l'un des postulats de la thermodynamique.

Pour un système isolé, cette énergie interne est constante.

Une autre façon de le présenter est le premier principe de la thermodynamique : pour une transformation entre deux états d'équilibre, la variation d'énergie interne du système est égale à la somme du travail et de la chaleur échangée : $dU = \delta W + \delta Q$.

2. L'entropie d'un système en transformation ne peut qu'augmenter.

Vrai Faux

Attention ! Ceci n'est vrai que si le système est isolé thermiquement !

Ceci se démontre facilement avec le second principe : $dS = \delta_i S + \delta_e S$, où $\delta_i S \geq 0$ et $\delta_e S = \frac{\delta Q}{T_e}$. Si le système est thermiquement isolé, $\delta Q = 0$ et donc $dS = \delta_i S \geq 0$.

3. Une transformation quasi-statique est une transformation réversible.

Vrai Faux

Une transformation quasi-statique est une transformation constituée d'une suite quasi-continue d'états d'équilibre du système. Une transformation réversible est une transformation quasi-statique dans laquelle le système est en permanence à l'équilibre avec le milieu extérieur. Lors d'une transformation réversible, il n'y a pas de création d'entropie ($\delta_i S = 0$). Sinon, tous les cas sont envisageables !

4. L'entropie de tout corps pur cristallisé à 0K est nulle.

Vrai Faux

C'est l'énoncé du troisième principe.

On peut aussi obtenir ce résultat par la formule de Boltzmann (qui sera démontrée plus tard) qui lie l'entropie au nombre Ω de microétats accessibles au système : $S = k_B \ln \Omega$. Pour un corps pur cristallisé à 0K, il n'y a qu'un seul microétat possible, donc $\Omega = 1$. L'entropie est alors nulle.

5. Parmi ces propositions, laquelle est vraie pour un système fermé sans réaction chimique ?

$dU = TdS - PdV$ $dU = -SdT - PdV$ $dU = TdV - PdS$

On considère une transformation du système entre deux états d'équilibre. Les deux premiers principes de la thermodynamique s'écrivent :

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

$$dS = \delta_e S + \delta_i S$$

Supposons que la transformation soit réversible. On a alors $\delta W = -PdV$ et $dS = \delta_e S = \frac{\delta Q}{T}$. On en déduit alors :

$$dU = TdS - PdV$$

Dans cette démonstration, on a supposé la transformation réversible, mais comme dU ne dépend que de l'état final et pas de la transformation, cette identité reste valable pour n'importe quelle transformation.

Si le système est ouvert ou en réaction chimique, l'énergie interne peut aussi varier du fait de la variation des quantités de matière, et on a :

$$dU = TdS - PdV + \sum_j \mu_j dN_j$$

C - Les fonctions d'état

1. Quel lien mathématique y-a-t-il entre T et U ?

Les différentielles des fonctions d'état sont des différentielles totales exactes. Pour l'énergie interne $U(S, V, N)$, cela donne :

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

Or on a aussi :

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

On en déduit :

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

T et S sont dites variables conjuguées, de même que P et V ou μ et N . Des variables conjuguées sont des variables d'état dont l'une est intensive, l'autre extensive, et dont le produit est homogène à une énergie.

2. Comment sont définies l'énergie libre et l'enthalpie libre d'un système ?

Énergie libre : $F = U - TS$

Enthalpie libre : $G = U - TS + PV$

Ces fonctions sont des transformées de Legendre de l'énergie interne. Elles sont obtenues en retranchant (ou ajoutant) à l'énergie interne le produit de deux variables conjuguées.

3. Que vaut la différentielle de l'enthalpie libre ?

Sachant que $G = U - TS + PV$ et $dU = TdS - PdV + \mu dN$, on en déduit :

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

Le rôle des variables conjuguées retranchées/ajoutées à l'énergie interne est inversé dans la transformée de Legendre obtenue. De même, on démontre facilement :

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

4. Quel est le potentiel chimique d'un gaz parfait ?

$$\blacksquare \mu(T, P) = \mu^0(T) + k_B T \ln \frac{P}{P^0} \quad \square \mu(T, P) \approx \mu^0(T)$$

La démonstration se fait en notant que $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \bar{V}$.

Pour un gaz parfait, le volume moléculaire vaut $\bar{V} = \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{P,T} = \frac{k_B T}{P}$. L'intégration de la première équation par rapport à P à T constant amène la solution :

$$\mu(T, P) = \mu^0(T) + k_B T \ln \frac{P}{P^0}$$

L'autre expression proposée est le potentiel chimique d'un solide. Il s'obtient avec le même type de démonstration. Pour un solide, le volume moléculaire \bar{V} peut être considéré comme constant, et l'intégration donne :

$$\mu = \mu^0(T) + \bar{V} (P - P^0)$$

Le volume moléculaire d'un solide étant faible, on peut dans la plupart des cas négliger le second terme et on trouve alors :

$$\mu \approx \mu^0(T)$$

D - Équilibre et évolution d'un système thermodynamique

1. À l'équilibre thermodynamique, l'entropie est maximale.

■ Vrai □ Faux

C'est une partie du postulat fondamental de la thermodynamique. Plus précisément, l'entropie d'un système est maximale à l'équilibre, **compte tenu des contraintes imposées au système**. Cela signifie que pour des valeurs de paramètres externes données, l'état d'équilibre du système est celui qui maximise l'entropie. Par contre, si on modifie la valeur d'un paramètre externe, rien n'oblige l'entropie à augmenter au cours de la transformation !

2. Quelles sont les conditions d'équilibre mécanique, thermique, et chimique entre deux systèmes (en négligeant les effets de surface) ?

Les conditions d'équilibre mécanique, thermique et chimique entre deux systèmes 1 et 2 sont respectivement :

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

Elles se démontrent à partir de la condition d'équilibre du système (1+2) considéré comme isolé. Pour ce système, on a :

$$dS = dS_1 + dS_2 = 0 \quad dU = dU_1 + dU_2 = 0 \quad dV = dV_1 + dV_2 = 0 \quad dn = dn_1 + dn_2 = 0$$

En écrivant les différentielles totales exactes dU_1 et dU_2 , on obtient :

$$0 = (T_1 - T_2) dS_1 - (P_1 - P_2) dV_1 + (\mu_1 - \mu_2) dn_1$$

S_1 , V_1 , et n_1 étant des variables internes indépendantes, cette équation n'est vérifiée que si :

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

Cette démonstration reste évidemment valable si le système 2 est un **réservoir** (d'énergie, de volume, ou de molécules). Un réservoir d'énergie (ou thermostat) peut échanger de l'énergie avec un autre système sans que sa température soit modifiée. De même, un réservoir de volume échange du volume sans que sa pression soit modifiée et un réservoir de molécules échange des molécules sans que son potentiel chimique soit modifié. En pratique, un réservoir est "grand" par rapport au système avec lequel il est en contact.

La notion de réservoir et d'équilibre permet de définir les paramètres externes appliqués à un système et ainsi les ensembles statistiques adaptés au système étudié.

- système isolé : U , V , et n sont des paramètres externes → **ensemble microcanonique**.
- système en contact avec un thermostat : T , V , et n sont des paramètres externes → **ensemble canonique**.
- système en contact avec un thermostat et un réservoir de volume : T , P , et n sont des paramètres externes → **ensemble isotherme-isobare**.
- système en contact avec un thermostat et un réservoir de molécules : T , V , et μ sont des paramètres externes → **ensemble grand-canonique**.

3. Un potentiel thermodynamique est une fonction d'état qui augmente lors d'une évolution spontanée entre deux états d'équilibre.

■ Vrai ■ Faux

Un potentiel thermodynamique est une fonction d'état Ψ définie par analogie avec l'énergie potentielle mécanique. Il présente les caractéristiques suivantes :

- Ψ est minimale à l'équilibre, compte tenu des contraintes qui s'appliquent au système : $d\Psi = 0$ et $d^2\Psi \geq 0$
- Pour une évolution spontanée entre deux états d'équilibre du système, $d\Psi \leq 0$

En réalité, le fait que Ψ soit minimale à l'équilibre et diminue pour une évolution spontanée n'est qu'une convention. On pourrait choisir la convention inverse, c'est-à-dire Ψ maximale à l'équilibre et augmente pour toute évolution spontanée du système.

Dans le cas d'un système isolé, S (ou $-S$) est le potentiel thermodynamique approprié.

4. Il existe un potentiel thermodynamique adapté à chaque système en fonction des contraintes imposées au système.

■ Vrai □ Faux

La nature du potentiel thermodynamique dépend des paramètres externes (donc de l'ensemble statistique correspondant). Si on fixe U , V , et N (ensemble microcanonique), le postulat fondamental de la thermodynamique nous permet de définir tout de suite le potentiel adapté : c'est l'opposé de l'entropie (ou l'entropie en inversant les conditions d'extremum). Mais si au lieu de fixer U on fixe T (contact avec un thermostat - ensemble canonique), alors S n'est plus le bon potentiel. En effet, on a alors $dS = \delta_e S + \delta_i S$ et le signe de dS dépendra des valeurs relatives de $\delta_e S$ et $\delta_i S$. Le potentiel thermodynamique adapté à ces conditions est l'énergie libre F . En effet, si on considère l'ensemble isolé (système+thermostat), on peut écrire $dS_t = d(S + S_r)$. La condition d'équilibre s'écrit :

$$dS_t = 0 \qquad d^2 S_t \leq 0$$

En écrivant les différentielles dS et dS_r , la première égalité implique $T = T_r$. On peut alors écrire :

$$dS_t = d(S + S_r) = dS + \frac{dU_r}{T_r} = dS + \frac{dU_r}{T}$$

Comme l'ensemble est isolé, on a $dU_t = dU + dU_r = 0$, d'où :

$$dS_t = dS - \frac{dU}{T} = -\frac{1}{T}d(U - TS)$$

On reconnaît la fonction énergie libre $F = U - TS$. Les conditions d'équilibre s'écrivent donc :

$$dF = 0 \qquad d^2 F \geq 0$$

F est donc bien minimale pour un système en équilibre avec un thermostat. De plus, comme $dS_t \geq 0$ pour une évolution spontanée, on en déduit que F ne peut que diminuer. On a bien démontré que F est le potentiel adapté au jeu de variable (N, V, T) .

Les potentiels thermodynamiques sont des transformées de Legendre de l'énergie interne. Pour reconnaître simplement les ensembles statistiques auxquels ils sont adaptés, il suffit d'écrire leur différentielle. Par exemple :

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

Cela signifie que F s'exprime "naturellement" en fonction de T , V , et N . F est le potentiel thermodynamique adapté lorsque les paramètres externes sont T , V , et N . En pratique, une méthode simple pour trouver le potentiel thermodynamique adapté est d'écrire la différentielle de dU et de faire des transformées de Legendre de U afin de faire apparaître les paramètres externes "en différentiel".

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

Si dans notre problème, les paramètres externes sont μ , V , et T , alors il faut "inverser" μ et N d'une part, et S et T d'autre part. On va donc introduire la fonction $J = U - TS - \mu N$, dont la différentielle sera :

$$dJ = -SdT - PdV - Nd\mu$$

J est le potentiel thermodynamique adapté à l'ensemble grand-canonique et est appelé grand-potentiel.

Les potentiels thermodynamiques associés aux ensembles statistiques les plus courants sont :

Ensemble statistique	Potentiel thermodynamique
microcanonique (N, V, U)	Entropie S
canonique (N, V, T)	Énergie libre $F = U - TS$
isotherme-isobare (N, P, T)	Enthalpie libre $G = U + PV - TS = \mu N$
grand canonique (μ, V, T)	Grand-potentiel $J = U - TS - \mu N = PV$