

# Thermodynamique

## Chapitre 1

### Thermodynamique phénoménologique

# Thermodynamique phénoménologique

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la thermodynamique phénoménologique afin de poser quelques bases pour la thermochimie notamment en fin de chapitre.

Le début (toute la première partie) sera essentiellement consacrée à des rappels plus ou moins succincts. Dans la deuxième partie nous allons nous intéresser à la notion de potentiels thermodynamiques, notion qui nous amènera à l'introduction de nouvelles fonctions d'état. Enfin, dans la dernière partie, plus courte, nous nous pencherons sur les changements de phase en général et sur le changement liquide  $\longleftrightarrow$  vapeur en particulier.

# Table des matières

Biographies succinctes	6
<b>I Les deux principes</b>	<b>11</b>
I-1 Approche microscopique . . . . .	11
I-1 <i>·i</i> modèle du gaz parfait monoatomique . . . . .	11
I-1 <i>·ii</i> grandeurs cinétiques . . . . .	11
I-1 <i>·iii</i> lois d'un gaz parfait . . . . .	11
I-1 <i>·iv</i> écarts au modèle . . . . .	12
I-2 Énoncés des deux principes . . . . .	12
I-2 <i>·i</i> limitations usuelles . . . . .	12
I-2 <i>·ii</i> le premier principe ou principe de conservation . . . . .	13
énoncé . . . . .	13
interprétation microscopique . . . . .	13
bilan . . . . .	14
I-2 <i>·iii</i> le second principe ou principe d'évolution . . . . .	14
énoncé . . . . .	14
interprétation microscopique . . . . .	14
la réversibilité . . . . .	15
faire un bilan . . . . .	16
I-3 Les transformations . . . . .	16
I-3 <i>·i</i> les mono . . . . .	16
I-3 <i>·ii</i> les iso . . . . .	17
I-3 <i>·iii</i> les autres . . . . .	17
I-4 Les transferts énergétiques . . . . .	17
I-4 <i>·i</i> travail . . . . .	18
I-4 <i>·ii</i> transfert thermique . . . . .	18
I-5 Coefficients . . . . .	19
I-5 <i>·i</i> calorimétriques . . . . .	19
I-5 <i>·ii</i> élastiques . . . . .	19
I-6 Identité thermodynamique . . . . .	20
I-6 <i>·i</i> fluide / corps thermoélastique . . . . .	20
I-6 <i>·ii</i> identité thermoélastique de base . . . . .	20
I-6 <i>·iii</i> les autres . . . . .	21
I-7 Les détentes . . . . .	21
I-7 <i>·i</i> JOULE – GAY-LUSSAC . . . . .	21
I-7 <i>·ii</i> JOULE – THOMSON . . . . .	22
I-8 Tout sur les gaz parfaits . . . . .	22
I-8 <i>·i</i> lois fondamentales . . . . .	22
I-8 <i>·ii</i> coefficients calorimétriques . . . . .	22
I-8 <i>·iii</i> bilans . . . . .	23
énergétique . . . . .	23
entropique . . . . .	23
I-8 <i>·iv</i> loi de LAPLACE . . . . .	24
I-9 Machines thermiques . . . . .	24
I-9 <i>·i</i> définition . . . . .	24
I-9 <i>·ii</i> machines dithermes . . . . .	24
moteur . . . . .	24
pompe à chaleur . . . . .	25

	réfrigérateur . . . . .	26
	cycle de CARNOT . . . . .	26
I.9.iii	relation de CLAUSIUS . . . . .	27
<b>II</b>	<b>Les potentiels thermodynamiques</b>	<b>28</b>
II.1	Intérêt . . . . .	28
II.1.i	exemple en mécanique . . . . .	28
II.1.ii	critères retenus . . . . .	28
II.2	Évolution d'un système isolé . . . . .	29
II.2.i	critère d'évolution . . . . .	29
II.2.ii	potentiel associé . . . . .	29
II.3	Évolution monotherme sans équilibre initial . . . . .	29
II.3.i	critère d'évolution . . . . .	29
	situation . . . . .	29
	travail récupérable . . . . .	30
II.3.ii	idoinoton, début . . . . .	30
	situation . . . . .	30
	analyse . . . . .	31
	travail récupérable . . . . .	31
II.3.iii	le potentiel $F^*$ . . . . .	32
II.3.iv	évolution naturelle . . . . .	32
	problème . . . . .	33
	analyse . . . . .	33
	$F^*$ . . . . .	33
	évolution et équilibre . . . . .	34
	lecture . . . . .	34
II.4	Évolution monotherme et monobare sans équilibre initial . . . . .	34
II.4.i	critère d'évolution . . . . .	34
	situation . . . . .	34
	travail maximum . . . . .	35
II.4.ii	idoinoton, suite et fin . . . . .	35
	situation . . . . .	35
	analyse . . . . .	36
	travail vraiment récupérable . . . . .	36
II.4.iii	le potentiel $G^*$ . . . . .	37
II.4.iv	évolution naturelle . . . . .	37
	problème . . . . .	37
	analyse . . . . .	37
	vers l'équilibre . . . . .	38
	lecture . . . . .	38
II.5	Évolution monotherme avec équilibre initial . . . . .	38
II.5.i	une nouvelle fonction d'état : l'énergie libre . . . . .	38
II.5.ii	un potentiel pour les transformations isothermes et isochores . . . . .	39
II.5.iii	faire parler l'énergie libre . . . . .	39
	identité thermodynamique . . . . .	39
	relations de GIBBS – HELMHOLTZ . . . . .	40
II.5.iv	idoinoton . . . . .	40
	équation d'état d'un plasma . . . . .	41
	interprétation . . . . .	41
II.6	Évolution monotherme et monobare avec équilibre initial . . . . .	41

II.6.i	vers une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie libre . . . . .	41
II.6.ii	un potentiel pour les transformations isothermes et isobares . . . . .	42
II.6.iii	faire parler l'enthalpie libre . . . . .	42
	identité thermodynamique . . . . .	42
	relation de GIBBS – HELMHOLTZ . . . . .	43
II.7	Bilan . . . . .	43
II.7.i	système fermé soumis uniquement à des forces pressantes . . . . .	43
II.7.ii	exemple d'un système soumis à des forces autres que pressantes . . . . .	43
	situation . . . . .	43
	recherche du potentiel . . . . .	44
	explicitation du potentiel . . . . .	44
	condition d'équilibre . . . . .	46
	représentation graphique . . . . .	46
	morale . . . . .	47
<b>III</b>	<b>Le corps pur sous plusieurs phases</b> . . . . .	<b>48</b>
III.1	Système de composition variable . . . . .	48
III.1.i	réécrire l'énergie interne . . . . .	48
III.1.ii	différentielles des autres fonctions d'état . . . . .	48
III.1.iii	expression des fonctions énergétiques . . . . .	49
	d'abord l'énergie libre . . . . .	49
	puis les autres . . . . .	50
III.2	Une fonction bien utile : l'enthalpie libre . . . . .	50
III.2.i	enthalpie libre d'un système diphasé . . . . .	51
	énoncé . . . . .	51
	vérification . . . . .	51
	différence avec la chimie . . . . .	51
III.2.ii	sens d'évolution à $T$ et $P$ fixés . . . . .	52
	différence en chimie . . . . .	52
III.2.iii	coexistence de deux phases . . . . .	52
	différence en chimie . . . . .	52
III.2.iv	idoinoton . . . . .	52
	problème . . . . .	52
	analyse . . . . .	53
	changer la température . . . . .	53
	changer la pression . . . . .	55
	réinterprétation . . . . .	55
	critique . . . . .	56
III.3	Formule de CLAPEYRON . . . . .	56
III.3.i	elle donne l'enthalpie de changement de phase . . . . .	56
	énoncé . . . . .	56
	démonstration . . . . .	56
III.3.ii	conséquences . . . . .	57
	pente solide / liquide . . . . .	57
	cas de l'eau . . . . .	58
	changement d'état liquide / vapeur . . . . .	58
	<b>Fiche de révision</b> . . . . .	<b>59</b>

## Biographies succinctes

### Anders CELSIUS

(1701 Uppsala – 1744 Uppsala)



Anders était un physicien suédois. Son père et ses deux grands-pères étaient professeurs d'astronomie, il le fut aussi. À ce titre il voyagea beaucoup pour visiter différents observatoires de part l'Europe, il réalisa de nombreuses observations d'aurores boréales et des mesures précises du méridien... C'est pour ses observations météorologiques qu'il inventa l'échelle de température qui porte son nom en attribuant la température 0 à l'eau bouillante et 100 à la glace, échelle qui a été inversée après sa mort suite à la tuberculose.

### Pierre Simon marquis de LAPLACE

(1749 Beaumont en Auge – 1827 Paris)



Né dans une famille aisée, Pierre Simon aurait dû devenir ecclésiastique mais il décide de lui-même de monter à Paris avec une lettre de recommandation. Il fait rapidement ses preuves et Jean le Rond D'ALEMBERT lui trouve un poste rémunéré de professeur de mathématiques. Pierre Simon est élu à l'académie royale des sciences à 24 ans et à l'académie française en 1816. Entre temps son prestige international lui permettra de naviguer dans les hautes sphères aussi bien durant la monarchie que durant la révolution ou sous NAPOLÉON. Pierre Simon de LAPLACE est connu pour le « déterminisme laplacien » pour qui tout le futur et tout le passé est absolument connu à celui qui connaît les lois physiques et tous les mouvements de toutes les particules.

### Louis Joseph GAY-LUSSAC

(1778 Saint-Léonard de Noblat – 1850 Paris)



Le père de Pierre, Joseph GAY, était procureur du Roi à Saint Léonard de Noblat et fut, à ce titre, emprisonné un an durant la révolution. Leur nom GAY-LUSSAC fut définitivement adopté en 1803 et vient du hameau de Lussac dans la Haute-Vienne dont ils étaient majoritairement propriétaires. Louis entre à l'école Polytechnique et en sort diplômé en 1800. Il apporte de nombreuses contributions à la physique et à la chimie, notamment sa loi sur la dilatation des gaz en 1802. Il fut l'un des premiers à essayer de vérifier expérimentalement la première loi de JOULE pour les gaz parfaits mais en vain. C'est en son hommage que la détente qui en a apporté la preuve expérimentale porte son nom.

**Pierre Louis DULONG**

(1785 Rouen – 1838 Paris)



Orphelin de père et de mère, Pierre est pris en charge par sa tante à Auxerre où il fait ses études. À 16 ans il entre à l'école Polytechnique mais arrête deux ans plus tard pour raison de santé. Ne pouvant se tourner vers les professions médicales pour des raisons financières, il trouve une place d'assistant dans un laboratoire de Chimie au collège de France. Suite à un accident de laboratoire, il perd un doigt et un œil. Plus tard il devient collaborateur de PETIT, professeur à l'école Polytechnique. Il prend la place de son directeur lorsque celui-ci décède la tuberculose en 1820. En 1830, sûrement pour des raisons de santé, Pierre arrête l'enseignement et obtient un poste administratif à l'école Polytechnique.

**Alexis-Thérèse PETIT**

(1791 Vesoul – 1820 Paris)



Alexis-Thérèse est un enfant particulièrement doué, « il avait les connaissances pour rentrer à l'école Polytechnique à 10 ans et demi » écrit BIOT dans sa notice nécrologique. Il n'entre major de promotion dans cette école qu'à l'âge minimal requis soit 16 ans. Ses résultats sont si exceptionnels qu'il est « hors-classement ». Il commence alors à enseigner comme assistant et devient professeur à l'école Polytechnique à l'âge de 24 ans ! Il collabore avec DULONG mais meurt à 29 ans de la tuberculose.

**Nicolas Léonard Sadi CARNOT**

(1796 Paris – 1832 Paris)



Fils d'un ingénieur mécanicien, Lazare CARNOT qui fut aussi expert militaire et député, Sadi présente très vite de grandes aptitudes en mathématiques et en physique. Il entre à 16 ans à l'école Polytechnique et est envoyé à l'école du génie de Metz pour sa formation d'ingénieur militaire. Plus tard, libéré de ses contraintes militaires, il revient sur Paris et c'est probablement suite à une discussion avec son père qu'il écrit un mémoire en 1824 sur les machines thermiques. Ce mémoire passera relativement inaperçu à l'époque mais constitue *a posteriori* une des pierres fondamentales de la thermodynamique.

**Benoît-Pierre-Émile CLAPEYRON**

(1799 Paris – 1864 Paris)



Élève de l'école Polytechnique puis de l'école des Mines, Benoît a commencé sa carrière à partir de 1820 en construisant des ponts (notamment suspendus) pour le gouvernement tsariste à Saint-Petersbourg. Suite aux tensions diplomatiques, il revient en 1830 et devient ingénieur dans une société de chemin de fer. C'est pour des raisons professionnelles qu'il s'intéressera aux machines thermiques et trouvera le mémoire de Sadi CARNOT qu'il sort de l'oubli. À partir de 1844 il enseigne à l'école des ponts et chaussées et devient membre de l'académie des sciences en 1858 suite à CAUCHY.

## Julius Robert VON MAYER

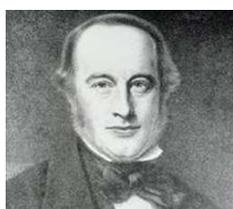
(1814 Heilbronn, Allemagne – 1878 Heilbronn, Allemagne)



Fils de pharmacien, Julius fait des études de médecine et c'est lors d'un voyage en Inde qu'il a l'idée que chaleur et travail sont de même nature. De retour en Allemagne il essaie de publier ses idées une première fois en vain et ce n'est que lors d'une deuxième tentative en 1842 qu'un éditeur acceptera son article. Il ne fut pas le seul à penser cette idée si fondamentale : il y eu en 1839 un certain COLDING aujourd'hui oublié, mais il y eu surtout JOULE qui le prouva en physique et HELMHOLTZ qui l'exprimera clairement pour le domaine du vivant en 1847.

## James Prescott JOULE

(1818 Salford, Lancashire – 1889 Sale, Cheshire)



Fils de brasseur et brasseur lui-même jusqu'en 1854, James a eu une éducation privée avec notamment John DALTON, connu pour l'hypothèse atomique et la maladie qui porte son nom, le daltonisme. Passionné par l'électricité, James découvre en 1841 l'effet qui porte son nom. Deux ans plus tard, il prouve l'équivalence entre énergie mécanique et chaleur. Ses idées eurent du mal à s'imposer car elles allaient à l'encontre de LAVOISIER et CARNOT partisans de la théorie du calorique qui supposait que la chaleur ne pouvait être ni créée ni détruite.

## Hermann Ludwig Ferdinand VON HELMHOLTZ

(1821 Postdam – 1894 Berlin)



Bien que passionné par la physique, Hermann a dû effectuer des études en médecine et a commencé sa carrière comme enseignant d'anatomie et de physiologie. Ce n'est qu'en 1871 qu'il devient professeur de physique à Berlin et a Max PLANCK comme étudiant qui dit de lui que « son enseignement l'ennuyait autant que nous ». Ses contributions en physique furent tardives mais nombreuses : bobines d'HELMHOLTZ, résonateur d'HELMHOLTZ, relation de GIBBS – HELMHOLTZ, introduction de l'énergie libre sont parmi les plus connues.

## Rudolf Emmanuel CLAUSIUS

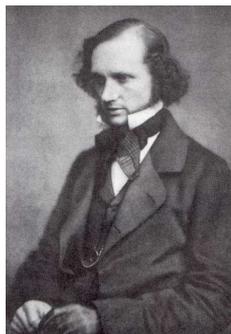
(1822 Koslin, Pruss – 1888 Bonn)



Rudolf fait ses études à Stettin avant d'entrer à l'université de Berlin en 1840. Après ses études, il sera enseignant dans une école d'ingénieur à Berlin, puis à l'école Polytechnique de Zurich en 1855, à l'université de Wurzburg en 1867 et à partir de 1869 et jusqu'à la fin de sa carrière, à l'université de Bonn. Rudolf s'intéresse particulièrement au statut de la chaleur et c'est en cherchant une grandeur conservée lors d'un cycle de CARNOT qu'il introduit le concept d'entropie, concept désormais considéré comme central à la thermodynamique.

**William THOMSON, lord KELVIN**

(1824 Belfast – 1907 Netherhall, Écosse)



William fait ses études à Glasgow où il enseignera dès 1845 de retour d'un voyage à Paris. William travaille beaucoup : en 67 ans de carrière il écrira 661 articles et déposera 70 brevets. Il s'intéresse ainsi à la seconde loi de la thermodynamique, à la taille des molécules, à l'échelle des températures, à la forme des sillages des navires... William THOMSON est connu pour avoir dit au début du XX<sup>e</sup> siècle que la physique était terminée et que seul restaient à résoudre « deux petits nuages » : l'échec de l'expérience de MICHELSON et la catastrophe ultraviolette du rayonnement thermique. Ces deux nuages donneront naissance respectivement à la relativité restreinte et à la mécanique quantique.

**Johannes Diderik VAN DER WAALS**

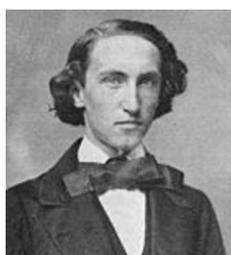
(1837 Leyde – 1923 Amsterdam)



Johannes commence par être instituteur à l'âge de 20 ans mais, suite à de gros efforts, il devient professeur dans un collège en 1863. Il profite alors de son temps libre pour suivre des cours à l'université. Il obtient ses diplômes et peut enseigner dans les lycées dès 1866. Son ambition le pousse toutefois à continuer la recherche et, grâce à une nouvelle réglementation, il peut présenter sa thèse en 1873. Celle-ci contient tout ce pour quoi il est connu (équation des gaz réels, forces intermoléculaires...). Cette thèse arrive à point nommé dans le contexte de l'époque et il devient très vite célèbre. Il est ainsi nommé à l'académie royale des sciences et des lettres des Pays-Bas en 1875 et est nommé professeur de physique à Amsterdam, ce qu'il restera jusqu'à sa retraite. Il obtiendra le prix Nobel en 1910.

**Josiah Willard GIBBS**

(1839 New Haven, Connecticut – 1903 New Haven, Connecticut)



Fils d'un professeur de littérature sacrée à Yale (l'université de New Haven), Josiah fait ses études dans cette même université et y obtient des récompenses en latin et en mathématiques. En 1863 il devient le premier américain docteur en ingénierie. De 1866 à 1869 il suit des cours de mathématiques et de physique à Paris, Berlin et Heidelberg. Ce seront les trois seules années de sa vie qu'il passera en dehors de New Haven (en dehors des vacances). De retour d'Europe, il devient professeur à Yale et le sera jusqu'à la fin de sa vie. Il est resté toute sa vie célibataire.

**Ludwig BOLTZMANN**

(1844 Vienne – 1906 Duino)



Ludwick étudie d'abord à Linz en Autriche avant d'entrer à l'université de Vienne où il obtient un doctorat en 1867 avec une thèse sur la théorie cinétique des gaz. En 1869 il obtient une chaire de physique théorique puis occupe à partir de 1873 une chaire de mathématique avant de retourner enseigner la physique expérimentale en 1876. Les échanges très vifs avec ses collègues qui ne croyaient pas à sa théorie l'affectent particulièrement. C'est très certainement une des causes de ses deux tentatives de suicide, la seconde lui étant fatale. Ludwig BOLTZMANN meure avant d'avoir vu ses idées pleinement acceptées.

**Erasto Bartholomeo MPEMBA**

(1950 –)



À l'âge de 13 ans, Erasto, tanzanien, annonça à son professeur de physique que l'eau chaude gelait plus vite que l'eau froide mais il ne fut pas cru. Ce n'est que 6 ans plus tard, à l'université, qu'il publia avec OSBORNE comme co-auteur un article intitulé « Cool? » traitant justement de l'effet MPEMBA. Après ses études, Erasto a travaillé au ministère du tourisme et des ressources locales de Tanzanie et fut vice-président de la Commission des forêts et de la faune sauvage pour l'Afrique au sein de l'Organisation des Nations unies pour l'alimentation et l'agriculture. Il est aujourd'hui retraité.

# I – Les deux principes

## I.1 – Approche microscopique

### I.1.i – modèle du gaz parfait monoatomique

Les hypothèses de nature physique du modèle du gaz parfait monoatomique sont :

- des molécules ponctuelles ;
- des molécules monoatomiques ;
- aucune interaction entre particules ;
- isotropie de l'espace.

- ◇ « Aucune interaction » ni à distance (forces de VAN DER WAALS) ni de contact (chocs).
- ◇ Quant à l'isotropie de l'espace, cela implique que nous devons oublier le poids.

Les hypothèses de nature statistique du modèle du gaz parfait monoatomique sont

- le régime permanent est atteint ;
- le nombre de particules est suffisamment élevé ;
- le milieu considéré est uniforme.

- ◇ « Suffisamment élevé » signifie que les fluctuations statistiques doivent être plus faibles que ce qui est expérimentalement mesurable.

### I.1.ii – grandeurs cinétiques

La *température cinétique* d'un gaz parfait monoatomique s'écrit

$$\langle e_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad \text{où :}$$

- $\langle e_c \rangle$  est la valeur moyenne de l'énergie cinétique d'une particule ;
- $k_B = \frac{R}{\mathcal{N}_A}$  est la constante de BOLTZMANN.

La pression cinétique d'un gaz parfait monoatomique s'écrit

$$P_c = \frac{1}{3} n^* m u^2 \quad \text{où :}$$

- $n^*$  est la densité particulaire en  $\text{m}^{-3}$  ;
- $m$  est la masse d'une molécule ;
- $u$  est la vitesse quadratique moyenne.

- ◇ Il est important de connaître la méthode permettant de démontrer le résultat précédent car ce type de raisonnement sera utilisé en diffusion et en mécanique des fluides.

### I.1.iii – lois d'un gaz parfait

- ◇ Aucune surprise. Et la relation est valable que le gaz parfait soit, ou non, monoatomique.

L'équation d'état d'un gaz parfait s'écrit

$$PV = nRT \quad \text{où :}$$

- $P$  est la pression en Pa ;
- $V$  est le volume en  $\text{m}^3$  ;
- $n$  est la quantité de matière en mol ;
- $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  est la constante des gaz parfaits ;
- $T$  est la température en K.

Les gaz parfaits suivent les deux lois de JOULE.

#### PREMIÈRE LOI DE JOULE

L'énergie interne ne dépend que de la température.

#### DEUXIÈME LOI DE JOULE

L'enthalpie ne dépend que de la température.

### I.1.iv – écarts au modèle

◇ L'équation d'état d'un gaz de VAN DER WAALS est la suivante

$$\left( P + a \frac{n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

- ◇ Cette loi montre que la pression réelle est inférieure à la pression cinétique.
- ◇ Rappelons aussi que :
  - le terme en  $a$  traduit l'attraction à distance des particules ;
  - le terme en  $b$  traduit l'impénétrabilité des particules.

## I.2 – Énoncés des deux principes

### I.2.i – limitations usuelles

- ◇ Une condition nécessaire pour pouvoir utiliser les résultats de la thermodynamique est que le système considéré *doit* être non microscopique.
- ◇ Il peut ainsi être mésoscopique (de taille caractéristique le micromètre) ou macroscopique (de taille caractéristique supérieure au millimètre).
- ◇ Il s'agit là d'une restriction fondamentale de la thermodynamique.
- ◇ En terme de système, pour limiter le domaine étudiable, nous nous limiterons, sauf précision contraire, à des système thermoélastique.

Un système est dit *thermoélastique* lorsque son comportement thermodynamique est entièrement décrit par les grandeurs  $P$ ,  $V$  et  $T$ .

- ◇ Les solides, liquides et gaz usuels sont des corps thermoélastiques.
- ◇ Cela exclut essentiellement les corps magnétiques (aimants permanents).
- ◇ En ce qui concerne les transferts thermiques, pour limiter le champ d'étude, sauf indication contraire nous nous limiterons aux échanges par conduction :
  - les échanges par convection font intervenir des systèmes ouverts voire de la mécanique des fluides ;
  - les échanges par radiation font intervenir des lois spécifiques.

## I-2-ii – le premier principe ou principe de conservation

### ★ énoncé

L'énergie se conserve.

- ◇ Difficile de faire plus simple comme loi.

À tout système fermé  $\mathcal{S}$ , il est possible d'associer une fonction d'état extensive notée  $U$  appelée *énergie interne* telle qu'entre deux états d'équilibre

$$dE = d(E_m + U) = \delta W + \delta Q \quad \text{où :}$$

- $\delta W$  est le travail fourni par les forces extérieures non conservatives ;
- $\delta Q$  est le transfert thermique fourni par l'extérieur.

- ◇  $\delta W$  et  $\delta Q$  ne sont pas des fonctions d'état mais représentent des *échanges* énergétiques.
- ◇ Bien sûr dans le cas fréquent où le système est au repos au début et à la fin et que la variation d'énergie potentielle est négligeable, nous arrivons à

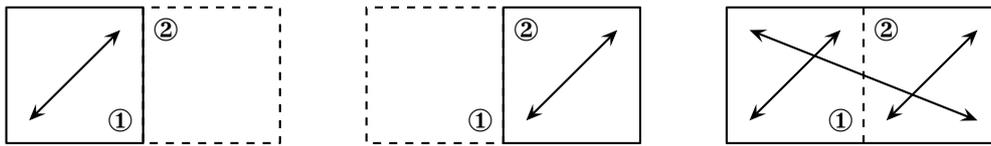
$$dU = \delta W + \delta Q \quad \text{ou} \quad \Delta U = W + Q$$

### ★ interprétation microscopique

- ◇ Microscopiquement l'énergie interne correspond à la somme des énergies cinétiques et potentielles des particules.
- ◇ Nous avons ainsi

$$U = \sum_{\text{molécules}} e_c^* + \sum_{\text{molécules}} e_{p,\text{int}}$$

- ◇ Remarquons que l'énergie cinétique intéressante est celle dans le référentielle barycentrique, *i.e.* il s'agit de celle qui correspond uniquement à l'agitation thermique.
- ◇ En toute rigueur l'énergie interne n'est pas extensive à cause de la partie « énergie potentielle ».
- ◇ En effet :
  - en considérant le système ① ci-dessous, il faut prendre en compte, pour  $U_1$ , uniquement les interactions entre particules de ① ;
  - en considérant le système ② ci-dessous, il faut prendre en compte, pour  $U_2$ , uniquement les interactions entre particules de ② ;
  - en considérant le système entier, il faut aussi prendre en compte, pour  $U$ , les énergies potentielles dues aux interactions entre une particule de ① et une particule de ②, énergies potentielles qui ne sont prises en compte ni dans  $U_1$ , ni dans  $U_2$ .



- ◇ En pratique comme les interactions se font à courte distance, seules les interactions entre particules proches de la frontière comptent et comme elles sont en quantité très négligeable, l'extensivité est respectée.
- ◇ La physique statistique montre que cette approximation revient à négliger  $\ln N$  devant  $N$  où  $N$  est le nombre de particules du système : c'est là une des raisons qui font que la thermodynamique qui suit ne s'applique qu'à des systèmes de taille au moins mésoscopiques.
- ◇ Pour information

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} \quad \rightsquigarrow \quad \ln N \simeq 55 \lll N$$

### ★ bilan

Il n'est pas possible ni de créer ni de détruire de l'énergie : elle ne peut que s'échanger ou changer de forme.

## I.2.iii – le second principe ou principe d'évolution

### ★ énoncé

À tout système fermé, il est possible d'associer une fonction d'état extensive, notée  $S$ , appelée *entropie* telle que :

- l'entropie augmente pour un système **isolé** ;
- l'entropie soit maximale à l'équilibre pour un système **isolé**.

- ◇ Le critère d'évolution est là, il est dans

$$dS(\text{système isolé}) \geq 0$$

- ◇ C'est à partir de cette relation qu'il est possible de prévoir le sens des réactions chimiques.
- ◇ Même si les critères que doit respecter la fonction entropie se fondent sur l'exemple d'un système isolé, il est tout à fait possible de parler d'entropie pour un système non isolé.

### ★ interprétation microscopique

Pour un système fermé, l'entropie vaut

$$S = k_B \ln \Omega \quad \text{où :}$$

- $k_B$  est la constante de BOLTZMANN ;
- $\Omega$  est le nombre de microétats accessibles.

- ◇ D'une certaine manière,  $S$  représente le désordre *dans l'espace des phases* du système.

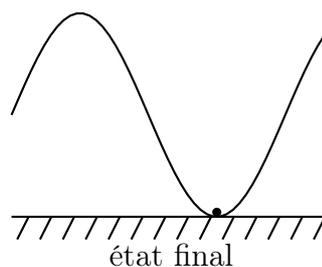
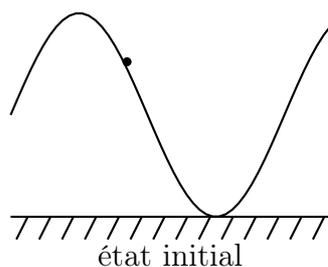
- ◇ L'image d'une chambre d'un étudiant<sup>1</sup> pour évoquer le désordre est très maladroit puisque physiquement parlant, vu que les affaires sont éparpillées mais immobiles, l'ordre est total. C'est ainsi qu'au grand désespoir de leurs parents, certains étudiants arrivent parfaitement à retrouver leurs affaires dans ce « chantier ».
- ◇ Pour mieux s'imaginer ce qu'est le désordre physique, il vaut mieux s'imaginer un tirage du loto avec le brassage incessant des boules ou bien Harry POTTER recevant ses lettres de Poudlard<sup>2</sup>.



### ★ la réversibilité

Une transformation est dite *réversible* lorsque filmée et projetée « à l'envers » elle demeure physiquement plausible.

- ◇ Il y a certes des définitions qui font intervenir des notions d'équilibre, qui permettent de traduire analytiquement la réversibilité mais en terme d'interprétation nous nous contenterons de la définition précédente, bien plus fonctionnelle.
- ◇ Exemple : une bille qui roule sur une pente et se stabilise en bas ne constitue pas une transformation réversible.



- ◇ Les principales sources d'irréversibilité sont :
  - les inhomogénéités de température ;
  - les frottements mécaniques (solides ou fluides) ;
  - les réactions chimiques (et nucléaires) ;
  - l'effet JOULE.

1. Pas « étudiante » mais bien « étudiant ».

2. Sources :

→ [http://whatiexpect.in/index.php?option=com\\_watch&Itemid=150&video=xe826v](http://whatiexpect.in/index.php?option=com_watch&Itemid=150&video=xe826v)

→ [http://images2.wikia.nocookie.net/\\_\\_cb20080416094616/harrypotter/fr/images/e/ec/Lettres\\_de\\_Poudlard](http://images2.wikia.nocookie.net/__cb20080416094616/harrypotter/fr/images/e/ec/Lettres_de_Poudlard).

## ★ faire un bilan

La variation d'entropie d'un système fermé quelconque s'écrit

$$dS = S_e + S_c \quad \text{où :}$$

→  $S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{surf}}}$  est l'entropie échangée ;

→  $\delta S_c \geq 0$  est l'entropie créée, nulle si et seulement si la transformation est réversible.

◇ Comme nous aurons l'occasion de le revoir, ce bilan peut s'écrire sous la forme

VARIATION DANS LE TEMPS = ÉCHANGE À TRAVERS LA SURFACE + CRÉATION EN VOLUME

Il n'est pas possible de *détruire* de l'entropie, il est seulement possible de la diminuer localement en l'envoyant ailleurs.

◇ En ce qui concerne les températures de surfaces, il y a deux cas simples.

La température de surface vaut :

→ la température du système dans le cas d'une transformation réversible ;

→ la température du thermostat si le système est en contact avec un thermostat.

◇ Cela s'explique très simplement.

→ Lorsqu'un système subit une transformation réversible, sa température ne peut qu'être uniforme et donc en particulier égale à celle de sa surface. La moindre inhomogénéité de température impliquerait de l'irréversibilité.

→ Comme un thermostat ne subit que des transformations réversibles, sa température de surface (qui n'est autre que la température de surface du système) est sa propre température.

## I.3 – Les transformations

### I.3.i – les mono

Les transformations *mono* caractérisent l'extérieur.

◇ C'est ainsi que :

→ monobare signifie  $P_{\text{ext}} = C^{\text{te}}$  ;

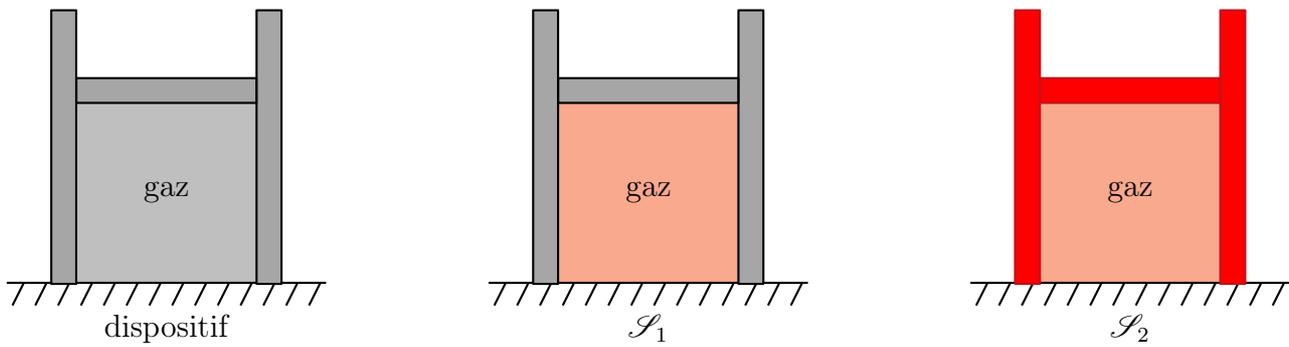
→ monotherme signifie  $T_{\text{ext}} = C^{\text{te}}$  ;

 Une des erreurs les plus courantes, erreur encouragée par le vocable « extérieur » qui a une signification populaire évidente, est de confondre « extérieur » et « atmosphère »<sup>3</sup>.

◇ En effet, l'« extérieur » est ce qui n'est pas dans le système, c'est donc une notion **relative**.

◇ Considérons l'exemple canonique du gaz contenu dans un cylindre fermé par un piston.

3. Remarquons, hélas, que cette erreur est aussi présente dans les énoncés qui n'hésitent pas à appeler « pression extérieure » la pression atmosphérique.



- ◇ Si nous considérons le système  $\mathcal{S}_1$  { gaz } (ce que nous avons souvent envie de faire) alors l'extérieur c'est { cylindre + piston }.
- ◇ Pour ce système  $\mathcal{S}_1$  la pression extérieure est donc celle exercée par le piston et le cylindre, pression qui **n'est pas** connue *a priori*.
- ◇ En revanche, la loi des actions réciproques appliquée à n'importe quel morceau de surface du cylindre ou du piston nous permet de dire, ici, que  $P_{\text{ext}} = P_{\text{gaz}}$  **sans pour autant avoir plus de renseignement** sur  $P_{\text{ext}}$  ; nous ne pouvons même pas affirmer que cette pression sera constante lors de l'évolution.
- ◇ Maintenant, si nous considérons le système  $\mathcal{S}_2 = \{ \text{gaz} + \text{cylindre} + \text{piston} \}$ , l'extérieur c'est l'atmosphère.
- ◇ Et là, comme toujours, nous pourrions dire que l'atmosphère est à pression constante ce qui fait de toute transformation de  $\mathcal{S}_2$  une transformation monobare.

### I.3.ii – les iso

Les transformations *iso* caractérisent le système.

- ◇ C'est ainsi qu'il y a isotherme, isobare, isochore, isenthalpique, isentropique...

### I.3.iii – les autres

Une transformation est dite *adiabatique* lorsque le système n'échange pas d'énergie par transfert thermique.

- ◇ La plupart du temps il s'agit d'une approximation possible dès lors que la transformation est rapide devant la durée caractéristique des échanges thermiques (qui sont, par nature, « lents »).
- ◇ Pour limiter les transferts thermiques il est possible de réaliser des transformations dans des récipients aux parois *calorifugées* (ou *athermanes*).

Adiabatique et isotherme sont deux notions pour ainsi dire contradictoires.

$$Q = 0 \implies \Delta T \neq 0 \quad \text{et} \quad \Delta T = 0 \implies Q \neq 0$$

- ◇ Les seules exceptions sont les transformations de JOULE – GAY-LUSSAC et JOULE – THOMSON pour un gaz parfait.

## I.4 – Les transferts énergétiques

### I.4.i – travail

◇ Le travail reçu se calcule **exactement comme en mécanique** avec l'expression

$$\delta W = \vec{f} \cdot d\vec{r} \quad \text{où :}$$

→  $\vec{f}$  est la force qui s'exerce ;

→  $d\vec{r}$  est le déplacement élémentaire du point qui subit la force.

STOP  $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$  est à réserver pour :

→ les gaz dans un volume confiné (gaz sans un cylindre sans soupape ouverte) ;

→ les démonstrations théoriques.

◇ Lorsque la transformation est non brutale (pas de choc, pas d'explosion), nous avons

$$\delta W = -P dV$$

◇ Pour que cette relation soit valable il faut que la pression soit uniforme et sachant qu'elle uniformise à la vitesse du son, nous pouvons dire que cela concerne quasiment toutes les transformations.

### I.4.ii – transfert thermique

La *capacité thermique à volume constant*  $C_V$  vaut par définition

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

◇  $C_V$  représente la quantité d'énergie à fournir pour augmenter la température de 1 °C à volume constant.

◇ La plupart du temps nous utiliserons la capacité thermique massique à volume constant.

◇ Nous avons de même

La *capacité thermique à pression constante*  $C_P$  vaut par définition

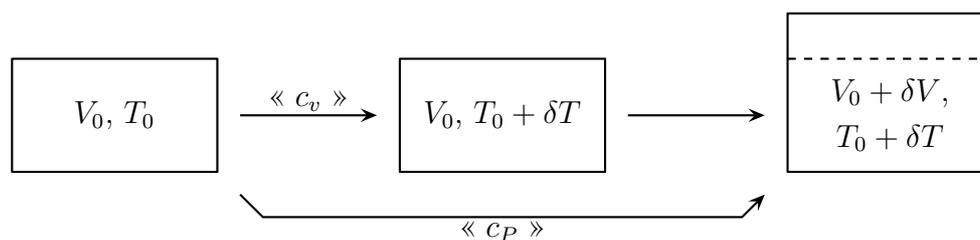
$$C_P \triangleq \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P$$

Quel que soit le corps considéré,  $c_P > c_V$ .

◇ En effet pour augmenter la température d'un degré à pression constante, il faut :

→ augmenter la température d'un degré à volume constant ;

→ puis augmenter le volume à température constante.



◇ Dans les deux cas cela requiert de l'énergie.

Pour une transformation *isobare* nous avons

$$\Delta H = Q_P + W_{\text{autre}} \quad \text{où :}$$

- $Q_P$  est le transfert thermique reçu ;
- $W_{\text{autre}}$  est le travail reçu des forces autres que celles de pression.

- ◇ En fait nous avons  $Q = Q_P$ , mais retenir  $Q_P$  permet de se rappeler que cette loi n'est valable **que** pour les transformations isobares.

## I.5 – Coefficients

### I.5.i – calorimétries

- ◇ Comme seuls les gaz sont notablement dilatables, nous ne distinguerons  $C_V$  de  $C_P$  que pour eux.

Pour les phases condensées, comme la dilatation est négligée, les capacités thermiques à volume et à pression constantes se confondent et sont appelées *capacité thermique*.

$$C_P \sim c_v \stackrel{\text{not}}{=} c$$

- ◇ La loi de DULONG et PETIT donne

$$C_{\text{solide,m}} \sim 6 \times \frac{1}{2} R$$

- ◇ En fait de manière plus générale :

$$C_{V,m} = \text{nombre de termes énergétiques quadratiques} \times \frac{1}{2} R$$

- ◇ Dans « énergie » il faut compter aussi bien l'énergie cinétique que l'énergie potentielle.

- ◇ C'est ainsi que :

- pour un gaz parfait monoatomique il n'y a que trois termes d'énergie cinétique de translation d'où

$$C_{V,m}(\text{GPMo}) = 3 \times \frac{1}{2} R$$

- pour un gaz parfait diatomique, il y a trois termes d'énergie cinétique de translation et deux de rotation d'où

$$C_{V,m}(\text{GPDi}) = 5 \times \frac{1}{2} R$$

- pour un solide, il y a trois termes d'énergie cinétique de translation et trois termes d'énergie potentielle d'interaction élastique

$$C_{V,m}(\text{solide}) = 6 \times \frac{1}{2} R$$

### I.5.ii – élastiques

- ◇ Rappelons juste les définitions.

Le *coefficient de dilatation isobare*  $\alpha$  se définit par

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P$$

Le *coefficient de compressibilité isotherme*  $\chi_T$  se définit par

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T$$

◇ Nous utiliserons aussi, pour les ondes sonores

Le *coefficient de compressibilité isentropique*  $\chi_S$  se définit par

$$\chi_S = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S$$

◇ Ainsi qu'une petite propriété, admise

Un corps est dilatable si et seulement s'il est compressible.

## I.6 – Identité thermodynamique

### I.6.i – fluide / corps thermoélastique

L'équation d'état d'un corps thermoélastique peut s'écrire sous la forme

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

◇ Pour un gaz parfait, cela marche très bien

$$PV = nRT \quad \rightsquigarrow \quad PV - nRT = 0$$

◇ Clairement la forme  $f(P, V, T) = 0$  n'est utile que pour la généralisation car en pratique nous utiliserons toujours  $PV = nRT$ .

◇ Pour un solide de masse  $m$  l'équation d'état donne

$$m = V \times \rho(T)$$

◇ Et si nous négligeons la dilatation, l'équation d'état donne

$$V = \frac{m}{\rho_0} = C^{\text{te}}$$

👉 *Remarque.* Bien que de forme très simple, il s'agit d'une équation d'état et celle-ci est très souvent oubliée en tant que telle.

### I.6.ii – identité thermoélastique de base

◇ Ce qui suit n'est valable que pour les corps thermoélastiques.

## IDENTITÉ THERMODYNAMIQUE

Par définition de la température et de la pression, nous avons

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$$

La *température thermodynamique* est définie par

$$\frac{1}{T} \triangleq \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V$$

La *pression thermodynamique* est définie par

$$\frac{P}{T} \triangleq \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U$$

## I.6.iii – les autres

Pour un corps thermoélastique

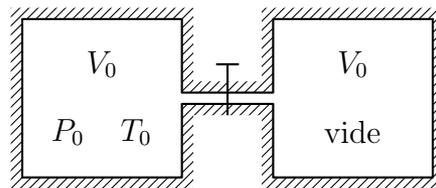
$$dU = T dS - P dV \quad \text{et} \quad dH = T dS + V dP$$

## I.7 – Les détentes

## I.7.i – JOULE – GAY-LUSSAC

◇ Le protocole est le suivant :

- deux enceintes calorifugées dont une vide à l'instant initial ;
- une mise en communication des deux enceintes.



☞ *Remarque.* Dans l'enceinte non vide, il peut très bien y avoir autre chose qu'un gaz parfait. Il peut même y avoir du liquide au début !

Lors d'une détente de JOULE – GAY-LUSSAC l'énergie interne se conserve.

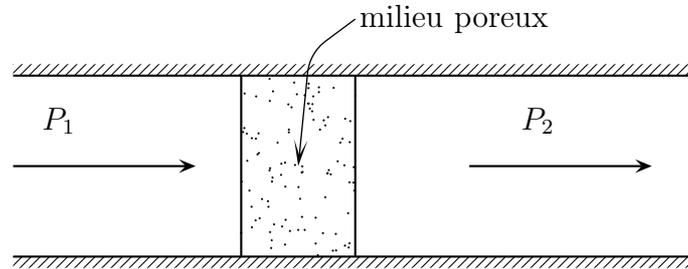
◇ Et comme les gaz parfaits suivent la première loi de JOULE cela nous conduit au fait que, lors d'une détente de JOULE – GAY-LUSSAC la température d'un gaz parfait est la même au début et à la fin.

⊛ La transformation n'est **pas** isotherme : la température varie en cours de transformation mais à la fin, à l'équilibre, la température est redevenue la même qu'initialement<sup>4</sup>.

4. Le lecteur curieux pourra aller voir dans le cours de première année (chapitre 3 de thermodynamique, partie III) ce qui peut se passer lorsque la détente s'arrête « en cours de route ».

### I.7.ii – JOULE – THOMSON

- ◇ Le protocole est le suivant :
- il y a un écoulement dans un tuyau calorifugé ;
  - dans le tuyau calorifugé, il y a un milieu poreux ;
  - l'écoulement est lent et stationnaire.



Lors d'une détente de JOULE – THOMSON l'enthalpie massique se conserve.

- ◇ Il est important de connaître la démonstration de ce résultat, pas tant pour le résultat lui-même que pour la méthode qui nous resservira à plusieurs reprises dans l'année.
- ◇ Là aussi comme les gaz parfaits suivent la 2<sup>e</sup> loi de JOULE, leur température ne varie pas lors d'une détente de JOULE – THOMSON.

## I.8 – Tout sur les gaz parfaits

### I.8.i – lois fondamentales

- ◇ Il y a l'équation d'état et les deux lois de JOULE.
- ◇ Il y a aussi un résultat intéressant (admis) :

Un gaz est parfait si et seulement s'il suit les deux lois de JOULE.

### I.8.ii – coefficients calorimétriques

Relation de Mayer (simplifiée)

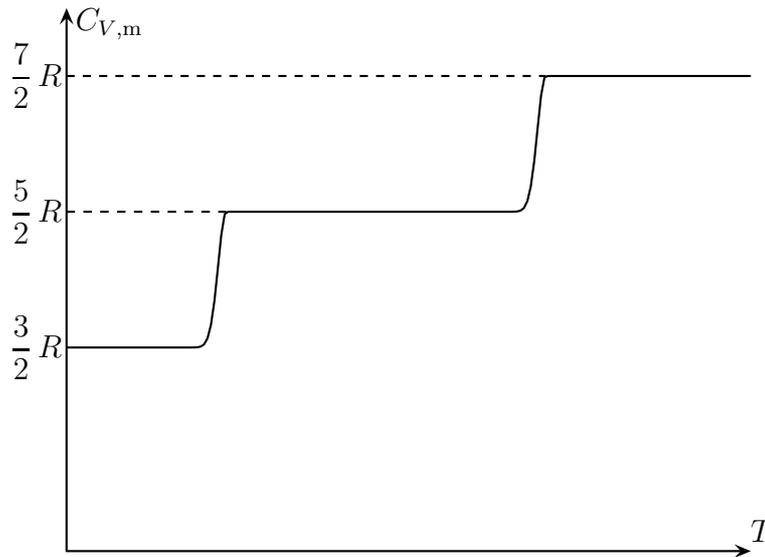
Pour un gaz parfait

$$C_P - C_V = n R$$

Pour un gaz parfait, nous avons

	monoatomique	diatomique
$C_{V,m}$	$\frac{3}{2} R$	$\frac{5}{2} R$
$C_{P,m}$	$\frac{5}{2} R$	$\frac{7}{2} R$

- ◇ Comme dit plus haut, suivant la température, les gaz parfaits peuvent avoir plus ou moins de termes énergétiques quadratiques.
- ◇ Cela implique que pour un gaz parfait diatomique, l'allure de  $C_V(T)$  ressemble à la courbe ci-dessous.



### I.8.iii – bilans

#### ★ énergétique

Pour un gaz parfait dont  $C_V$  ne dépend pas de la température, nous avons quelle que soit la transformation

$$\Delta U = C_V \Delta T \quad \text{et} \quad \Delta H = C_P \Delta T$$

#### ★ entropique

- ◇ Là il ne faut pas retenir les résultats mais les retrouver « instantanément » avec les identités thermodynamiques.

$$\begin{aligned} dS &\stackrel{\text{TJS}}{=} \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \\ &\stackrel{\text{GP}}{=} \frac{C_V dT}{T} + \frac{nR}{V} dV \end{aligned}$$

- ◇ Puis, par sommation,

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{init}}} + nR \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{init}}}$$

- ◇ Et, de même,

$$\begin{aligned} dH &\stackrel{\text{TJS}}{=} T dS + V dP \\ dS &\stackrel{\text{TJS}}{=} \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP \\ &\stackrel{\text{GP}}{=} \frac{C_P dT}{T} - \frac{nR}{P} dP \end{aligned}$$

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_{\text{final}}}{T_{\text{init}}} - n R \ln \frac{P_{\text{final}}}{P_{\text{init}}}$$

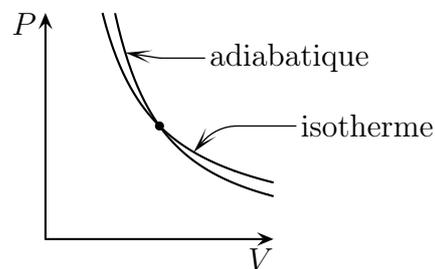
### I.8.iv – loi de LAPLACE

#### LOI DE LAPLACE

Pour une évolution adiabatique réversible d'un gaz parfait, nous pouvons écrire

$$P V^\gamma = C^{\text{te}} ; \quad P^{1-\gamma} T^\gamma = C^{\text{te}} \quad \text{et} \quad T V^{\gamma-1} = C^{\text{te}}$$

Une adiabatique se représente par une courbe plus verticale qu'une isotherme dans le diagramme de WATT.



## I.9 – Machines thermiques

### I.9.i – définition

Une *machine thermique* est un dispositif fonctionnant en cycles et échangeant de l'énergie par travail et transfert thermique avec l'extérieur.

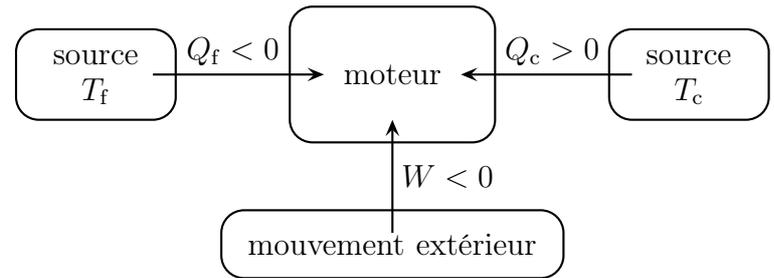
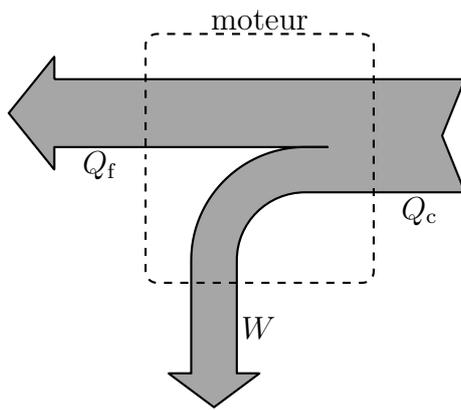
◇ La notion de cycle est ce qui distingue la machine thermique de « n'importe quoi ».

Il n'existe pas de moteur monotherme.

### I.9.ii – machines dithermes

#### ★ moteur

◇ Représentons le bilan énergétique d'un moteur ainsi que sa schématisation conventionnelle.



Pour un moteur ditherme, le rendement s'écrit :

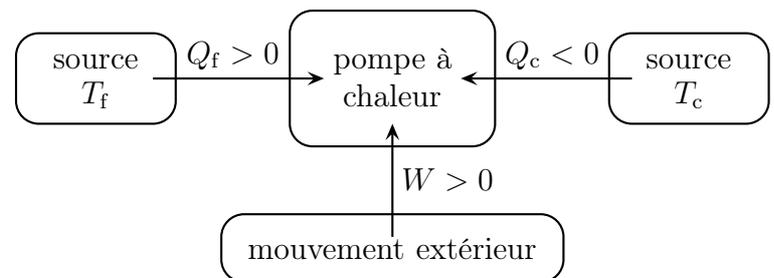
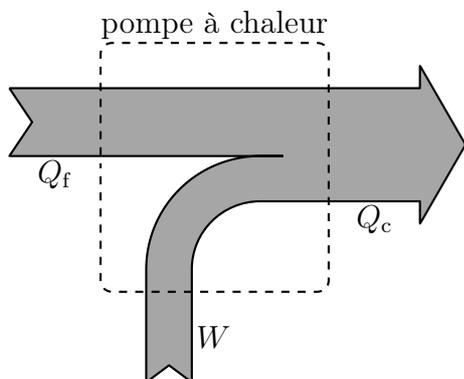
$$\eta = \left| \frac{W}{Q_c} \right| = -\frac{W}{Q_c}$$

Pour un moteur ditherme, le rendement est majoré :

$$\eta \leq \eta_{\max} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

### ★ pompe à chaleur

◇ Représentons le bilan énergétique d'une pompe à chaleur ainsi que sa schématisation conventionnelle.



Pour une pompe à chaleur ditherme, l'efficacité vaut :

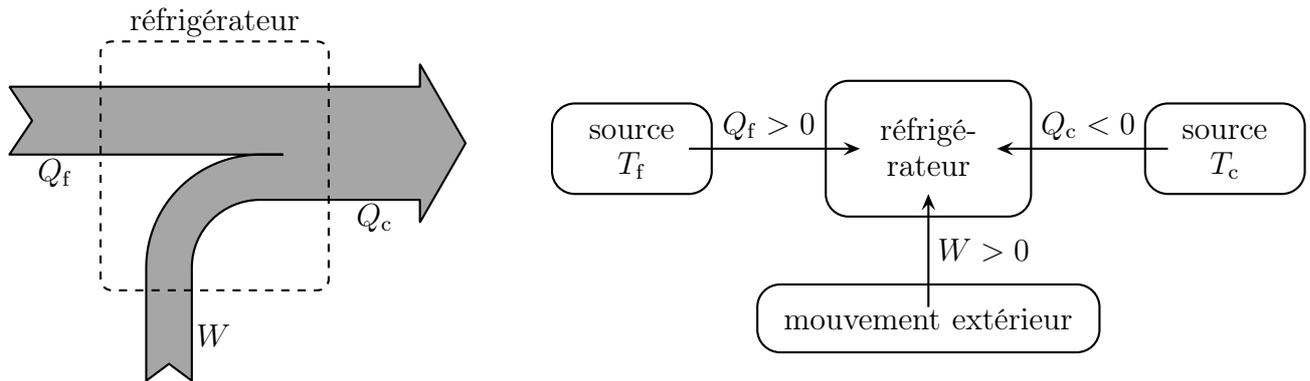
$$e = \left| \frac{Q_c}{W} \right| = -\frac{Q_c}{W}$$

Pour une pompe à chaleur ditherme, l'efficacité est majorée :

$$\eta \leq \eta_{\max} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

## ★ réfrigérateur

◇ Représentons le bilan énergétique d'un réfrigérateur ainsi que sa schématisation conventionnelle.



◇ Il s'agit des mêmes représentations que pour la pompe à chaleur!

◇ La différence entre pompe à chaleur et réfrigérateur n'est pas physique mais technique : l'un est optimisé pour réaliser au mieux  $Q_c$ , l'autre pour réaliser au mieux  $Q_f$ .

Pour un réfrigérateur ditherme, l'efficacité vaut :

$$e = \frac{|Q_f|}{W} = +\frac{Q_f}{W}$$

Pour un réfrigérateur, l'efficacité est majorée :

$$\eta \leq \eta_{\max} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

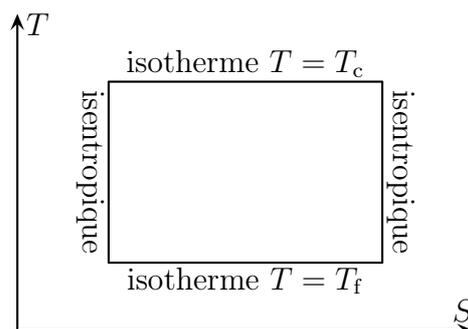
## ★ cycle de CARNOT

Le *cycle de CARNOT* est le cycle d'une machine ditherme fonctionnant de manière idéale, il est composé de :

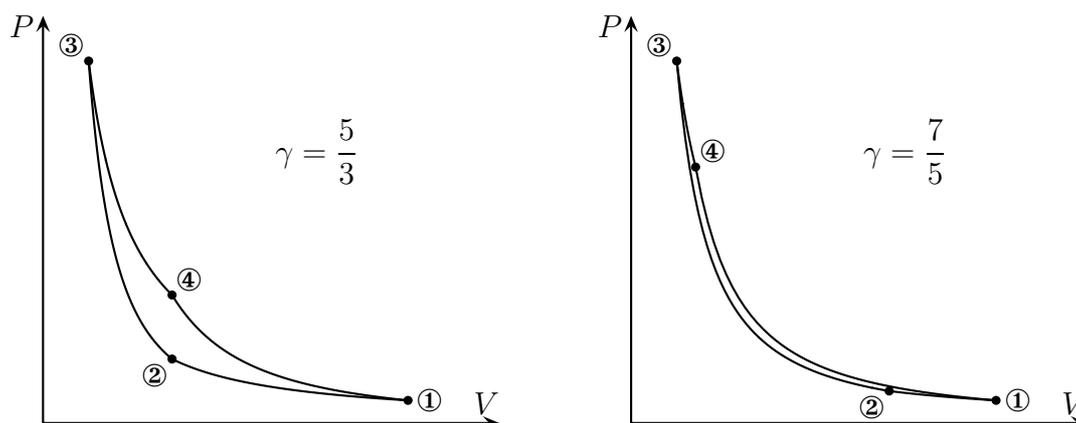
- deux adiabatiques réversibles ;
- deux isothermes.

◇ Notons que ce cycle n'est **pas** réservé aux moteurs !

◇ Dans le diagramme entropique, la représentation de ce cycle est très simple



 Attention ! Les représentations « usuelles » telles que celles ci-dessous ne sont valables que pour les gaz parfaits.



### I.9.iii – relation de CLAUSIUS

#### INÉGALITÉ DE CLAUSIUS

Pour une machine thermique échangeant les transferts thermiques  $Q_k$  avec les thermostats de température  $T_k$ , nous avons :

$$\sum \frac{Q_k}{T_k} \leq 0$$

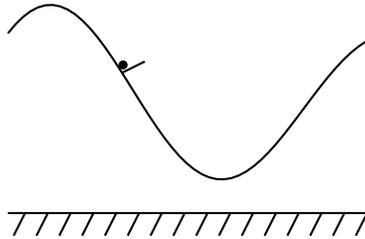
L'égalité est vérifiée lorsque **toutes** les transformations sont réversibles.

## II – Les potentiels thermodynamiques

### II.1 – Intérêt

#### II.1.i – exemple en mécanique

◇ Considérons l'exemple ci-dessous où une bille est placée dans une pente et maintenue par une calle.



- ◇ Nous savons que si la bille est immobile c'est parce qu'elle est soumise à une contrainte extérieure, la calle.
- ◇ Que va-t-il se passer si la calle est retirée ?
  - de quel côté part la bille ?
  - où va-t-elle s'arrêter ?
- ◇ Nous savons que si la calle est enlevée, la bille ira « vers le bas », *i.e.* vers les zones d'énergie potentielle faible, ce qui se traduit par

$$dE_p \leq 0$$

- ◇ L'arrêt va correspondre à une position d'équilibre, que nous savons être un minimum d'énergie potentielle

$$dE_p = 0$$

- ◇ Nous allons nous inspirer de ces résultats pour les évolutions thermodynamiques.

#### II.1.ii – critères retenus

- ◇ Nous allons faire en sorte qu'une fonction  $Z$  puisse nous indiquer l'évolution d'un système de la manière suivante :
  - $dZ \leq 0$  pour une évolution spontanée ;
  - $Z$  est minimale à l'équilibre.

Une fonction, pas forcément d'état, notée  $Z$  est un *potentiel thermodynamique* pour une évolution lorsque :

- $dZ \leq 0$  pour une évolution spontanée ;
- $Z$  est minimale à l'équilibre.

- ◇ Et maintenant cherchons et trouvons des potentiels thermodynamiques.
- ◇ Ces potentiels peuvent dépendre du système, un peu, mais vont surtout dépendre des transformations et des contraintes envisagées.

## II.2 – Évolution d'un système isolé

### II.2.i – critère d'évolution

Un système est dit *isolé* lorsqu'il n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur.

◇ Techniquement, le caractère « isolé » d'un système se traduit par

$$\delta W = 0 \quad \text{et} \quad \delta Q = 0$$

◇ Nous savons aussi que **le** critère d'évolution fondamental c'est

$$\delta S_c \geq 0$$

◇ Nous avons donc

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad \text{avec} \quad \delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{surf}}} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad dS = \delta S_c \geq 0$$

◇ Ce qui implique immédiatement

$$d(-S) = -\delta S_c \leq 0$$

◇ Seul ce critère suffit pour montrer qu'une fonction est un potentiel.

### II.2.ii – potentiel associé

La *néguentropie* est la fonction d'état  $-S$ .

Le potentiel associé à une évolution d'un système isolé est la néguentropie.

◇ En pratique, l'évolution d'un système isolé n'est pas très intéressant.

## II.3 – Évolution monotherme sans équilibre initial

### II.3.i – critère d'évolution

#### ★ situation

◇ Considérons un système  $\mathcal{S}$  quelconque en contact avec un thermostat de température  $T_0$ .

◇ Supposons qu'au début la température du système soit  $T_1 \neq T_0$ .

◇ Nous nous doutons alors qu'il va y avoir une évolution et que celle-ci va être telle que  $T_{\text{final}} = T_0$ , mais posons-nous la question de l'existence d'un potentiel le prouvant.

◇ Pour ce faire, nous allons comme précédemment (et comme dans le futur) partir de **la** relation d'évolution

$$\delta S_c \geq 0$$

◇ Nous avons ainsi, à l'aide du bilan entropique et en tenant compte du contact avec un thermostat,

$$dS = \delta S_e + \delta S_c \quad \rightsquigarrow \quad \delta S_c = dS - \frac{\delta Q}{T_{\text{surf}}} \quad \rightsquigarrow \quad \delta S_c = dS - \frac{\delta Q}{T_0} \geq 0$$

◇ Le premier principe nous permet d'écrire

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \rightsquigarrow \quad \delta Q = dU - \delta W \quad \rightsquigarrow \quad dS - \frac{dU - \delta W}{T_0} \geq 0$$

◇ Cela nous mène à

$$T_0 dS - dU + \delta W \geq 0 \quad \rightsquigarrow \quad dU - T_0 dS \leq \delta W$$

◇ Posons

$$F^* = U - T_0 S$$

◇  $F^*$  n'est pas une fonction d'état puisque  $F^*$  dépend de l'extérieur ( $T_0$ ).

◇ Nous avons ainsi

$$dF^* \leq \delta W$$

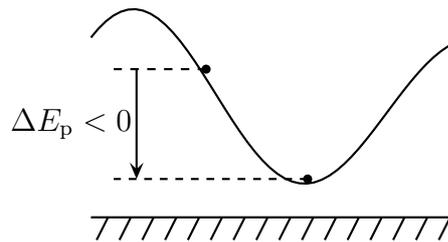
### ★ travail récupérable

◇ Comme  $\delta W$  est le travail *reçu*,  $-\delta W$  est le travail *fourni* par le système et ainsi

$$-\delta W \leq -dF^* \quad \rightsquigarrow \quad -W \leq -\Delta F^*$$

Pour une évolution monotherme, la quantité  $(-\Delta F^*)$  représente le travail maximal récupérable de la part du système.

◇ Il en est ni plus ni moins qu'en mécanique où  $-\Delta E_p$  est l'énergie maximale récupérable.



## II.3.ii – idoinoton, début

### ★ situation

◇ Considérons une bouteille d'air comprimé initialement à

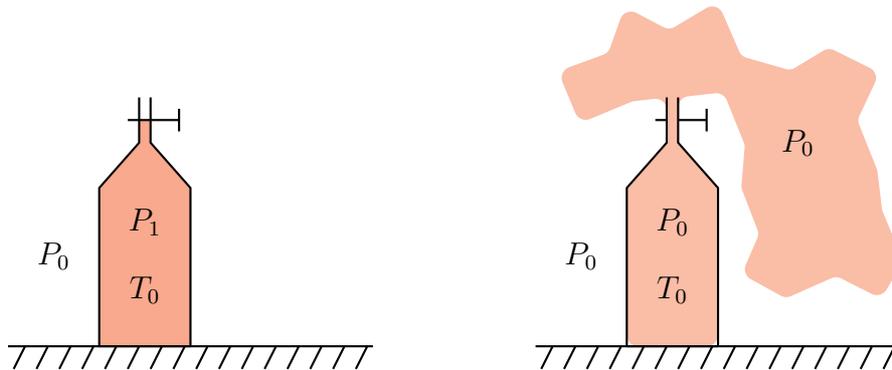
$$V_1 = 50 \text{ L}; \quad P_1 = 20 \text{ bar} \quad \text{et} \quad T_0 = 300 \text{ K}$$

◇ Cette bouteille est ouverte dans l'atmosphère à la pression  $P_0 = 1,0 \text{ bar}$  et à la température  $T_0$ .

◇ Quel est le travail maximal récupérable ?

## ★ analyse

- ◇ Commençons par dessiner la situation en isolant (en rouge) le système  $\mathcal{S}$  { air initialement dans la bouteille }.



- ◇ Nous voyons alors que le volume n'est clairement pas la grandeur pertinente pour décrire  $\mathcal{S}$ .  
 ◇ C'est pourquoi le rectangle des transformation s'écrit

$$\boxed{\text{air : } n \text{ à } P_1, T_0} \xrightarrow[\text{mono}T, \text{ irrév}]{Q \neq 0; W \neq 0} \boxed{\text{air : } n \text{ à } P_0, T_0}$$

- ◇ Étant donné que la transformation est monotherme, la réponse à la question du travail maximal récupérable est immédiate

$$W_{\max} = -\Delta F^*$$

## ★ travail récupérable

- ◇ Pour déterminer  $W_{\max}$  il suffit maintenant d'exprimer puis calculer  $-\Delta F^*$ .  
 ◇ Comme  $T_0$  est une constante en tant que contrainte extérieure, nous avons déjà

$$\begin{aligned} \Delta F^* &= \Delta(U - T_0 S) \\ &= \Delta U - \Delta(T_0 S) \\ &= \Delta U - T_0 \Delta S \end{aligned}$$

- ◇ Nous en sommes donc réduit à calculer  $\Delta U$  et  $\Delta S$  pour le système (un gaz parfait) ce qui, en tant que fonction d'état ne pose aucune difficulté.  
 ◇ Nous avons tout d'abord

$$\Delta U \stackrel{\text{gp}}{=} C_V \Delta T \quad \rightsquigarrow \quad \Delta U = 0$$

- ◇ Pour déterminer  $\Delta S$ , étant donné que  $V$  n'est pas la grandeur pertinente, nous allons partir de  $dH$

$$dH = T dS + V dP \quad \rightsquigarrow \quad dS = \frac{dH}{T} - \frac{P}{T} dV$$

- ◇ Et pour un gaz parfait cela donne

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - n R \frac{dP}{P}$$

- ◇ En sommant

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_0}{T_0} - n R \ln \frac{P_0}{P_1} \quad \rightsquigarrow \quad \Delta S = -n R \ln \frac{P_0}{P_1}$$

◇ Et ainsi

$$\Delta F^* = 0 - T_0 \Delta S \quad \rightsquigarrow \quad \Delta F^* = n R T_0 \ln \frac{P_0}{P_1} \quad \rightsquigarrow \quad \Delta F^* = P_1 V_1 \ln \frac{P_0}{P_1}$$

◇ Finalement

$$W_{\max} = -\Delta F^* \quad \rightsquigarrow \quad W_{\max} = P_1 V_1 \ln \frac{P_1}{P_0}$$

◇ Numériquement

$$W_{\max} = 300 \text{ kJ}$$

### II.3.iii – le potentiel $F^*$

◇ Nous en étions à

$$dF^* \leq \delta W$$

◇ Pour assurer  $dF^* \leq 0$ , il faut donc imposer  $\delta W = 0$

$F^* \triangleq U - T_0 S$  est le potentiel thermodynamique associé à l'évolution monotherme et isochore d'un système n'échangeant du travail que par force pressante.

◇ Le caractère « isochore » est là pour assurer que le travail échangé est nul.

◇ Remarquons que, dans l'idoioton précédent, la transformation n'est pas isochore, ce qui signifie que  $F^*$  n'y est **pas** un potentiel.

◇ Nous aurions très bien pu définir, pour la même évolution le potentiel

$$Z^* = \frac{U}{T_0} - S$$

◇ Nous ne le faisons pas pour deux raisons :

- parce que conventionnellement il est préférable, dans la mesure du possible, que le potentiel soit dimensionnellement parlant avec une énergie<sup>5</sup> ;
- parce que  $F^*$  ressemble comme une cousine à une fonction d'état très utilisée  $F$  que nous verrons plus bas.

### II.3.iv – évolution naturelle

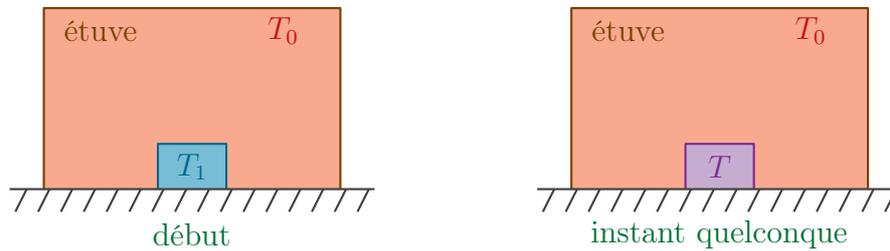
◇ Nous allons *montrer* dans cet exemple qu'un contact thermique implique que l'équilibre ne soit atteint que lorsque les températures sont égales.

◇ Certes nous le savons déjà mais nous pourrions ainsi constater que la notion de potentiel est intéressante puisqu'elle contient en elle-même des lois que nous devons, sinon, rajouter.

5. La néguentropie n'est pas dimensionnellement égale à une énergie mais vue que la néguentropie ne sert à rien en pratique, ce n'est pas très grave.

## ★ problème

- ◇ Considérons l'exemple d'un morceau de métal dans une étuve thermostatée à  $T_0$ .
- ◇ Initialement la température du morceau de métal est  $T_1$  et nous supposons que sa température d'équilibre soit  $T$  *a priori* différente de  $T_0$ .



- ◇ Cherchons l'évolution du métal ainsi que sa température finale.

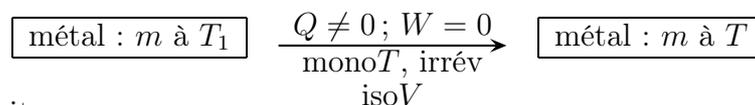
## ★ analyse

- ◇ Il n'y a que des échanges thermiques entre le métal et l'étuve.
- ◇ L'étuve se comporte comme un thermostat et le métal est indilatable.
- ◇ Nous pouvons donc dire que la fonction  $F^*$  constitue un potentiel pour cette transformation.
- ◇ Nous allons donc chercher l'expression de  $\Delta F^*$  en fonction de  $T$  (la température finale) et nous pourrons ensuite conclure.

★  $F^*$ 

## 🌀 expression

- ◇ Résumons la situation par le rectangle des transformations



- ◇ Nous avons tout de suite

$$\Delta F^* = \Delta U - T_0 \Delta S$$

- ◇ Pour un corps condensé nous avons

$$\Delta U = C(T - T_1)$$

- ◇ De même, pour déterminer  $\Delta S$  nous repartons de l'identité thermodynamique

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \quad \xrightarrow{\text{iso}V} \quad dS = C \frac{dT}{T} + 0$$

- ◇ En sommant

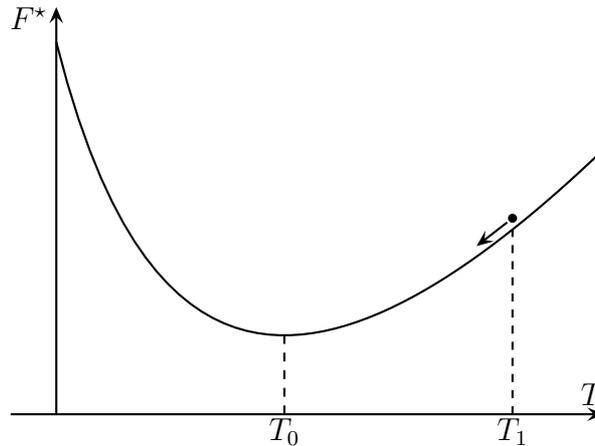
$$\Delta S = C \ln \frac{T}{T_1}$$

- ◇ Finalement

$$\Delta F^* = C(T - T_1) - T_0 C \ln \frac{T}{T_1} \quad \rightsquigarrow \quad F^*(T) = F^*(T_1) + C(T - T_1) - T_0 C \ln \frac{T}{T_1}$$

### 🕒 représentation graphique

◇ Graphiquement  $F^*(T)$  ressemble à



### ★ évolution et équilibre

◇ En différenciant  $F^*(T)$  nous obtenons

$$\begin{aligned} dF^* &= C dT - \frac{T_0}{T} C dT \\ &= C \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) dT \leq 0 \end{aligned}$$

◇ Il y a donc deux cas possibles :

- si  $T > T_0$  alors  $1 - \frac{T_0}{T} \geq 0$  et donc  $dT \leq 0$ ;
- si  $T < T_0$  alors  $1 - \frac{T_0}{T} \leq 0$  et donc  $dT \geq 0$ .

◇ L'équilibre est pour

$$dF^* = 0 \quad \rightsquigarrow \quad 1 - \frac{T_0}{T} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad T_{\text{éq}} = T_0$$

🛑 Attention de ne pas se tromper de critère d'évolution : c'est  $dF^* \leq 0$  et non  $\frac{dF^*}{dT} \leq 0$ . Comme nous pouvons le voir ci-dessus, nous pouvons avoir en même temps  $dF^* \leq 0$  et  $\frac{dF^*}{dT} \geq 0$ .

### ★ lecture

◇ Le résultat que nous avons obtenu dans le cas particulier d'une phase condensée se démontre aussi pour n'importe quel système thermoélastique mais nous admettrons le résultat.

## II.4 – Évolution monotherme et monobare sans équilibre initial

### II.4.i – critère d'évolution

#### ★ situation

◇ Considérons un système quelconque subissant une transformation monotherme  $T_0$  et monobare  $P_0$  et cherchons s'il existe un potentiel associé à cette transformation.

◇ Comme l'évolution est monobare, le travail échangé par force pressante avec l'extérieur s'écrit

$$\Delta W_p = -P_{\text{ext}} dV \quad \rightsquigarrow \quad \Delta W_p = -P_0 dV$$

◇ Pour cela, comme d'habitude, nous allons partir **du** critère d'évolution

$$\delta S_c \geq 0 \quad \rightsquigarrow \quad dS - \delta S_e \geq 0 \quad \rightsquigarrow \quad \delta S_e - dS \leq 0$$

◇ Comme l'évolution est monotherme, cela donne

$$\frac{\delta Q}{T_0} - dS \leq 0 \quad \rightsquigarrow \quad \delta Q - T_0 dS \leq 0$$

◇ Avec le premier principe nous avons

$$\delta Q = dU - \delta W \quad \rightsquigarrow \quad dU - \delta W - T_0 dS \leq 0$$

◇ En séparant les contributions dues au travail des forces pressantes  $\delta W_p$  et le travail fourni par les autres forces  $\delta W_a$  cela donne

$$dU - \delta W_p - \delta W_a - T_0 dS \leq 0 \quad \xrightarrow{\text{mono}P} \quad dU + P_0 dV - \delta W_a - T_0 dS \leq 0$$

◇ Et ainsi

$$dU + P_0 dV - T_0 dS \leq \delta W_a \quad \rightsquigarrow \quad d(U + P_0 V - T_0 S) \leq \delta W_a$$

◇ Posons

$$G^* \triangleq U + P_0 V - T_0 S$$

### ★ travail maximum

◇ Nous avons immédiatement, par sommation

$$dG^* \leq \delta W_a \quad \rightsquigarrow \quad \Delta G^* \leq W_a \quad \rightsquigarrow \quad -W_a \leq -\Delta G^*$$

Pour une évolution monotherme et monobare, la quantité  $(-\Delta G^*)$  représente le travail maximal récupérable de la part du système par des forces autres que celles de pression.

## II.4.ii – idoinoton, suite et fin

### ★ situation

◇ Reprenons la bouteille d'air comprimé initialement à

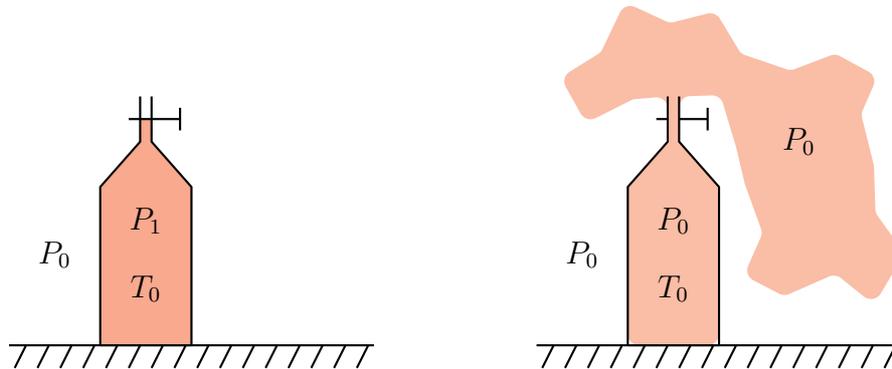
$$V_1 = 50 \text{ L} ; \quad P_1 = 20 \text{ bar} \quad \text{et} \quad T_0 = 300 \text{ K}$$

◇ Cette bouteille est ouverte dans l'atmosphère à la pression  $P_0 = 1,0$  bar et à la température  $T_0$  mais elle doit d'abord « lutter » contre l'atmosphère pour se détendre ce qui fait que, de toute manière, il n'est pas possible de récupérer toute l'énergie calculée précédemment, à moins d'être dans le vide.

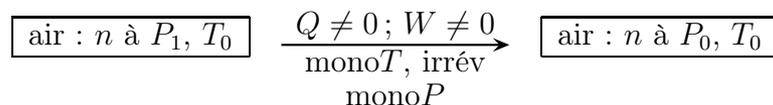
◇ Quel est le travail maximal vraiment récupérable ?

## ★ analyse

◇ La situation est la même qu'au-dessus.



◇ Le rectangle des transformation est toujours le même sauf que nous précisons cette fois que la transformation est monobare.



## ★ travail vraiment récupérable

◇ Le résultat précédent nous donne

$$W_{\text{a,max,récup}} = -\Delta G^*$$

◇ Or l'expression de  $G^*$  nous permet d'écrire

$$\Delta G^* = \Delta(U - T_0 S + P_0 V) \rightsquigarrow \Delta G^* = \Delta(U - T_0 S) + \Delta(P_0 V) \rightsquigarrow \Delta G^* = \Delta F^* + \Delta(P_0 V)$$

◇ Comme nous avons déjà exprimé  $\Delta F^*$  nous pouvons reprendre les résultats et

$$\Delta(P_0 V) = P_0 (V_f - V_1) \quad \text{et} \quad \frac{P_1 V_0}{T_0} \stackrel{\text{GP}}{=} \frac{P_0 V_f}{T_0} \rightsquigarrow \Delta(P_0 V) = P_0 V_1 \left( \frac{P_1}{P_0} - 1 \right)$$

◇ Finalement

$$W_{\text{a,max,récup}} = +P_1 V_1 \ln \frac{P_1}{P_0} - \underbrace{P_0 V_1 \left( \frac{P_1}{P_0} - 1 \right)}_{\geq 0}$$

◇ Nous voyons donc bien que le travail maximal vraiment récupérable est inférieur à celui prévu avec l'analyse (incomplète) précédente.

◇ Numériquement

$$W_{\text{a,max,récup}} = 205 \text{ kJ}$$

### II.4.iii – le potentiel $G^*$

◇ Comme précédemment, nous avons

$$dG^* \leq \delta W_a$$

◇ Donc, pour en faire un potentiel, il faut imposer  $\delta W_a = 0$ .

À un système en évolution monotherme, monobare et qui n'échange pas de travail autrement que par force pressante, il est possible d'associer le potentiel  $G^*$  défini par

$$G^* \triangleq U + P_0 V - T_0 S \quad \text{où :}$$

- $T_0$  est la température du thermostat ;
- $P_0$  est la pression du pressostat.

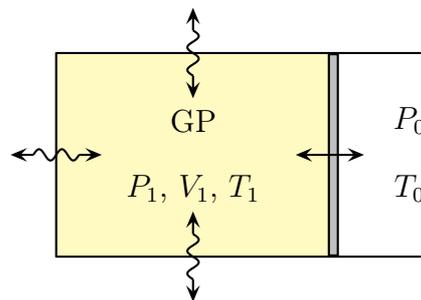
◇ Avec les conditions précédentes, déterminons  $\Delta G^*$

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= \Delta U - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V \\ &\stackrel{\text{1er pcp}}{=} Q + W_{\text{pression}} + \cancel{W_{\text{autre}}} - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V \\ &\stackrel{\text{bilan } S}{=} Q + W_{\text{pression}} - T_0 \left( \frac{Q}{T_0} + S_c \right) + P_0 \Delta V \\ &\stackrel{\text{mono}P}{=} Q - P_0 \Delta V - T_0 \left( \frac{Q}{T_0} + S_c \right) + P_0 \Delta V \\ &= -T_0 S_c \leq 0 \end{aligned}$$

### II.4.iv – évolution naturelle

#### ★ problème

◇ Considérons un gaz parfait enfermé dans un cylindre – piston mobile et en contact avec un thermostat de température  $T_0$ .



◇ Nous allons chercher le critère d'évolution ainsi que la condition d'équilibre.

◇ Bien entendu, nous savons qu'à l'équilibre nous aurons  $T = T_0$  et  $P = P_0$  mais nous allons le prouver.

#### ★ analyse

◇ Il s'agit ici d'une évolution monotherme et monobare et il n'y a pas de forces qui travaillent autres que celles de pression.

◇ Dans ces conditions le potentiel  $G^*$  est tout indiqué.

◇ Dans ces conditions le rectangle des transformations donne

$$\boxed{\text{GP} : n \text{ à } P_1, T_1} \xrightarrow[\text{mono}P]{\substack{Q \neq 0; W \neq 0 \\ \text{mono}T, \text{ irrév}}} \boxed{\text{GP} : n \text{ à } P, T}$$

### ★ vers l'équilibre

- ◇ Contrairement à ce que nous avons fait précédemment, nous allons chercher directement  $dG^*$  sans passer par l'expression de  $G^*$ .
- ◇ Nous avons ainsi, puisque  $T_0$  et  $P_0$  sont des constantes

$$G^* = U + P_0 V - T_0 S \quad \rightsquigarrow \quad dG^* = dU + P_0 dV - T_0 dS$$

- ◇ Pour un gaz parfait cela donne donc

$$\begin{aligned} dG^* &= C_V dT + P_0 dV - T_0 \left( \frac{C_V dT}{T} + \frac{P}{T} dV \right) \\ &= C_V \left( 1 - \frac{T_0}{T} \right) dT + P_0 \left( 1 - \frac{T_0 P}{T P_0} \right) dV \end{aligned}$$

- ◇ En ce qui concerne l'évolution, il est juste possible de dire  $dG^* \leq 0$  mais nous ne pouvons rien en tirer de manière systématique sur  $dT$  et  $dV$  car cela dépend du rapport des pressions et des températures.
- ◇ Pour l'équilibre, en revanche, nous savons que nous devons avoir  $dG^* = 0$  quelles que soient les fluctuations  $dT$  et  $dP$  de température et de pression.
- ◇ Cela implique

$$1 - \frac{T_0}{T} = 0 \quad \text{et} \quad 1 - \frac{T_0 P}{T P_0} = 0$$

- ◇ La première condition donne donc

$$T_{\text{éq}} = T_0$$

- ◇ Et cette relation introduite dans la 2<sup>e</sup> condition fournit le résultat attendu

$$1 - \frac{T_0 P_{\text{éq}}}{T_{\text{éq}} P_0} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad P_{\text{éq}} = P_0$$

### ★ lecture

- ◇ Le résultat que nous avons obtenu dans le cas particulier du gaz parfait peut se démontrer aussi pour n'importe quel système thermoélastique mais nous admettrons le résultat.
- ◇ Le lecteur intéressé pourra aisément faire la démonstration dans le cas de la phase condensée indilatable.

## II.5 – Évolution monotherme avec équilibre initial

### II.5.i – une nouvelle fonction d'état : l'énergie libre

- ◇ Considérons un système quelconque en contact avec un thermostat de température  $T_0$ .
- ◇ Imposons cette fois  $T_{\text{init}} = T_0$ .
- ◇ Regardons une évolution complète quelconque.

◇ Nous savons déjà parce que l'évolution est monobare que

$$\Delta F^* \leq W$$

◇ Or dans ce cas particulier

$$\Delta F^* = F_{\text{final}}^* - F_{\text{init}}^* \quad \text{avec} \quad F_{\text{final}}^* = U_{\text{final}} - T_0 S_{\text{final}} \quad \text{et} \quad F_{\text{init}}^* = U_{\text{init}} - T_0 S_{\text{init}}$$

◇ Sauf qu'ici  $T_0$  est non seulement la température du thermostat mais aussi, pour les états initial et final, la température du système.

*L'énergie libre* d'un système est une fonction d'état notée  $F$  extensive et qui s'écrit

$$F = U - T S$$

◇ Donc dans le cas **particulier** que nous avons choisi, nous avons

$$F_{\text{final}}^* = F_{\text{final}} \quad \text{et} \quad F_{\text{init}}^* = F_{\text{init}} \quad \rightsquigarrow \quad \Delta F^* = \Delta F$$

◇ C'est pourquoi nous pouvons dire qu'ici

$$\Delta F \leq W$$

◇ Et dans le cas particulier où le travail reçu est nul, cela donne

$$\Delta F \leq 0$$

⊛ Cela ne fait **pas** de l'énergie libre une fonction d'état puisque nous n'avons pas prouvé que  $dF \leq 0$ .

### II.5.ii – un potentiel pour les transformations isothermes et isochores

◇ Pour faire de  $F$  un potentiel il faut  $dF \leq 0$ .

◇ Or  $dF$  est aux transformations infinitésimales ce que  $\Delta F$  est aux transformations complètes.

◇ Donc pour avoir  $dF \leq 0$  il faut prendre, pour une transformation élémentaire, les mêmes conditions que celles nécessaires pour obtenir  $\Delta F \leq 0$  pour la transformation complète.

◇ Pour la transformation complète, il faut  $T_{\text{init}} = T_{\text{final}}$ .

◇ Cette condition vue de manière infinitésimale s'écrit

$$T_{\text{init}} = T_{\text{init}} + dT \quad \rightsquigarrow \quad dT = 0$$

◇ Cela signifie ni plus ni moins que la transformation *doit* être isotherme.

L'énergie libre  $F$  est le potentiel associé à une évolution isotherme sans échange de travail.

### II.5.iii – faire parler l'énergie libre

#### ★ identité thermodynamique

La différentielle de l'énergie libre s'écrit

$$dF = -S dT - P dV$$

◇ Nous avons en effet

$$\begin{aligned} dF &= dU - d(TS) \\ &\stackrel{\text{id thd}}{=} T dS - P dV - T dS - S dT \\ &= -S dT - P dV \end{aligned}$$

Les variables naturelles de l'énergie libre sont  $T$  et  $V$ .

◇ En effet, étant donné sa différentielle nous avons

$$dF = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T dV$$

◇ Nous en déduisons donc immédiatement, par identification

$$-S = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \quad \text{et} \quad -P = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T$$

### ★ relations de GIBBS – HELMHOLTZ

◇ C'est une relation utilisée en chimie notamment.

RELATION DE GIBBS – HELMHOLTZ

$$U = -T^2 \left. \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) \right|_V$$

◇ La relation semble assez extraordinaire et elle est difficilement « intuitionable », c'est là la puissance de la thermodynamique, établir des relations inattendues entre grandeurs différentes.

◇ Pour le montrer commençons par remplacer  $-S$  par l'expression trouvée ci-dessus

$$F = U - T S \quad \rightsquigarrow \quad F = U + T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V$$

◇ Isolons  $U$  et factorisons par  $-T^2$

$$U = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \quad \rightsquigarrow \quad U = -T^2 \left( -\frac{F}{T^2} + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V \right)$$

◇ Et comme nous reconnaissons la dérivée de la définition, la démonstration est terminée

$$\left. \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F}{T} \right) \right|_V = -\frac{F}{T^2} + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V$$

### II.5.iv – idoinoton

◇ L'idoinoton qui suit n'est là que pour montrer l'intérêt de la relation  $P = -\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T$ .

★ **équation d'état d'un plasma**

- ◇ Pour un plasma (gaz totalement ionisé) de  $N$  électrons chargés  $-e$  et  $N$  ions chargés  $+e$ , la physique statistique permet d'aboutir à

$$F(T,V) = F(T_0,V_0) - 3 N k_B T \ln \frac{T}{T_0} - 2 N k_B T \ln \frac{V}{V_0} - \frac{1}{6 \pi} \left( \frac{N e^2}{\varepsilon_0} \right)^{3/2} \left( \sqrt{\frac{2}{k_B T V}} - \sqrt{\frac{2}{k_B T_0 V_0}} \right)$$

- ◇ Utilisons l'expression de la pression

$$\begin{aligned} P &= - \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_T \\ &= 0 + \frac{2 N k_B T}{V} + \frac{1}{6 \pi} \left( \frac{N e^2}{\varepsilon_0} \right)^{3/2} \times \sqrt{\frac{2}{k_B T}} \times \left( -\frac{1}{2} \times \frac{1}{V^{3/2}} \right) \\ &= \frac{2 N k_B T}{V} - \frac{1}{12 \pi} \left( \frac{N e^2}{\varepsilon_0} \right)^{3/2} \times \sqrt{\frac{2}{k_B T}} \times \frac{1}{V^{3/2}} \end{aligned}$$

- ◇ Cela donne

$$P V = 2 N k_B T - \frac{1}{12 \pi} \left( \frac{N e^2}{\varepsilon_0} \right)^{3/2} \times \sqrt{\frac{2}{k_B T}} \times \frac{1}{\sqrt{V}}$$

★ **interprétation**

- ◇ En remarquant que le nombre de particules vaut  $2 N$  et que  $2 N k_B = n R$  nous avons donc

$$P V = n R T - \frac{1}{12 \pi} \left( \frac{N e^2}{\varepsilon_0} \right)^{3/2} \times \sqrt{\frac{2}{k_B T}} \times \frac{1}{\sqrt{V}}$$

- ◇ Autrement dit

$$P V = \text{gaz parfait} - \text{influence électrostatique}$$

- ◇ Nous pouvons être sûrs qu'il s'agit d'une influence électrostatique grâce à la présence de la constante caractéristique du champ électrique,  $\varepsilon_0$ .
- ◇ Nous constatons que si  $T$  augmente, la partie « gaz parfait » devient prédominante face à la composante électrostatique.
- ◇ Ce résultat est tout à fait normal : à autre température, l'énergie cinétique devient très importante et les interactions n'ont que peu d'influence.
- ◇ Il en est de même pour un plasma très dilué tel que  $V \rightarrow \infty$ .

**II.6 – Évolution monotherme et monobare avec équilibre initial****II.6.i – vers une nouvelle fonction d'état : l'enthalpie libre**

- ◇ Prenons cette fois un système en évolution monotherme et monobare et en plus tel que  $T_{\text{init}} = T_0$  et  $P_{\text{init}} = P_0$ .
- ◇ Sans trop de surprise, nous pouvons introduire une nouvelle fonction d'état.

*L'enthalpie libre* est une fonction d'état extensive qui s'écrit

$$G = U - T S + P V \quad \text{ou} \quad G = F + P V \quad \text{ou} \quad G = H - T S$$

◇ Comme précédemment, l'état initial nous permet d'écrire, ici,

$$\Delta G = \Delta G^* \quad \rightsquigarrow \quad \Delta G \leq W_{\text{autre}}$$

⊛ Attention ! Là non plus cela ne signifie pas que  $G$  soit un potentiel thermodynamique.

### II.6.ii – un potentiel pour les transformations isothermes et isobares

◇ Pour nous assurer que  $dG \leq 0$ , il faut, pour une transformation infinitésimale sans échange de travail autre que les forces de pression,

$$T_{\text{init}} = T_{\text{final}} \quad \text{et} \quad P_{\text{init}} = P_{\text{final}}$$

◇ Ce qui impose

$$T_{\text{init}} = T_{\text{init}} + dT \quad \text{et} \quad P_{\text{init}} = P_{\text{init}} + dP \quad \rightsquigarrow \quad dT = 0 \quad \text{et} \quad dP = 0$$

L'enthalpie libre est le potentiel thermodynamique associé à une évolution isotherme, isobare et sans échange de travail autre que pneumatique.

### II.6.iii – faire parler l'enthalpie libre

#### ★ identité thermodynamique

La différentielle de l'enthalpie libre s'écrit

$$dG = -S dT + V dP$$

◇ Nous pouvons par exemple partir de l'expression de  $G$  avec  $H$

$$\begin{aligned} dG &= dH - d(T S) \\ &= T dS + V dP - T dS - S dT \\ &= -S dT + V dP \end{aligned}$$

◇ Cela nous montre que les variables naturelles de l'enthalpie libre sont la température et la pression.

◇ Or expérimentalement parlant la température et la pression sont les deux grandeurs les plus facilement mesurables sinon contrôlables car intensives.

◇ Cela fait de l'enthalpie libre une fonction très utile et utilisée en chimie.

◇ La différentielle de l'enthalpie libre s'écrit, par définition

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T dP$$

◇ Et par identification, nous arrivons à

$$S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P \quad \text{et} \quad V = \left. \frac{\partial G}{\partial P} \right|_T$$

## ★ relation de GIBBS – HELMHOLTZ

## RELATION DE GIBBS – HELMHOLTZ

$$H = -T^2 \times \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \Big|_P$$

◇ La démonstration suit le même principe que celle faite pour la relation en  $U$

$$\begin{aligned} H &= G + T S \\ &= G - T \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_P \\ &= -T^2 \left( -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T} \frac{\partial G}{\partial T} \Big|_P \right) \\ &= -T^2 \times \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G}{T} \right) \Big|_P \end{aligned}$$

## II.7 – Bilan

## II.7.i – système fermé soumis uniquement à des forces pressantes

◇ Résumons le tout

◇ Pour un système thermoélastique n'échangeant de l'énergie que par travail pneumatique, nous avons

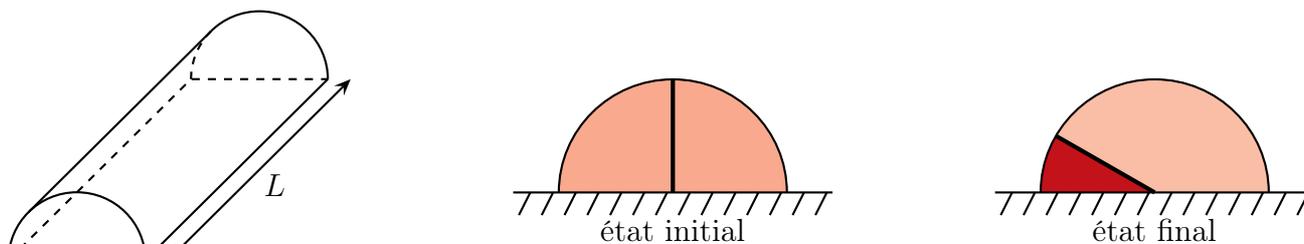
contraintes	potentiel associé
isolé	$-S$
mono $T$ , iso $V$	$F^*$
iso $T$ , iso $V$	$F$
mono $T$ , mono $P$	$G^*$
iso $T$ , iso $P$	$G$

## II.7.ii – exemple d'un système soumis à des forces autres que pressantes

◇ Dans ce cas là il faut reconstruire le potentiel thermodynamique au cas par cas.

## ★ situation

◇ Considérons un demi-cylindre séparé en deux compartiments par une paroi mobile mais étanche de masse  $m$  articulée à partir de l'axe du cylindre.



- ◇ Il y a la même quantité de gaz de chaque côté de la paroi.
- ◇ Nous allons supposer la transformation isotherme  $T$
- ◇ La question est maintenant : quelle est la position d'équilibre de la paroi ?
- ◇ Ici le poids agit car c'est lui qui fait *a priori* tomber la paroi d'un côté ou de l'autre.
- ◇ Nous ne sommes donc pas ici dans une situation où l'évolution est purement isotherme,  $F$  n'est donc pas le potentiel adéquat.

### ★ recherche du potentiel

- ◇ Considérons le système complet { gaz à droite + gaz à gauche + paroi }.
- ◇ Partons **du** critère d'évolution

$$\delta S_c \geq 0 \quad \rightsquigarrow \quad T \delta S_s \geq 0 \quad \rightsquigarrow \quad -T \delta S_c \leq 0$$

- ◇ Cela donne, pour l'instant comme d'habitude

$$T dS = T \delta S_e + T \delta S_c \quad \text{avec} \quad \delta S_e = \frac{\delta Q}{T} \quad \rightsquigarrow \quad \delta Q - T dS \leq 0$$

- ◇ C'est maintenant que les choses changent : comme la pesanteur joue un rôle, le premier principe s'écrit

$$dE = \delta Q + \delta W \quad \rightsquigarrow \quad dU + dE_{p,pes} = \delta Q + 0$$

- ◇ Et ainsi

$$dU + dE_{p,pes} - T dS \leq 0$$

- ◇ Posons  $\mathcal{F} \stackrel{\text{not}}{=} U + T S + E_{p,pes}$  et nous avons ainsi le potentiel thermodynamique associé à l'évolution car

$$d\mathcal{F} \leq 0$$

### ★ explicitation du potentiel

- ◇ Par extensivité immédiate nous avons

$$\mathcal{F} = F + E_{p,pes} \quad \rightsquigarrow \quad \mathcal{F} = F_{\text{gaz,gauche}} + F_{\text{gaz,droite}} + F_{\text{paroi}} + E_{p,pes,\text{gaz gauche}} + E_{p,pes,\text{gaz droite}} + E_{p,pes,\text{paroi}}$$

- ◇ Nous pouvons négliger, comme toujours, les énergies potentielles associées aux gaz.
- ◇ De plus, comme l'état thermodynamique de la paroi est entièrement décrit par la température (c'est une phase condensée) **et** que la température ne varie pas, nous pouvons tout de suite dire que

$$\Delta F_{\text{paroi}} = 0$$

- ◇ Finalement il reste

$$\Delta \mathcal{F} = \Delta F_{\text{gaz,gauche}} + \Delta F_{\text{gaz,droite}} + \Delta E_{p,pes,\text{paroi}}$$

### 🕒 variation d'énergie libre pour les gaz

- ◇ Considérons un gaz parfait en transformation isotherme.
- ◇ Nous avons alors

$$dF = -S dT - P dV \quad \rightsquigarrow \quad dF = -\frac{n R T}{V} dV$$

- ◇ Comme la transformation est isotherme, nous pouvons aisément sommer, ce qui donne

$$\Delta F_{\text{gaz}} = -n R T \ln \frac{V_{\text{final}}}{V_{\text{init}}}$$

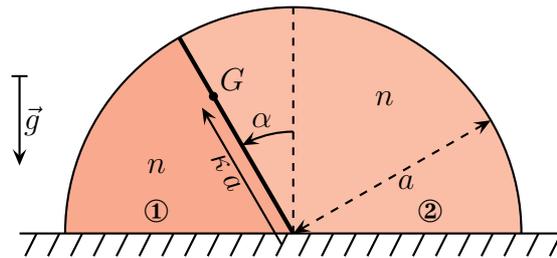
### 🕒 variation d'énergie potentielle pour la paroi

- ◇ D'après l'expression de l'énergie potentielle de pesanteur nous avons tout de suite

$$\Delta E_{\text{p,pes,paroi}} = m g (h_{\text{final}} - h_{\text{init}})$$

### 🕒 tout réécrire en fonction de l'angle d'inclinaison

- ◇ Commençons par un beau dessin.



- ◇ Remarquons tout d'abord que la paroi n'est pas forcément équilibrée.
- ◇ Nous avons immédiatement

$$h_{\text{final}} = \kappa a \cos \alpha \quad \text{et} \quad h_{\text{init}} = \kappa a \quad \rightsquigarrow \quad \Delta E_{\text{p}} = \kappa a (\cos \alpha - 1)$$

- ◇ Les volumes  $V_1$  et  $V_2$  correspondant aux gaz situés respectivement à gauche et à droite de la paroi se calculent facilement à partir de l'air de la portion de disque multipliée par la longueur du demi-cylindre.

- ◇ Comme la surface est proportionnelle à l'angle nous avons, pour une portion de disque d'angle  $\theta$

$$2\pi \longrightarrow \pi a^2 \quad \rightsquigarrow \quad \theta \longrightarrow \frac{a^2}{2} \theta$$

- ◇ Le volume  $V_1$  est limité par une portion de disque d'angle  $\frac{\pi}{2} - \alpha$  ce qui donne

$$V_1 = \frac{L a^2}{2} \left( \frac{\pi}{2} - \alpha \right) \quad \text{et} \quad V_0 = \frac{L \pi a^2}{4} \quad \rightsquigarrow \quad \frac{V_1}{V_0} = \frac{2}{\pi} \left( \frac{\pi}{2} - \alpha \right)$$

- ◇ De même pour le volume  $V_2$

$$V_1 = \frac{L a^2}{2} \left( \frac{\pi}{2} + \alpha \right) \quad \text{et} \quad V_0 = \frac{L \pi a^2}{4} \quad \rightsquigarrow \quad \frac{V_2}{V_0} = \frac{2}{\pi} \left( \frac{\pi}{2} + \alpha \right)$$

- ◇ Et donc la partie énergie libre de  $\mathcal{F}$  s'écrit

$$\Delta \mathcal{F} = -n R T \ln \frac{V_{\text{final,droite}}}{V_0} - n R T \ln \frac{V_{\text{final,gauche}}}{V_0} \rightsquigarrow \Delta \mathcal{F} = -n R T \ln \frac{V_{\text{final,droite}} V_{\text{final,gauche}}}{V_0^2}$$

◇ Avec les expressions des volumes  $V_1$  et  $V_2$  précédents cela conduit à

$$\Delta \mathcal{F} = -n R T \ln \left( \frac{2}{\pi} \left( \frac{\pi}{2} + \alpha \right) \times \frac{2}{\pi} \left( \frac{\pi}{2} - \alpha \right) \right) \rightsquigarrow \Delta \mathcal{F} = -n R T \ln \left( 1 - \frac{4\alpha^2}{\pi^2} \right)$$

◇ Et finalement

$$\Delta \mathcal{F} = \mathcal{F}(\alpha) - \mathcal{F}_0 \rightsquigarrow \mathcal{F}(\alpha) = \mathcal{F}_0 - n R T \ln \left( 1 - \frac{4\alpha^2}{\pi^2} \right) + \kappa a (\cos \alpha - 1)$$

### ★ condition d'équilibre

◇ Calculons  $\frac{d\mathcal{F}}{d\alpha}(\alpha)$

$$\frac{d\mathcal{F}}{d\alpha}(\alpha) = -n R T \times \frac{-\frac{8\alpha}{\pi^2}}{1 - \frac{4\alpha^2}{\pi^2}} - \kappa m g a \sin \alpha$$

◇ La condition d'équilibre s'écrit donc

$$\frac{d\mathcal{F}}{d\alpha}(\alpha) = 0 \rightsquigarrow n R T \times \frac{\frac{8\alpha}{\pi^2}}{1 - \frac{4\alpha^2}{\pi^2}} = \kappa m g a \sin \alpha$$

◇ Réécrivons cette condition sous la forme

$$\sin \alpha = \frac{8 n R}{\pi^2 \kappa m g a} \times T \times \frac{\alpha}{1 - \frac{4\alpha^2}{\pi^2}}$$

◇ Introduisons une température  $T_c$  de sorte que cette condition se réécrite

$$\sin \alpha \stackrel{\text{not}}{=} \frac{T}{T_c} \times \frac{\alpha}{1 - \frac{4\alpha^2}{\pi^2}} \quad \text{avec} \quad T_c = \frac{\pi^2 \kappa m g a}{8 n R}$$

### ★ représentation graphique

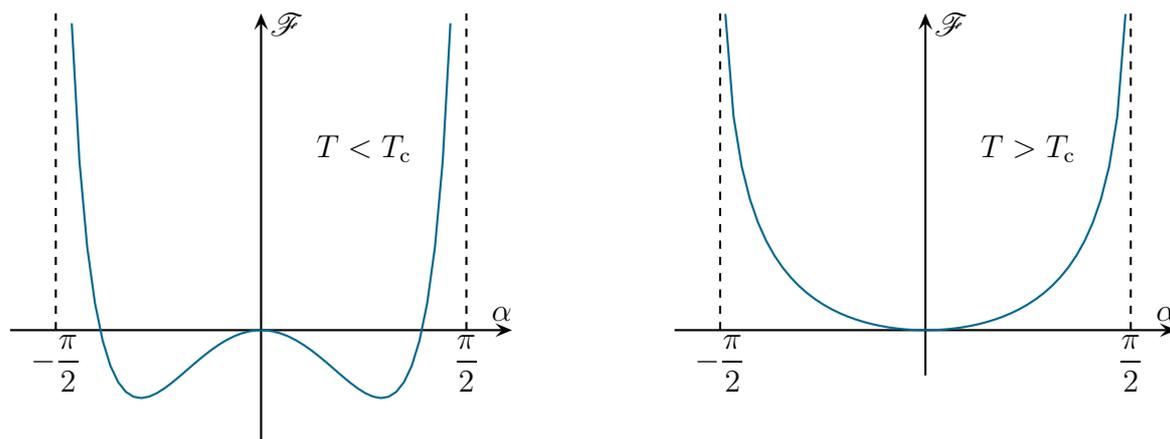
◇ La condition d'équilibre admet une solution évidente en  $\alpha = 0$ .

◇ Pour qu'il y ait une autre solution il faut

$$\underbrace{\sin \alpha}_{\leq 0} = \frac{T}{T_c} \times \underbrace{\frac{\alpha}{1 - \frac{4\alpha^2}{\pi^2}}}_{\geq \alpha} \rightsquigarrow T < T_c$$

◇ Ainsi si  $T > T_c$  il n'y a pas d'autres solutions que  $\alpha = 0$ .

◇ Qualitativement,  $\mathcal{F}$  ressemble aux courbes ci-dessous.



- ◇ Qualitativement, cela peut s'expliquer par le fait que lorsque la température est basse, les gaz se comportent comme des ressorts « mous » et sont donc incapable de soutenir la paroi en position verticale.
- ◇ En revanche, quand la température augmente, la pression exercée par les gaz augmente et la paroi peut ainsi rester verticale.
- ◇ L'expression même de la température critique montre que celle-ci est d'autant plus grande (*i.e.* qu'il est d'autant plus difficile de faire tenir la paroi verticale) que
  - la masse de la paroi est grande ;
  - l'effet de levier (*via*  $\kappa$ ) est grand ;
  - il y a peu de gaz.

#### ★ morale

- ◇ Cet exemple n'a évidemment pas d'intérêt pratique mais montre qu'il est possible de construire des potentiels *ad hoc* face à des situations non usuelles.
- ◇ De plus cet exemple a permis d'illustrer la notion de *bifurcation* des états d'équilibre, la bifurcation étant le fait que la nature même de l'état d'un système change suivant la valeur d'un paramètre.

## III – Le corps pur sous plusieurs phases

### III.1 – Système de composition variable

#### III.1.i – réécrire l'énergie interne

- ◇ Commençons par écrire « naïvement » la différentielle de l'énergie interne d'un système composé de plusieurs espèces chimiques différentes.
- ◇ Dans ces conditions, l'énergie interne va dépendre de  $S$  et  $V$  « comme d'habitude » mais aussi des quantités de matière  $n_i$  des différents constituants.
- ◇ Cela donne la fonction  $U(S, V, n_i)$  qui a de fait pour différentielle

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, n_i} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, n_i} dV + \sum_i \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, n_j \neq n_i} dn_i$$

- ◇ Cela nous donne

$$dU = T dS - P dV + \sum_i \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, n_j \neq n_i} dn_i$$

- ◇ Que nous noterons

$$dU = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

- ◇ Les  $\mu_i$  vont intervenir plus tard et vont être tellement utiles que nous pouvons d'ores et déjà leur donner leur noms.

Le *potentiel chimique*  $\mu_i$  d'un corps dans un système d'énergie interne  $U$  est la grandeur

$$\mu_i \triangleq \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, n_j \neq n_i}$$

- ◇ Avec un tel nom, inutile de préciser à qui sont surtout utiles les  $\mu_i$ .

#### III.1.ii – différentielles des autres fonctions d'état

- ◇ Avec l'expression de  $F$  nous avons

$$\begin{aligned} dF &= dU - T dS - S dT \\ &= T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i - T dS - S dT \\ &= -S dT - P dV + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned}$$

- ◇ De même pour l'enthalpie

$$\begin{aligned} dH &= dU + P dV + V dP \\ &= T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i + P dV + V dP \\ &= T dS + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned}$$

◇ En enfin avec l'enthalpie libre

$$\begin{aligned} dH &= dF + P dV + V dP \\ &= -S dT - P dV + \sum_i \mu_i dn_i + P dV + V dP \\ &= -S dT + V dP + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned}$$

◇ Par identification avec les différentielles nous avons

Le potentiel chimique  $\mu_i$  vaut

$$\mu_i = \left. \frac{\partial F}{\partial n_i} \right|_{T,V,n_j \neq n_i} \quad \text{et} \quad \mu_i = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{S,P,n_j \neq n_i} \quad \text{et} \quad \mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_j \neq n_i}$$

La *grandeur molaire partielle* d'une fonction d'état  $Z$  est la grandeur

$$Z_{m,i} = \left. \frac{\partial Z}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_j \neq n_i}$$

◇ Nous avons donc

Le potentiel chimique d'une espèce est l'enthalpie libre molaire partielle de cette espèce.

 Attention ! L'énergie interne molaire partielle  $U_{m,i}$  n'est **pas** le potentiel chimique

$$U = \sum_i n_i U_{m,i} \quad \text{avec} \quad U_{m,i} = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{T,P,n_j \neq n_i} \neq \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S,V,n_j \neq n_i} = \mu_i$$

### III.1.iii – expression des fonctions énergétiques

★ d'abord l'énergie libre

Pour un système composé de plusieurs espèces, nous avons

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

◇ La démonstration part d'un système  $\mathcal{S}$  quelconque pour lequel toutes les grandeurs extensives sont multipliées par  $\lambda$

$$\begin{array}{ccc} \mathcal{S} & \xrightarrow{\times \lambda} & \lambda \mathcal{S} \\ n_i & & \lambda n_i \\ V & & \lambda V \\ S & & \lambda S \\ T & & T \end{array}$$

◇ Comme  $G$  est extensif, nous avons donc

$$G(T, P, \lambda n_i) = \lambda \times G(T, P, n_i)$$

◇ Dérivons cette relation par rapport  $\lambda$

$$\frac{d}{d\lambda} (G(T, P, \lambda n_i)) = G(T, P, n_i)$$

◇ Puis, avec la dérivée de fonctions composées

$$\sum_i \frac{d(\lambda n_i)}{d\lambda} \times \frac{\partial G}{\partial(\lambda n_i)} \Big|_{T, P, n_j \neq n_i} = G(T, P, n_i)$$

◇ Ce qui donne

$$\sum_i n_i \times \frac{\partial G}{\partial(\lambda n_i)} \Big|_{T, P, n_j \neq n_i} = G(T, P, n_i)$$

◇ Et dans le cas particulier où  $\lambda = 1$

$$\sum_i n_i \times \frac{\partial G(T, P, n_i)}{\partial n_i} \Big|_{T, P, n_j \neq n_i} = G(T, P, n_i)$$

◇ Et nous reconnaissons l'expression du potentiel chimique  $\mu_i$  et nous arrivons donc à

$$\sum_i n_i \mu_i = G(T, P, n_i)$$

### ★ puis les autres

Dans le cas de système composé de plusieurs espèces chimiques, nous avons

$$H = T S + \sum_i \mu_i n_i$$

$$U = T S - P V + \sum_i \mu_i n_i$$

$$F = -P V + \sum_i \mu_i n_i$$

◇ Ces relations viennent directement de

$$\begin{aligned} H &= T S + G \\ U &= T S - P V + G \\ F &= -P V + G \end{aligned}$$

## III.2 – Une fonction bien utile : l'enthalpie libre

◇ Tout ce qui précède est identique en thermochimie. Désormais nous allons nous restreindre à une réaction « chimique » (disons plutôt « physico-chimique ») très particulière : le changement d'état d'un corps pur.

### III.2.i – enthalpie libre d'un système diphasé

#### ★ énoncé

Pour un système constitué d'un corps pur sous deux phases 1 et 2, la différentielle de l'énergie libre s'écrit

$$dG = -S dT + V dP + (\mu_1 - \mu_2) dn_{2 \rightarrow 1}$$

◇ Cela vient directement de la relation trouvée précédemment appliqué au cas de deux constituants

$$dG = -S dT + V dP + (\mu_1 - \mu_2) dn_{2 \rightarrow 1}$$

#### ★ vérification

◇ Nous allons redémontrer ce résultat à partir de l'expression de  $G$ .

◇ Par définition du potentiel chimique nous avons

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$$

◇ La conservation de la quantité de matière donne

$$n = n_1 + n_2 = C^{te} \quad \rightsquigarrow \quad G = \mu_1 n_1 + \mu_2 (n - n_1)$$

◇ En différenciant, cela donne

$$\begin{aligned} dG &= n_1 d\mu_1 + \mu_1 dn_1 + (n - n_1) d\mu_2 - \mu_2 dn_1 \\ &= n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 + (\mu_1 - \mu_2) dn_1 \end{aligned}$$

◇ Or  $dn_1$  est la variation de quantité de matière de 1 mais dans ce cas précis, cette matière ne peut *que* venir de la phase 2 ce qui implique

$$dn_1 = dn_{2 \rightarrow 1}$$

◇ De plus, pour les phases pures 1 et 2, n'oublions pas que  $\mu_i = G_{m,i}$  ce qui implique

$$d\mu_1 = dG_{m,1} = -S_{m,1} dT + V_{m,1} dP \quad \text{et} \quad d\mu_2 = dG_{m,2} = -S_{m,2} dT + V_{m,2} dP$$

◇ En regroupant

$$\begin{aligned} dG &= n_1 \left( -S_{m,1} dT + V_{m,1} dP \right) + n_2 \left( -S_{m,2} dT + V_{m,2} dP \right) + (\mu_1 - \mu_2) dn_{2 \rightarrow 1} \\ &= -(n_1 S_{m,1} + n_2 S_{2,m}) dT + (n_1 V_{m,1} + n_2 V_{2,m}) dP + (\mu_1 - \mu_2) dn_{2 \rightarrow 1} \end{aligned}$$

◇ Et par extensivité

$$n_1 S_{m,1} + n_2 S_{2,m} = S \quad \text{et} \quad n_1 V_{m,1} + n_2 V_{2,m} = V \quad \rightsquigarrow \quad dG = -S dT + V dP + (\mu_1 - \mu_2) dn_{2 \rightarrow 1}$$

#### ★ différence avec la chimie

◇ Avec les réactions chimiques, même avec un seul réactif et un seul produit, il n'est pas possible d'assurer à chaque fois la conservation de la quantité de matière.

◇ En chimie il n'y a donc pas *a priori*  $dn_{2 \rightarrow 1} = -dn_{1 \rightarrow 2}$

### III.2.ii – sens d'évolution à $T$ et $P$ fixés

Dans le cas d'un changement de phase d'un corps pur à  $T$  et  $P$  fixés, c'est la phase de plus bas potentiel chimique qui est la plus stable.

- ◇ Pour  $T$  et  $P$  fixés, *i.e.* pour une isotherme, nous savons que  $G$  est un potentiel chimique.
- ◇ Le critère d'évolution est alors

$$dG \leq 0$$

- ◇ Comme ici  $T$  et  $P$  sont fixés, nous avons  $dT = 0$  et  $dP = 0$  ce qui donne, comme condition d'évolution

$$(\mu_1 - \mu_2) dn_{2 \rightarrow 1} \leq 0$$

- ◇ Il y a désormais deux cas
  - si  $\mu_1 > \mu_2$  alors il faut  $dn_{2 \rightarrow 1} < 0$ , *i.e.* la phase 1 disparaît ;
  - si  $\mu_2 > \mu_1$  alors il faut  $dn_{2 \rightarrow 1} > 0$ , *i.e.* la phase 1 se forme.
- ◇ Ce qui est bien le résultat énoncé.

#### ★ différence en chimie

- ◇ La condition d'évolution en chimie est un petit plus complexe (mais tout aussi facile) puisque le critère doit faire intervenir plusieurs espèces et des coefficients stœchiométriques.
- ◇ La condition se résumera à calculer un quotient de réaction, une grandeur fonction de la quantité des espèces et de leurs coefficients stœchiométriques et de comparer numériquement la valeur obtenue avec une valeur particulière intrinsèque à la réaction et aux conditions de réaction.

### III.2.iii – coexistence de deux phases

Dans le cas d'un corps pur à  $T$  et  $P$  fixés, il y a coexistence de deux phases lorsque leurs potentiels chimiques sont égaux.

- ◇ De même que juste au-dessus, à  $T$  et  $P$  fixés, l'enthalpie libre constitue un potentiel et alors la coexistence, qui n'est autre que l'équilibre donne

$$dG = (\mu_1 - \mu_2) dn_{2 \rightarrow 1} = 0 \quad \rightsquigarrow \quad \mu_1 = \mu_2$$

#### ★ différence en chimie

- ◇ En chimie l'équilibre d'un système ne se traduit pas par la simple égalité de potentiels chimiques mais par l'égalité entre le quotient de réaction et une constante appelée constante d'équilibre.
- ◇ Ces constantes d'équilibre ont déjà été rencontrées en chimie des solutions avec tout ce qui est  $K_A$ ,  $K_e$ ...

### III.2.iv – idoinoton

#### ★ problème

- ◇ Imaginons le changement de phase suivant

$$C_{\text{graphite}} = C_{\text{diamant}}$$

- ◇ Il s'agit bien d'un changement de phase puisque ce sont là deux structures cristallines différentes donc présentant notamment des masses volumiques différentes.
- ◇ Voici quelques données à  $P_0 = 1,0$  bar et  $T_0 = 25$  °C

	$\mu$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$S_m$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )
graphite	0	5,735	2,22
diamant	2896,7	2,734	3,51

- ◇ La phase la plus stable est clairement le graphite.
- ◇ Expérimentalement nous savons que les diamants existent et que, en en offrant un (ou en s'en voyant offrir un) il y a peu de chance qu'il se transforme en mine de crayon quelques années plus tard.
- ◇ Cela ne peut s'expliquer que cinétiquement.
- ◇ Posons la question du meilleur moyen pour « fabriquer » un diamant, *i.e.* pour le rendre plus stable que le graphite : vaut-il mieux modifier la température ou la pression ? Et dans quel sens ?
- ☞ *Remarque.* Le diamant étant composé de carbone, il brûle « bien » : deux à trois heures dans une flamme et il n'y aura plus rien.

### ★ analyse

- ◇ Aucune difficulté ici : nous connaissons  $\mu(T_0, P_0)$  aussi bien pour le graphite que pour le diamant et nous allons quelles sont les conditions pour avoir  $\mu_{\text{diam}} < \mu_{\text{graph}}$ .
- ◇ Dans le premier cas nous chercherons les expressions des potentiels chimiques lorsque seule la température varie.
- ◇ Nous pourrions alors nous poser la question

$$\mu_{\text{diam}}(T, P_0) \stackrel{?}{<} \mu_{\text{graph}}(T, P_0)$$

- ◇ Pour le deuxième cas, nous nous concentrerons sur les variations de pression soit sur la condition

$$\mu_{\text{diam}}(T_0, P) \stackrel{?}{<} \mu_{\text{graph}}(T_0, P)$$

### ★ changer la température

#### 🕒 potentiel chimique du graphite

- ◇ Pour déterminer le potentiel chimique, partons de l'identité thermodynamique sans oublier que le potentiel chimique n'est autre que l'enthalpie libre molaire

$$d\mu_{\text{graph}} = dG_{\text{m,graph}} \quad \rightsquigarrow \quad d\mu_{\text{graph}} \stackrel{\text{iso}P}{=} -S_{\text{m,graph}} dT + \cancel{V_{\text{m,graph}} dP}$$

- ◇ Or, pour une phase condensée, nous savons que, en notant  $C_m$  la capacité thermique molaire supposée constante

$$dS_m = \frac{dU_m}{T} + 0 \quad \text{et} \quad dU_m = C_m dT \quad \rightsquigarrow \quad S_{\text{m,graph}}(T) = S_{\text{m,graph}}(T_0) + C_{\text{m,graph}} \ln \frac{T}{T_0}$$

- ◇ Nous avons donc

$$d\mu_{\text{graph}} = - \left( S_{\text{m,graph}}(T_0) + C_{\text{m,graph}} \ln \frac{T}{T_0} \right) dT$$

◇ En sommant

$$\int_{T_0}^T d\mu_{\text{graph}} = - \int_{T_0}^T \left( S_{\text{m,graph}}(T_0) + C_{\text{m,graph}} \ln \frac{T'}{T_0} \right) dT'$$

◇ Ce qui donne

$$\mu_{\text{graph}}(T, P_0) - \mu_{\text{graph}}(T_0, P_0) = - \left( S_{\text{m,graph}}(T_0) (T - T_0) + C_{\text{m,graph}} \left( T \ln \frac{T}{T_0} - T + T_0 \right) \right)$$

◇ Et ainsi

$$\mu_{\text{graph}}(T, P_0) = \mu_{\text{graph}}(T_0, P_0) - S_{\text{m,graph}}(T_0) (T - T_0) - C_{\text{m,graph}} \left( T \ln \frac{T}{T_0} - T + T_0 \right)$$

### 🔗 potentiel chimique du diamant

◇ Inutile de tout refaire, nous avons directement

$$\mu_{\text{diam}}(T, P_0) = \mu_{\text{diam}}(T_0, P_0) - S_{\text{m,diam}}(T_0) (T - T_0) - C_{\text{m,diam}} \left( T \ln \frac{T}{T_0} - T + T_0 \right)$$

### 🔗 traduction de la condition et réponse

◇ Écrivons les deux potentiels chimiques l'un en dessous de l'autre

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_{\text{graph}}(T, P_0) = \mu_{\text{graph}}(T_0, P_0) - S_{\text{m,graph}}(T_0) (T - T_0) - C_{\text{m,graph}} \left( T \ln \frac{T}{T_0} - T + T_0 \right) \\ \mu_{\text{diam}}(T, P_0) = \mu_{\text{diam}}(T_0, P_0) - S_{\text{m,diam}}(T_0) (T - T_0) - C_{\text{m,diam}} \left( T \ln \frac{T}{T_0} - T + T_0 \right) \end{array} \right.$$

◇ En faisant l'approximation de capacités thermiques identiques,  $C_{\text{m,diam}} \simeq C_{\text{m,graph}}$  les deux termes en bleu sont égaux ce qui fait que la condition recherchée s'écrit

$$\mu_{\text{diam}}(T, P_0) < \mu_{\text{graph}}(T, P_0) \quad \rightsquigarrow \quad \mu_{\text{diam}}(T_0, P_0) - S_{\text{m,diam}}(T_0) (T - T_0) < \mu_{\text{graph}}(T_0, P_0) - S_{\text{m,graph}}(T_0) (T - T_0)$$

◇ Et en isolant la température

$$T < T_0 + \frac{\mu_{\text{diam}}(T_0, P_0) - \mu_{\text{graph}}(T_0, P_0)}{S_{\text{m,diam}}(T_0) - S_{\text{m,graph}}(T_0)}$$

◇ Numériquement cela donne la condition

$$T < -6,7.10^2 \text{ K}$$

◇ La conclusion est simple : il n'est pas possible de changer le graphite en diamant en baissant la température.

★ **changer la pression**

🌀 **potentiels chimiques**

◇ Pour déterminer le potentiel chimique, partons encore une fois de l'identité thermodynamique associée l'enthalpie libre molaire

$$d\mu_{\text{graph}} = dG_{\text{m,graph}} \quad \rightsquigarrow \quad d\mu_{\text{graph}} \stackrel{\text{iso}T}{=} -S_{\text{m}} dT + V_{\text{m}} dP$$

◇ Comme nous considérons les solides indilatables, nous pouvons les supposer aussi incompressibles ce qui signifie

$$V_{\text{m}} = C^{\text{te}}$$

◇ Et comme  $V_{\text{m}} = \frac{M}{\rho}$  la différentielle du potentiel chimique se réécrit

$$d\mu_{\text{graph}} = \frac{M}{\rho_{\text{graph}}} dP \quad \rightsquigarrow \quad \mu_{\text{graph}}(T_0, P) - \mu_{\text{graph}}(T_0, P_0) = \frac{M}{\rho_{\text{graph}}} (P - P_0)$$

◇ Et ainsi

$$\mu_{\text{graph}}(T_0, P) = \mu_{\text{graph}}(T_0, P_0) + \frac{M}{\rho_{\text{graph}}} (P - P_0)$$

◇ Et par analogie

$$\mu_{\text{diam}}(T_0, P) = \mu_{\text{diam}}(T_0, P_0) + \frac{M}{\rho_{\text{diam}}} (P - P_0)$$

🌀 **condition et conclusion**

◇ La condition  $\mu_{\text{diam}}(T_0, P) < \mu_{\text{graph}}(T_0, P)$  conduit à

$$\mu_{\text{diam}}(T_0, P_0) + \frac{M}{\rho_{\text{diam}}} (P - P_0) < \mu_{\text{graph}}(T_0, P_0) + \frac{M}{\rho_{\text{graph}}} (P - P_0)$$

◇ Puis, en isolant  $P$

$$P > P_0 + \frac{1}{M} \times \frac{\mu_{\text{diam}}(T_0, P_0) - \mu_{\text{graph}}(T_0, P_0)}{\frac{1}{\rho_{\text{graph}}} - \frac{1}{\rho_{\text{diam}}}}$$

◇ Numériquement

$$P > 15.10^6 \text{ bar}$$

◇ Il s'agit là d'une pression considérable mais pas inaccessible dans les profondeurs de la Terre.

★ **réinterprétation**

◇ Nous pouvons prévoir de manière qualitative le sens dans lequel il fallait modifier  $T$  ou  $P$  pour *espérer* voir le changement spontané graphite  $\rightarrow$  diamant.

◇ Reprenons le tableau de valeurs.

	$\mu$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$S_{\text{m}}$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> )	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )
graphite	0	5,735	2,22
diamant	2896,7	2,734	3,51

- ◇ L'augmentation de la température favorise celui qui a la plus grande entropie molaire (puisque  $dG_m = -S_m dT$ ) donc ici augmenter la température favorise le graphite.
- ◇ Conclusion : il faut diminuer la température pour chercher la stabilité du diamant.
- ◇ L'augmentation de la pression favorise les faibles volumes massiques (puisque  $dG_m = V_m dP$ ) donc les fortes masses volumiques.
- ◇ C'est bien le cas ici avec le diamant.

### ★ critique

- ◇ Bien sûr il y a de nombreuses hypothèses qui font qu'il n'est pas possible d'accorder une confiance aveugle dans les *valeurs* des résultats obtenus.
- ◇ Les principales approximations sont le fait que les capacités thermiques ne dépendent pas de la température et, surtout, qu'elles sont égales pour le diamant et le graphique, ce qui est faux puisque  $c_{\text{graph}} \sim 720 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$  et  $c_{\text{diam}} \sim 500 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ .
- ◇ Malgré tout le raisonnement est juste et hormis des calculs plus lourds, la conclusion aurait été qualitativement identique.

## III.3 – Formule de CLAPEYRON

### III.3.i – elle donne l'enthalpie de changement de phase

#### ★ énoncé

RELATION DE CLAPEYRON

Au niveau d'une courbe de coexistence de deux phases 1 et 2, l'enthalpie de changement de phase (ou chaleur latente) s'écrit

$$L_{m,1 \rightarrow 2} = T_0 (V_{m,2} - V_{m,1}) \times \frac{dP_{\text{co}}}{dT}(T_0) \quad \text{où :}$$

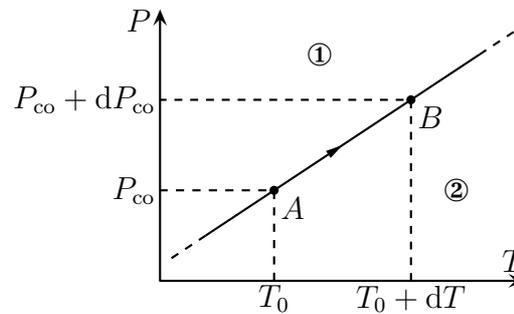
- $T_0$  est la température considérée pour le changement de phase ;
- $P_{\text{co}}(T)$  est la courbe de coexistence des phases 1 et 2.

- ◇ Bien sûr cette relation existe aussi en version massique. Nous avons alors

$$\ell_{1 \rightarrow 2} = T_0 (\mathcal{V}_2 - \mathcal{V}_1) \times \frac{dP_{\text{co}}}{dT}(T_0)$$

#### ★ démonstration

- ◇ Considérons la transformation suivante entre deux états de coexistence.



◇ La coexistence des deux phases en  $A$  implique

$$\mu_1(A) = \mu_2(A) \quad \rightsquigarrow \quad G_{m,1}(T_0, P_{co}) = G_{m,2}(T_0, P_{co})$$

◇ De même en  $B$

$$\mu_1(B) = \mu_2(B) \quad \rightsquigarrow \quad G_{m,1}(T_0 + dT, P_{co} + dP_{co}) = G_{m,2}(T_0 + dT, P_{co} + dP_{co})$$

◇ Dans ces conditions, les *variations* d'enthalpie massique sont les mêmes

$$\begin{cases} dG_{m,1} = G_{m,1}(T_0 + dT, P_{co} + dP_{co}) - G_{m,1}(T_0, P_{co}) \\ dG_{m,2} = G_{m,2}(T_0 + dT, P_{co} + dP_{co}) - G_{m,2}(T_0, P_{co}) \end{cases} \rightsquigarrow dG_{m,1} = dG_{m,2}$$

◇ Cette dernière relation donne, avec les identités thermodynamiques et sans oublier qu'ici  $dP = dP_{co}$

$$-S_{m,1} dT + V_{m,1} dP_{co} = -S_{m,2} dT + V_{m,2} dP_{co}$$

◇ Ce qui conduit à

$$S_{m,2} - S_{m,1} = (V_{m,2} - V_{m,1}) \frac{dP_{co}}{dT}$$

◇ Et comme nous savons que

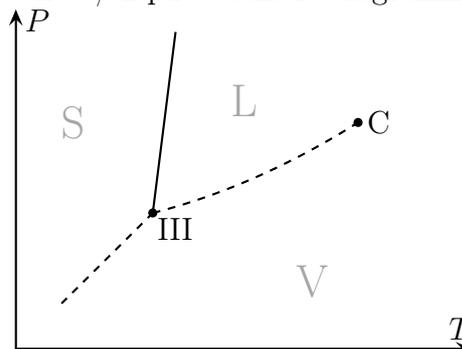
$$S_{m,2} - S_{m,1} = \frac{L_{m,1 \rightarrow 2}}{T_0}$$

◇ Nous arrivons bien au résultat attendu.

### III.3.ii – conséquences

#### ★ pente solide / liquide

La courbe de coexistence solide / liquide dans le diagramme  $(P, T)$  est quasi-verticale.



◇ En effet, d'après la relation de CLAPEYRON

$$L_{m,\text{sol}\rightarrow\text{liq}} = T \times (V_{\text{liq}} - V_{\text{sol}}) \times \frac{dP_{\text{co}}}{dT}$$

◇ Comme le volume molaire d'un corps pur change peu lors de la fusion bien que cela demande une énergie notable, cela implique que la dérivée  $\frac{dP_{\text{co}}}{dT}$  doit être grande, *i.e.* que la courbe doit être verticale.

### ★ cas de l'eau

◇ L'expérience courante montre que les glaçons flottent sur l'eau liquide.

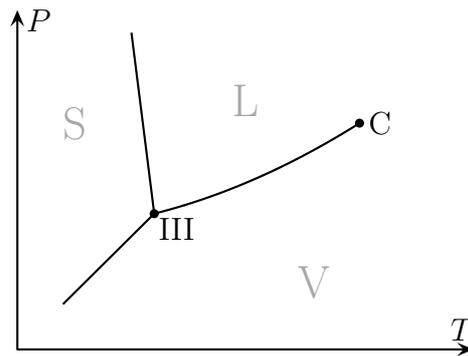
◇ Cela implique

$$\rho_{\text{eau,sol}} < \rho_{\text{eau,liq}} \rightsquigarrow V_{m,\text{eau,sol}} > V_{m,\text{eau,liq}} \rightsquigarrow V_{m,\text{eau,liq}} - V_{m,\text{eau,sol}} < 0$$

◇ Et puisque, de toute façon, il faut fournir de l'énergie pour passer de l'état solide à l'état liquide, nous avons

$$L_{m,\text{sol}\rightarrow\text{liq}} = T \times (V_{\text{liq}} - V_{\text{sol}}) \times \frac{dP_{\text{co}}}{dT} > 0 \rightsquigarrow \frac{dP_{\text{co}}}{dT} < 0$$

◇ C'est la raison pour laquelle le diagramme  $(P,T)$  de l'eau présente cette particularité.



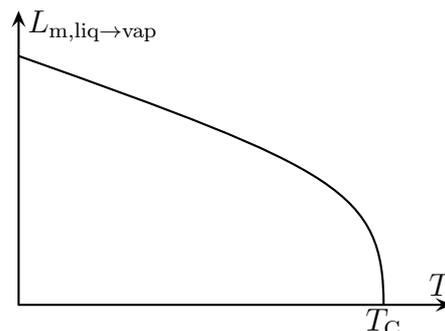
### ★ changement d'état liquide / vapeur

◇ Plus les conditions physiques se rapprochent du point critique, plus l'état liquide se rapproche de l'état vapeur et en particulier les volume molaires tendent vers la même valeur.

◇ Or l'enthalpie de changement de phase s'écrit, d'après la relation de CLAPEYRON

$$L_{m,\text{liq}\rightarrow\text{vap}} = T \times (V_{\text{vap}} - V_{\text{liq}}) \times \frac{dP_{\text{co}}}{dT}$$

◇ Cela implique donc que l'enthalpie de changement de phase tend vers 0.



# Thermodynamique phénoménologique

## Au niveau du cours

### ★ Programme concerné

◇ Programme de 1<sup>re</sup> année :

- III.C.1. Du gaz parfait monoatomique aux fluides réels et aux phases condensées.
- III.C.3. Premier principe. Bilans d'énergie.
- III.C.4. Deuxième principe. Bilans d'entropie.
- III.C.5. Machines thermiques.
- III.C.6. Étude descriptive du corps pur diphasé en équilibre.

◇ Programme de 2<sup>e</sup> année :

- I.F. Thermodynamique.

### ★ Les définitions

◇ Sont à savoir :

- gaz parfait, monoatomique, diatomique ;
- pression cinétique / thermodynamique / mécanique, température absolue / cinétique / thermodynamique ;
- densité particulaire volumique, vitesse quadratique moyenne ;
- gaz réel, gaz de VAN DER WAALS ;
- énergie cinétique barycentrique, énergie potentielle interne ;
- énergie interne, enthalpie, entropie ;
- microétat, macroétat ;
- grandeur intensive, extensive ;
- transformation, système, extérieur, univers, thermostat ;
- réversibilité, réversible, renversable ;
- transformation monobare, monotherme, isotherme, isobare, isochore, isentropique, isenthalpique, adiabatique, polytropique ;
- transfert thermique par conduction / rayonnement / convection, travail ;
- principe de conservation, d'évolution ;
- capacité thermique à volume constant / à pression constante ;
- coefficient thermoélastique ;
- coefficient de compressibilité isotherme / isentropique, coefficient de dilatation isobare ;
- phase condensée / fluide ;
- piston, cylindre, calorimètre, paroi calorifugée, soupape, enceinte, valve ;
- fluide thermoélastique, fonction d'état ;
- identité thermodynamique, différentielle d'une fonction de plusieurs variables ;
- régime stationnaire, écoulement lent ;
- machine thermique, moteur ditherme, réfrigérateur, pompe à chaleur ;
- rendement, efficacité ;
- potentiel thermodynamique, critère d'évolution / d'équilibre ;
- néguentropie, énergie libre, enthalpie libre.

### ★ Les grandeurs

- ◇ Connaître les unités de :
  - énergie interne (J), énergie libre (J), enthalpie (J), enthalpie libre (J);
  - entropie ( $\text{J.K}^{-1}$ );
  - capacité thermique ( $\text{J.K}^{-1}$ ), capacité thermique massique ( $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ ), capacité thermique molaire ( $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ );
  - constante des gaz parfaits ( $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ), constante de Boltzmann ( $\text{J.K}^{-1}$ ), nombre d'Avogadro ( $\text{mol}^{-1}$ ).
- ◇ Connaître les petites relations suivantes ainsi que leur interprétation :
  - $[PV] = (\text{J})$ ;
  - $[TS] = (\text{J})$ .
- ◇ Connaître les valeurs de :
  - les capacités thermique à pression et volume constant des gaz parfaits mono et diatomiques;
  - capacité thermique de l'eau liquide, de l'eau solide;
  - enthalpie de changement de phase de l'eau à  $P = 1,0$  bar;
  - masses volumiques usuelles (métal, pierre, ...).

### ★ Les lois

- ◇ Sont à connaître :
  - l'expression de la pression cinétique, de la température cinétique;
  - équation d'état des gaz parfait;
  - énergie interne d'un gaz parfait monoatomique, d'un gaz parfait diatomique aux températures usuelles;
  - premier et second principe;
  - travail élémentaire fourni par une force quelconque;
  - $\delta W = -P_{\text{ext}}dV$  **avec les conditions d'utilisation**;
  - réécriture du premier principe pour une **monobare**;
  - les identités thermodynamique  $dS$ ,  $dU$ ,  $dH$ ,  $dG$ ,  $dF$  et leurs versions massiques et molaires;
  - les deux lois de JOULE, la loi de MAYER pour les gaz parfaits, loi de LAPLACE;
  - rendement maximal d'un moteur, efficacité maximale d'un réfrigérateur / d'une pompe à chaleur, inégalité de CLAUSIUS;
  - travail maximal fourni par un système soumis uniquement à des forces pressantes en évolution monotherme (plus, éventuellement, monobare);
  - travail maximal fourni par un système soumis uniquement à des forces pressantes en évolution isotherme (plus, éventuellement, isobare);
  - relation de GIBBS – HELMHOLTZ avec l'enthalpie libre (pour la chimie);
  - connaître le critère d'équilibre / d'évolution à  $(T,P)$  d'un corps pur diphasé en terme de potentiel chimique;
  - formule de CLAPEYRON donnant l'enthalpie de changement d'état.

### ★ la phénoménologie

- ◇ Savoir :
  - décrire les hypothèses de nature physique et de nature statistique du gaz parfait;
  - interpréter l'équation d'état d'un gaz de VAN DER WAALS;
  - représenter des transformations dans le diagramme de WATT;
  - interpréter les identités thermodynamiques en terme de différentielles de fonctions;
  - trouver le potentiel thermodynamique associé à un système soumis à des forces autre que celles de pression;

→ dans quel sens va se faire un changement d'état d'un corps pur.

## Au niveau de l'analyse

### ★ Analyse physique

- ◇ Savoir décrire un système thermodynamique ; Savoir repérer les caractéristiques d'une transformation (monotherme, isobare, avec ou sans travail échangé... ) ; Savoir résumer l'analyse avec le rectangle des transformations.

## Au niveau des savoir-faire

### ★ petits gestes

- ◇ Savoir :
- savoir écrire la différentielle d'une fonction d'état quelconque ;
  - savoir faire un bilan d'une fonction d'état quelconque ( $U, H, S, F, G$ ) pour un gaz parfait.

### ★ exercices classiques

- ◇ Savoir refaire :
- savoir montrer  $\Delta U$  lors d'une détente de JOULE – GAY-LUSSAC ;
  - savoir montrer  $\Delta h = 0$  lors d'une détente de JOULE – THOMSON ;
  - savoir calculer un  $G_m(T, P)$  à partir de  $G_m(T_0, P_0)$ ,  $S_m(T_0, P_0)$  et  $\rho(T_0, P_0)$ .