

Thermodynamique  
PH 403

Notes de cours

Prof. : B. Diu

prise de notes et rédaction : J. Quéva

Année 2 003/2 004

## Bibliographie :

- “Thermodynamics and an introduction to thermostatistics”, H.B. Callen, Wiley (1985), **536.7 CAL**<sup>1</sup>.
- “Heat and thermodynamics”, M.W. Zemansky, Mc Graw-Hill (1968), **536.7 CAL**.
- “Thermodynamics and statistical mechanics”, A. Sommerfeld, Academic Press (1964), **536.7 SOM**.
- “Physique statistique”, L.D. Landau & E.M. Lifshitz, Mir Moscou, **530.13 LAN**.
- “Fundamentals of statistical and thermal physics”, F. Reif, Mc Graw-Hill (1965), **536.758 REI**.

---

1. Les références en **gras** sont celles des livres dans la bibliothèque Physique enseignement.

# Chapitre 1

## Le Postulat

### 1.1 Systèmes thermodynamiques

#### 1.1.1 Caractérisation Physique

Dans le cadre de ce cours nous parlerons uniquement des systèmes macroscopiques, c'est-à-dire tels que  $N \approx N_a = 6,022 \times 10^{23}$ . Avec  $N_a$  le nombre d'Avogadro.  $N_a$  particules d'une même espèce représente une mole. Comme nous l'avons vu au premier semestre pour de tels systèmes les fluctuations, relatives, sont de l'ordre de  $1/\sqrt{N}$ , ce qui est négligeable.

#### 1.1.2 Notion d'équilibre

Un système retourne à l'équilibre comme  $e^{-t/\tau}$ , avec  $\tau$  le temps de relaxation. Ce temps varie énormément d'un problème à l'autre, il peut être de l'ordre de quelques picosecondes dans un conducteur à plusieurs milliers d'années dans le cas d'un verre.

Équilibre, système dont les caractéristiques sont indépendantes du temps et indépendantes de l'environnement.

### 1.1.3 Energie et énergie interne

En toute généralité pour un système de  $N$  particules on peut écrire l'énergie :

$$E = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m_{\alpha} v_{\alpha}^2 + E_{\text{pot}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

On cherche et on suppose qu'il existe un référentiel  $\mathcal{R}_0$  dans lequel tout (et partie du tout) le système est au repos. L'énergie dans ce référentiel est l'énergie interne du système.

### 1.1.4 Systèmes à couplage faible

Quand on prend un système composé de deux sous-systèmes,  $\mathcal{S} \hat{=} \mathcal{S}_1 \cup \mathcal{S}_2$ , si les systèmes sont indépendants on a la relation suivante sur l'énergie :  $E = E_1 + E_2$ . Si les systèmes sont au contact et que l'égalité sur l'énergie est conservée le système est dit en couplage faible.

$$E = E_1 + E_2 + \underbrace{E_{12}}_{\approx 0}$$

Le fait que le couplage soit faible vient du peu de particules qui participent au couplage et non de l'intensité de la force.

## 1.2 Le postulat fondamental

### 1.2.1 Le système isolé et les variables d'état primitives

Grandeurs pouvant être échangée avec l'extérieur mais conservées au cours du temps.

**Exemple :**

1. Energie interne  $U$ .
2. Volume  $V$ .
3. le nombre de molécules  $n$ , ...

Variables: elles sont constantes mais on peut les choisir pour notre système.

d'état: car toutes les propriétés macroscopiques peuvent être déduites de ces variables.

primitives: car c'est à partir de ces variables que l'on va exprimer le postulat fondamental.

**Remarque** : ces variables sont définies même si le système n'est pas à l'équilibre.

### 1.2.2 Enoncé du postulat : l'entropie et ses propriétés cardinales

On suppose qu'il existe une fonction  $S = S(U, V, n, \dots)$  que l'on appelle entropie :

- i.* Si  $S$  est connue, toutes les propriétés macroscopiques du système sont connues. (relation fondamentale)
- ii.* Dans un système isolé si on relâche une contrainte le système évolue vers un nouvel état d'équilibre en maximisant son entropie.
- iii.* L'entropie satisfait à :

$$S \geq 0 \quad ; \quad \frac{\partial S}{\partial U} > 0$$

et, si  $U = U_{\min}$  alors  $S = 0$  et  $\frac{\partial S}{\partial U} = +\infty$ .

- iv.* Couplage faible :  $S = S_1 + S_2$ .

CHAPITRE 1. *Le Postulat*

# Chapitre 2

## Le postulat expliqué

### 2.1 Grandeurs conjuguées des variables d'états primitives

#### 2.1.1 Définitions

##### Température, pression, potentiel chimique

On définit les variables conjuguées tel que suit :

$$\frac{1}{T} \hat{=} \frac{\partial S}{\partial U} ; \quad \frac{P}{T} \hat{=} \frac{\partial S}{\partial V} ; \quad \frac{\mu}{T} \hat{=} - \frac{\partial S}{\partial n}$$

La température se mesure en kelvin et est strictement positive.

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

Les grandeurs conjuguées sont des fonctions des variables primitives,  $T = T(U, V, x, n)$ , ... La température est strictement positive, il en est de même pour la pression. Le potentiel chimique est lui tantôt positif, tantôt négatif. Si on a plusieurs espèces chimiques, inertes, alors :

$$\frac{\mu_i}{T} \hat{=} \left. \frac{\partial S}{\partial n_i} \right|_{U, V, x, n_j (i \neq j)}$$

### Grandeur conjuguée d'une variable quelconque

$$\frac{X}{T} \hat{=} \left. \frac{\partial S}{\partial x} \right|_{U,V,n}$$

## 2.1.2 Différentielle de la relation fondamentale

### Différentielle de l'entropie

$$dS = \frac{\partial S}{\partial U} dU + \frac{\partial S}{\partial V} dV + \frac{\partial S}{\partial x} dx + \frac{\partial S}{\partial n} dn$$

Et en remplaçant par les définitions des différentes dérivées partielles :

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV + \frac{X}{T} dx - \frac{\mu}{T} dn$$

### Relations de Maxwell

Pour commencer faisons une petite remarque :

- pour une fonction,  $f$ , d'une variable, pour la forme différentielle  $f(x)dx$ , il existe une fonction,  $F$ , telle que  $dF = f(x)dx$ .
- pour une forme différentielle à plusieurs variables, e.g. :  $f(x,y)dx + g(x,y)dy$ , il n'existe pas forcément de fonction dont la différentielle soit cette forme différentielle. Pour qu'il existe une telle fonction il faut que les coefficients de la forme vérifient, e.g.,

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial g}{\partial x}$$

ainsi il existe une fonction  $F$  telle que  $dF = f dx + g dy$ .

Dans notre cas la fonction qui doit exister est  $S$  l'entropie ce qui contraint les coefficients de la forme différentielle. Nous donnons les relations de Maxwell :

$$\left. \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{1}{T} \right) \right|_{U,x,n} = \left. \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{P}{T} \right) \right|_{V,x,n}$$

$$\left. \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{1}{T} \right) \right|_{U,V,x} = \left. \frac{\partial}{\partial U} \left( \frac{-\mu}{T} \right) \right|_{V,x,n}$$



⋮

### 2.1.3 Relation fondamentale dans la représentation d'énergie

$S$  est une fonction croissante bijective de  $U$ . Donc elle est inversible, ainsi :

$$U = U(S, V, x, n)$$

Ce qui nous donne la forme différentielle

$$dU = TdS - PdV - Xdx + \mu dn$$

C'est aussi une forme différentielle et la fonction  $U$  se doit d'exister, il y donc des relations de Maxwell, e.g. :

$$\left. \frac{\partial}{\partial V} (T) \right|_{S, x, n} = \left. \frac{\partial}{\partial S} (-P) \right|_{V, x, n}$$

⋮

Ainsi dans cette représentation  $T = T(S, V, x, n)$ .  $S$  n'étant plus la fonction fondamentale.

### 2.1.4 Thermostats et réservoirs

Un thermostat est identique à un réservoir d'énergie. Il peut fournir ou recevoir de l'énergie au système avec lequel il est en présence, en gardant sa température invariante.

Réservoir de volume, c'est un réservoir dont la pression est invariable (et qui échange du volume).

Réservoir de matière,  $\mu$  est invariable.

## 2.2 Variables d'état - Grandeurs thermodynamiques

### 2.2.1 Choix des variables d'état

Par commodité on aimerait travailler avec le système,  $T, V, x, n$ . Comme  $T = T(U, V, x, n)$  est une fonction croissante, bijective, de l'énergie  $U$  on peut inverser la relation et avoir  $U = U(T, V, x, n)$ . Mais ce n'est pas suffisant, car on ne peut

pas déterminer l'entropie totalement (qu'il faut toujours être capable de déterminer étant la fonction fondamentale). En effet, le seul terme de la forme différentielle faisant intervenir  $S$  est :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,x,n} = \frac{1}{T(U,V,x,n)}$$

En supposant qu'il y ait  $\phi$  une primitive de cette expression, l'entropie s'écrit donc :

$$S = \phi(U,V,x,n) + \psi(V,x,n)$$

$\psi(V,x,n)$  ne pourra jamais être trouvé, donc on ne pourrait pas déterminer totalement le système (ce que  $S$  nous permet de faire).

### 2.2.2 Equations d'état

C'est une relation entre les grandeurs qui caractérisent le système.

**Exemple :** pour un fluide pur :  $pV = nRT$ , la relation de van der Waals :  
 $\left(p + a\frac{n^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$

### 2.2.3 Extensivité ou intensivité des grandeurs Thermodynamiques

En se plaçant dans le cadre du couplage faible on prend deux systèmes strictement identiques. En mettant ces deux systèmes en contact nous avons que : le volume est doublé, le nombre de particules et l'énergie (couplage faible) de même. De telles variables, qui varient comme le facteur d'échelle, sont dites extensives. Les grandeurs qui sont inchangées sont intensives, e.g. :  $T, p, X, \mu$ .

## 2.3 Entropie maximale et équilibre thermodynamique

### 2.3.1 Principe de la méthode

#### Paramètres extérieurs et variables internes

On a un système avec les variables d'état  $U, x, y$ . Le système est à l'équilibre thermodynamique. On relâche la contrainte sur  $y$ .  $U$  et  $x$  sont appelés les paramètres extérieurs,  $y$  est la variable interne.

### 2.3. Entropie maximale et équilibre thermodynamique

Les paramètres extérieurs sont fixés par l'expérimentateur. On peut formuler la remarque que les variables internes ont toutes les caractéristiques des paramètres extérieurs, e.g. :  $y$  était un paramètre extérieur puis devient une variable interne une fois la contrainte relâchée.

**Exemple :** on relie deux plaques d'un condensateur,  $q$  est un paramètre extérieur et devient une variable interne une fois la liaison effectuée.

#### Recherche de l'équilibre

Le système évolue de telle sorte qu'il maximise son entropie :

$$\bar{S}(U, x ; y)$$

c'est à dire que l'on fait comme si  $y$  était un paramètre extérieur.

On cherche la *condition d'équilibre* qui rend l'entropie stationnaire :  $\left. \frac{\partial \bar{S}}{\partial y} \right|_{U, x} = 0$ , qui nous donne la valeur d'équilibre  $y_e$ . Il nous faut maintenant regarder la *condition de stabilité*, car on cherche uniquement un maximum et pas un simple extrema :

$$\left. \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial y^2} \right|_{U, x} < 0 \text{ en } y_e$$

On peut faire un petit apparté afin d'utiliser la grandeur conjuguée de  $y$ . De fait la condition d'équilibre s'écrit tout simplement :

$$\frac{Y}{T} \hat{=} \left. \frac{\partial \bar{S}}{\partial y} \right|_{U, x} = 0 \Leftrightarrow Y = 0 \text{ en } y_e$$

En prenant l'expression de la dérivé partielle seconde de  $\bar{S}$  par rapport à  $y$  on a :

$$\left. \frac{\partial \bar{S}}{\partial y} \right|_{U, x} \hat{=} \frac{Y}{T} ; \left. \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial y^2} \right|_{U, x} = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial Y}{\partial y} \right|_{U, x} - \frac{Y}{T^2} \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{U, x}$$

Comme on évalue cette équation en  $y_e$  qui rend l'entropie stationnaire le terme  $Y$  s'annule comme nous venons de le voir, la température étant définie positive la condition de stabilité s'écrit :

$$\left. \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial y^2} \right|_{U, x} < 0 \Leftrightarrow \left. \frac{\partial Y}{\partial y} \right|_{U, x} < 0 \text{ en } y_e$$

## 2.4 Equilibre entre deux systèmes

### 2.4.1 Contact purement thermique

#### Mise en contact thermique

On prend un système union de deux sous-systèmes,  $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 \cup \mathcal{S}_2$ , déterminés par :

$$\begin{cases} U_1, V_1, x_1, n_1 \\ U_2, V_2, x_2, n_2 \end{cases}$$

Dans un premier temps on suppose que les deux sous-systèmes sont séparés par une paroi adiabatique (pas d'échange de chaleur). On rend la paroi diatherme. Les deux sous-systèmes n'échangent que de la chaleur, le contact est purement thermique.  $U_1$  et  $U_2$  deviennent des variables internes, mais comme le système  $\mathcal{S}$  est isolé  $U_1 + U_2$  est conservé, c'est encore un paramètre externe. On choisit, par commodité, la variable interne  $U_1 \Leftrightarrow U_2 = U - U_1$ .

#### Etude de l'équilibre thermique

On prend  $\bar{S} = \bar{S}(U, V_1, x_1, n_1, V_2, x_2, n_2 ; \underline{U}_1)$ , en marquant bien le fait que  $U_1$  est une variable interne. Comme le système est union de deux sous-systèmes, en couplage faible, on peut écrire cette entropie comme la somme des deux entropies des sous-systèmes :

$$\bar{S} = \bar{S}_1(\underline{U}_1 ; V_1, x_1, n_1) + \bar{S}(U_2 = U - \underline{U}_1 ; V_2, x_2, n_2)$$

**Condition d'équilibre** On cherche la condition d'équilibre, soit :

$$\left. \frac{\partial \bar{S}}{\partial \underline{U}_1} \right|_{U, V_1, x_1, n_1, V_2, x_2, n_2} = \left. \frac{\partial \bar{S}_1}{\partial \underline{U}_1} \right|_{V_1, x_1, n_1} - \left. \frac{\partial \bar{S}_2}{\partial \underline{U}_2} \right|_{V_2, x_2, n_2} = 0$$

Ce qui en vertu des définitions nous donne la relation suivante (et de même nous permet d'enfoncer une porte déjà bien ouverte) :

$$T_1(\underline{U}_1 ; V_1, x_1, n_1) = T_2(\underline{U}_2 ; V_2, x_2, n_2)$$

qui nous donne la valeur de  $\underline{U}_1$  à l'équilibre.

## 2.4. Equilibre entre deux systèmes

**Condition de stabilité, expression générale**  $\left. \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial U_1^2} \right|_{eq} < 0$ , en utilisant la même technique que celle déjà utilisée :

$$\left. \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial U_1^2} \right|_{U, V_1, x_1, n_1, V_2, x_2, n_2} = \left. \frac{\partial^2 \bar{S}_1}{\partial U_1^2} \right|_{V_1, x_1, n_1} + \left. \frac{\partial^2 \bar{S}_2}{\partial U_2^2} \right|_{V_2, x_2, n_2} < 0$$

en conservant l'énergie du système :  $U = \underline{U}_1 + \underline{U}_2$ . On fait intervenir les températures, soit :

$$\frac{\partial \bar{S}_1}{\partial U_1} = \frac{1}{T_1} \Leftrightarrow \frac{\partial^2 \bar{S}_1}{\partial U_1^2} = \frac{-1}{T_1^2} \frac{\partial T_1}{\partial U_1}$$

Ce qui nous permet d'exprimer la condition de stabilité comme :

$$\frac{\partial T_1}{\partial U_1} + \frac{\partial T_2}{\partial U_2} > 0$$

à l'équilibre,  $T_1 = T_2$ . Si on considère le second système comme un thermostat, c'est-à-dire à la température invariable, soit  $\frac{\partial T_2}{\partial U_2} = 0$ . Ce qui donnerait :  $\frac{\partial T_1}{\partial U_1} > 0$ .

### Propriété universelle

On a toute liberté sur le thermostat et la relation est vraie pour tout volume, tout  $n$ , ... En fait elle est vraie quelque soit le système, en gardant le couplage faible, donc la condition de stabilité s'écrit :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial U} \right|_{V, x, n} > 0$$

en  $T = T_T, \forall T_T$ .

On cherche une relation entre  $T$  et  $U$ .

$$T = T(U, V, x, n) \Leftrightarrow dT = \left. \frac{\partial T}{\partial U} \right|_{V, x, n} dU + \dots$$

ce qui est équivalent à écrire :

$$dU = \frac{1}{(\partial T / \partial U)|_{V, x, n}} dT + \dots = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V, x, n} dT + \dots$$

## CHAPITRE 2. *Le postulat expliqué*

En identifiant termes à termes on a donc :

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,x,n} = \frac{1}{(\partial T / \partial U)|_{V,x,n}}$$

On établit cette relation car nous serons amené à utiliser la capacité calorifique à volume constant :

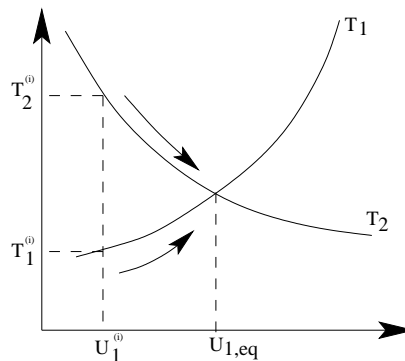
$$C_V \hat{=} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,n,x}$$

Ce qui dans le cas des systèmes à faible couplage donne :  $C_V = \frac{1}{\partial T / \partial U} > 0$ , comme la condition de stabilité donne le dénominateur strictement positif.

### Analyse des résultats

#### Sens des échanges de chaleur

On sait que la condition de stationnarité est satisfaite en  $T_1 = T_2$ . On résout le problème graphiquement.  $T_1$  est une fonction croissante de  $\underline{U}_1$ ,  $T_2$  est donc décroissante de  $\underline{U}_1$ .



De fait avant d'avoir rendu la paroi diatherme  $U_1$  était un paramètre externe que l'on connaît. Donc le système ayant une température supérieure à l'autre cède de l'énergie sous forme de chaleur au système ayant initialement la température la plus basse.

#### Température d'équilibre

## 2.4. Equilibre entre deux systèmes

On a après analyse :

$$T_e = \frac{C_{V_1} T_1^{(i)} + C_{V_2} T_2^{(i)}}{C_{V_1} + C_{V_2}}$$

Comme  $C_{V_1} = \frac{\Delta U_1}{\Delta T_1}$  et  $C_{V_2} = \frac{\Delta U_2}{\Delta T_2}$ , comme le système total est à énergie conservée :

$$\Delta U_1 = -\Delta U_2 \Rightarrow C_{V_1} \Delta T_1 = -C_{V_2} \Delta T_2$$

et comme

$$\begin{cases} \Delta T_1 \hat{=} T_e - T_1^{(i)} \\ \Delta T_2 \hat{=} T_e - T_2^{(i)} \end{cases}$$

on retrouve notre relation sur la température d'équilibre.

### Thermostats et thermomètres

A l'équilibre nous avons la température :

$$T_e = \frac{C_{V_1} T_1^{(i)} + C_{V_2} T_2^{(i)}}{C_{V_1} + C_{V_2}}$$

si  $C_{V_1} \gg C_{V_2} \rightarrow T_e \approx T_1^{(i)}$ . Donc le système  $\mathcal{S}_1$  joue le rôle du thermostat. Ce qui est strictement équivalent à dire que le système  $\mathcal{S}_2$  joue le rôle d'un thermomètre, il s'ajuste sur la température de  $\mathcal{S}_1$ , il faut tout de même qu'il ait un affichage. Evidemment ces situations sont approximatives il faut bien vérifier que  $C_{V_1} \gg C_{V_2}$ .

## 2.4.2 Equilibre à plusieurs variables internes

### Conditions d'équilibre

#### Systèmes échangeant du volume et de la chaleur

On prend  $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 \cup \mathcal{S}_2$ , déterminés par :

$$\begin{cases} U_1, V_1, x_1, n_1 \\ U_2, V_2, x_2, n_2 \end{cases}$$

on rend la paroi diatherme et mobile.  $\underline{U}_1$  devient variable interne, avec  $\underline{U}_2 = U - \underline{U}_1$ ,  $U$  restant un paramètre externe. De même pour le volume,  $\underline{V}_1$  est devenu une variable interne,  $V$  reste un paramètre externe et  $\underline{V}_2 = V - \underline{V}_1$ . Avec  $x_1, n_1, x_2, n_2$  qui

## CHAPITRE 2. Le postulat expliqué

sont maintenues fixes.

On prend l'entropie :

$$\bar{S} = \bar{S}_1 + \bar{S}_2$$

ce qui nous permet d'écrire, en indiquant les variables maintenues constantes :

$$d\bar{S}_{x_1, n_1, x_2, n_2} = \frac{1}{T_1} d\underline{U}_1 + \frac{P_1}{T_1} d\underline{V}_1 + \frac{1}{T_2} d\underline{U}_2 + \frac{P_2}{T_2} d\underline{V}_2$$

on a des relations sur les différentielles de l'énergie et du volume, en effet :

$$\left\| \begin{array}{l} dU = 0 = d\underline{U}_1 + d\underline{U}_2 \\ dV = 0 = d\underline{V}_1 + d\underline{V}_2 \end{array} \right.$$

Ce qui nous donne :

$$d\bar{S}_{x_1, n_1, x_2, n_2; U, V} = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) d\underline{U}_1 + \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) d\underline{V}_1$$

la condition de stationnarité donne :

$$\left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 0 \quad \text{et} \quad \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) = 0$$

donc :

$$\left\| \begin{array}{l} T_1(\underline{U}_{1e}, \underline{V}_{1e}, x_1, n_{1e}) = T_2(U - \underline{U}_{1e}, V - \underline{V}_{1e}, x_2, n_2) \\ P_1(\underline{U}_{1e}, \underline{V}_{1e}, x_1, n_{1e}) = P_2(U - \underline{U}_{1e}, V - \underline{V}_{1e}, x_2, n_2) \end{array} \right.$$

### Echanges de matière et de chaleur

Idem, on obtient :

$$\left\| \begin{array}{l} T_1(\underline{U}_{1e}, \underline{V}_1, x_1, n_{1e}) = T_2(U - \underline{U}_{1e}, \underline{V}_2, x_2, n - n_{1e}) \\ \mu_1(\underline{U}_{1e}, \underline{V}_1, x_1, n_{1e}) = \mu_2(U - \underline{U}_{1e}, \underline{V}_2, x_2, n - n_{1e}) \end{array} \right.$$

### Conditions de stabilité

Nous avons deux contraintes qui viennent d'être relâchées,  $y_1, y_2$ .  $\bar{S}(y_1, y_2)$ . Pour vérifier la stabilité on effectue un développement de Taylor à deux variables autour de l'équilibre :

$$\bar{S}(y_1, y_2) = \bar{S}|_e + \frac{\partial \bar{S}}{\partial y_1}|_e \delta y_1 + \frac{\partial \bar{S}}{\partial y_2}|_e \delta y_2 + \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial y_1^2}|_e \delta y_1^2 + \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial y_2^2}|_e \delta y_2^2 + 2 \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial y_1 \partial y_2}|_e \delta y_1 \delta y_2 \right]$$



## 2.4. Equilibre entre deux systèmes

Le terme de premier ordre est annulé étant à l'équilibre, il faut donc vérifier que le terme de second ordre soit strictement négatif (stabilité).

$$\frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial \underline{y}_1^2} \Big|_e \delta \underline{y}_1^2 + \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial \underline{y}_2^2} \Big|_e \delta \underline{y}_2^2 + 2 \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial \underline{y}_1 \partial \underline{y}_2} \Big|_e \delta \underline{y}_1 \delta \underline{y}_2 < 0 \quad \forall \delta \underline{y}_1, \delta \underline{y}_2$$

en divisant par  $\delta \underline{y}_2^2$  et on posant  $z \hat{=} \frac{\delta \underline{y}_1}{\delta \underline{y}_2}$ ,

$$\frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial \underline{y}_1^2} \Big|_e z^2 + 2 \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial \underline{y}_1 \partial \underline{y}_2} \Big|_e z + \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial \underline{y}_2^2} \Big|_e < 0 \quad \forall z$$

On reconnaît un trinôme du second degré, pour qu'il soit strictement négatif quelque soit  $z$ , il faut que son discriminant soit strictement négatif et qu'il prenne une valeur négative en au moins un point. Ce qui nous donne la condition :

$$\left( \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial \underline{y}_1 \partial \underline{y}_2} \Big|_e \right)^2 - \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial \underline{y}_1^2} \Big|_e \frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial \underline{y}_2^2} \Big|_e < 0$$

avec les conditions à une variable :  $\frac{\partial \bar{S}}{\partial \underline{y}_1^2} \Big|_e < 0$  et  $\frac{\partial \bar{S}}{\partial \underline{y}_2^2} \Big|_e < 0$ .

$$\chi_T \hat{=} - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T$$

est définie comme la compressibilité isotherme. La condition de stabilité nous impose, dans le cas du couplage faible,  $\chi_T > 0$ . De même cela impose :  $\frac{\partial \mu}{\partial n} \Big|_{T,V} > 0$ .

### Sens des échanges de volume et de matière

On avait la différentielle suivante :

$$d\bar{S} = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) d\underline{U}_1 + \left( \frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) d\underline{V}_1 - \left( \frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) d\underline{n}_1$$

avec  $\bar{S} > 0$ .

On opère de telle sorte qu'on lâche les contraintes et on fixe le système afin qu'il évolue vers l'équilibre par pas infinitésimaux. Avec tout de même le fait que  $d\bar{S}_1 > 0$ .

## CHAPITRE 2. *Le postulat expliqué*

On impose que  $dV_1 = 0$ ,  $dn_1 = 0 \rightarrow \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 > 0$ , l'échange est purement thermique. On va essayer de faire de même pour les autres variables. Mais, on ne peut pas faire varier  $\underline{dn_1}$  ou  $\underline{dV_1}$  avec  $\underline{dU_1} = 0$ . Alors  $T_1 = T_2$ . Donc :

$$(P_1 - P_2) \underline{dV_1} - (\mu_1 - \mu_2) \underline{dn_1} > 0$$

Si  $\underline{dn_1} = 0$  (ou bien  $\mu_1 = \mu_2$ )  $\rightarrow (P_1 - P_2) \underline{dV_1} > 0$ .

Si  $\underline{dV_1} = 0$  (ou bien  $P_1 = P_2$ )  $\rightarrow -(\mu_1 - \mu_2) \underline{dn_1} > 0$ . Le choix de signe que nous avons fait se justifie en ce point. La matière passe des potentiels chimiques les plus hauts vers les potentiels chimiques les plus bas.

Mais si on lâche toutes les contraintes on ne sait pas comment le système évolue vers l'équilibre.

### 2.4.3 Maximums et stationnarité

Si on prend  $U, x, y$  avec  $y$  qui devient une variable interne. Pour trouver  $y_e$  on doit trouver le point qui rend l'action stationnaire. L'entropie à l'équilibre est donnée par :

$$S(U, x) = \bar{S}(U, x, y_e(U, x))$$

on risque trop facilement d'oublier que l'équilibre dépend des paramètres extérieurs.

### Equilibre en un point non stationnaire

Il se peut que  $S$  ne présente pas de point stationnaire, néanmoins il faut tout de même maximiser l'entropie. Pour  $y$  appartenant à un fermé borné ce maximum existe.

### Détente de Joule - Gay Lussac

On prend deux volumes, un premier rempli avec du gaz et l'autre avec du "vide", séparés par une paroi. Après avoir enlevé la cloison le gaz occupe tout le volume.  $V$  devient une variable interne. Donc :

$$\left. \frac{\partial \bar{S}}{\partial V} \right|_{\dots} = \frac{P}{T} > 0$$

L'entropie est maximisée pour un volume maximal bien que ne présentant pas de point stationnaire.

### Instabilité et métastabilité

En toute généralité  $\overline{S}$  présente des minimas, des maximas locaux et un maxima global. Si le système est en un minima les petites fluctuations vont le renseigner sur le fait qu'il n'est pas stable. S'il est en un maxima local, il est localement stable ou métastable. Le système est absolument stable s'il est sur le maxima global.

## 2.5 Thermodynamique et mécanique

On a défini des quantités,  $P$ ,  $T$ , ... que nous utilisons aussi en mécanique. La question qu'il est légitime de se poser est : sont-elles les mêmes que les variables thermodynamiques ?

**Exemple :**  $q \rightarrow -v = \frac{\partial S}{\partial q}$ ,  $v$  est-il le potentiel électrique ?

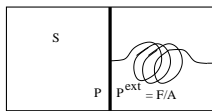
### 2.5.1 Systèmes purement mécaniques

On pose que l'entropie est un constante et on passe en représentation d'énergie.

$$dU = Td\mathcal{S} - PdV - Xdx \quad (dn = 0)$$

Cette différentielle définit un système purement mécanique. A partir de cette expression on calcule les forces en mécanique. e.g. :  $U = \frac{1}{2}k(l - l_0)^2$ .

### 2.5.2 Equilibre faisant intervenir un système purement mécanique



On prend un système  $\mathcal{S}$  thermodynamique en équilibre avec un système purement mécanique, e.g. : un gaz fermé par un piston maintenu par un ressort. Le système  $\mathcal{S}$  est dicté par la thermodynamique, le ressort est purement mécanique. De fait on trouve qu'à l'équilibre la pression du gaz est bien égale à la force par unité de surface exercée par le ressort. Ainsi, on dit que le système purement mécanique est un système thermodynamique particulier dont l'énergie, mécanique, est conservée.

## CHAPITRE 2. *Le postulat expliqué*

# Chapitre 3

## Les principes

### 3.1 Les transformations thermodynamiques

#### 3.1.1 Définition générale

On prend un système  $\mathcal{S}$  à l'équilibre  $(i)$ ,  $i$  pour initial. De l'extérieur on modifie le système. Le système continue à évoluer pour atteindre finalement l'état  $(f)$  d'équilibre. Le système subit une transformation. La transformation est caractérisée par la façon dont on a manipulé le système. La suite d'états empruntés par le système est le chemin, ce chemin dépend des conditions extérieures. En général le système est à l'équilibre uniquement en  $(i)$  et en  $(f)$ .

Pour  $(i)$  et  $(f)$  infiniment proches et pour des échanges infimes avec l'extérieur la transformation est dite infinitésimale.

Une transformation est dite cyclique si  $(i) = (f)$ , le système a parcouru un cycle.

Le milieu extérieur est ce qui agit sur le système (opérateur, ...). Deux milieux externes qui donnent les mêmes actions et les mêmes échanges sont équivalents.

### 3.1.2 La notion de réversibilité

#### Transformations quasistatiques

Le système est à l'équilibre en  $(i)$  et en  $(f)$ . En quasistatique on impose que la transformation soit la succession de transformations infinitésimales. Il parcourt le chemin en étant toujours infiniment proche de l'équilibre. Pour nous cela signifie que le système est à l'équilibre. Le long du chemin de  $(i)$  à  $(f)$  il y a une infinité dense de points d'équilibre.

Ainsi l'action qu'on fournit est très lente devant toute grandeur caractéristique de retour à l'équilibre, e.g. : la vitesse à laquelle on enfonce le piston doit être faible par rapport à celle du son.

L'intérêt d'une telle transformation est qu'on est toujours à l'équilibre, donc on peut calculer toutes les quantités conjuguées  $(T, P, \dots)$  qui sont toujours définies, mais qui varient le long du chemin.

#### Transformations réversibles

C'est une transformation quasistatique, donc toutes les grandeurs d'état et conjuguées sont définies, et le système est toujours en équilibre avec l'extérieur. Soit :  $T = T^{\text{ext}}$  si le système échange de la chaleur,  $P = P^{\text{ext}}$  si le système échange du volume,  $\mu = \mu^{\text{ext}}$  si on échange des particules, ...

On suppose qu'il y a quasi équilibre, ces égalités sont légèrement faussée. Ça permet au système d'évoluer, mais on impose qu'un changement infinitésimal des conditions extérieures change le sens de la transformation. Il suit la transformation dans un sens ou dans l'autre toujours sur le même chemin.

#### Commentaires

Evidemment il y a des transformations quasistatiques non réversibles, e.g. : avec des forces de frottement solides. Par exemple l'expérience de Joule Gay-Lussac : le gaz envahit la partie vide. On peut réaliser la transformation de manière quasistatique mais on a aucun espoir que la transformation soit réversible. Le fait que la transformation soit quasistatique n'est guère intéressant. Mais le fait que la transformation soit réversible ou pas est crucial.

## 3.2 Energie échangée au cours d'une transformation

### 3.2.1 Travail reçu par un système

Expression dans des situations spécifiques

Exemples mécaniques

On prend une barre en équilibre et une force  $F^{\text{ext}}$  exercée sur l'extrémité de la barre. Si la barre bouge le travail extérieur est :  $\delta W = F^{\text{ext}} dx$  qui n'est pas une différentielle. Si la transformation est finie :

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{i \rightarrow f} dx F^{\text{ext}}$$

Si on veut calculer le travail, il faut connaître  $F^{\text{ext}}$  sur tout le chemin de la transformation.  $dx$  n'est pas forcément corrélé à la force extérieure, e.g. :  $dx$  dû à la dilatation la barre.  $x$  est une variable d'état primitive. e.g. : pour un gaz fermé par un piston :  $\delta W = -P^{\text{ext}} dV$ .

Exemples électromagnétiques

$\delta W = v^{\text{ext}} I dt$ , avec  $v^{\text{ext}}$  le potentiel du générateur externe au système. Par contre, l'effet Joule,  $\delta W = RI^2 dt$  est sans variables primitives du système.

Définition générale du travail

On dit qu'un système reçoit que du travail si on peut remplacer le milieu extérieur par des systèmes purement mécaniques. Comme le milieu externe est purement mécanique :  $dU + dU^{\text{ext}} = 0$ . Donc :

$$\begin{aligned} dU^{\text{ext}} &= -X^{\text{ext}} dx^{\text{ext}} \\ \delta W &= -\delta W^{\text{ext}} = X^{\text{ext}} dx^{\text{ext}} \\ W_{i \rightarrow f} &= \int_{i \rightarrow f} dx^{\text{ext}} X^{\text{ext}} \end{aligned}$$

De façon générale on a une relation entre  $x^{\text{ext}}$  et une variable primitive du système. Pour terminer sur une remarque, généralement on peut remplacer  $dx^{\text{ext}}$ , mais on garde toujours  $X^{\text{ext}}$ .

### Travail reçu dans une transformation réversible

On se place dans un cas très particulier, mais très pratique. Lors de cette transformation on peut décrire le travail comme fonction des variables internes uniquement, soit :  $X = \pm X^{\text{ext}}$ . Ainsi  $\delta W^{\text{rév}} = -X dx$  donc :

$$W_{i \rightarrow f}^{\text{rév}} = - \int_{i \xrightarrow{\text{rév}} f} dx X$$

### 3.2.2 Travail chimique reçu par le système

On s'occupe des systèmes ouverts, i.e. : il peut y avoir échange de particules. Chaque particule emportant son énergie cinétique et interagissant il y a aussi une variation de l'énergie du système. Donc :

$$dU^{\text{ext}} = \sum_i \mu_i^{\text{ext}} dn_i^{\text{ext}}$$

en sommant sur l'ensemble des différentes espèces de particules que nous avons en jeu. Le système et l'extérieur formant un système isolé on a :

$$dU = -dU^{\text{ext}} = - \sum_i \mu_i^{\text{ext}} dn_i^{\text{ext}}$$

Sachant que le nombre total de particules est une variable d'état primitive nous avons :

$$dn + dn^{\text{ext}} = 0$$

donc :

$$dU = \mu^{\text{ext}} dn \hat{=} \delta W_\chi$$

avec  $W_\chi$  qui est le travail chimique reçu par le système. On remarquera qu'il s'agit bien du potentiel chimique extérieur.

### 3.2.3 Chaleur reçue par un système

#### Définition

Supposons qu'un système ait reçu un travail  $W$  et/ou  $W_\chi$ . Connaissant l'énergie initiale et finale on définit la chaleur comme étant la quantité à ajouter (ou retirer) pour que l'énergie soit conservée au cours d'une transformation.

$$Q \hat{=} (U_f - U_i) - (W + W_\chi)$$



## Nature physique de la chaleur

On suppose qu'il n'y a pas de travail avec l'extérieur, les variations d'énergie sont dues uniquement à des échanges de chaleur. Le système ne changeant pas macroscopiquement ( $V$  est conservé, ...), cette énergie est reçue de manière microscopique.

### 3.2.4 Transformations particulières

Une transformation est dite isochore si le volume est maintenu constant, il n'y a donc pas de travail des forces de pression.

La transformation est monobare si la pression externe est constante sur tout le chemin,  $P^{\text{ext}} = C^{te}$ . Un cas plus intéressant est que si la transformation est quasi-statique réversible  $P$ , la pression interne du système, est définie et égale à  $P^{\text{ext}}$ , alors  $P$  est une constante. Une telle transformation est dite isobare. (Pour les transformations monothermes et isothermes il suffit de remplacer  $P^{\text{ext}} \rightarrow T^{\text{ext}}$  et  $P \rightarrow T$ .)

Pour terminer, on définit une transformation adiabatique comme étant une transformation durant laquelle le système ne reçoit ni chaleur ni travail chimique.

## 3.3 Les principes de la thermodynamique

### 3.3.1 Le premier principe

*L'énergie est conservée et il y a équivalence entre travail et chaleur.*

$$\Delta U = W + W_\chi + Q$$

L'équivalence entre travail et chaleur nous dit que chacun des termes permet de compenser l'autre pour maintenir l'égalité. C'est-à-dire, pour des états ( $i$ ) et ( $f$ ) fixés on a une infinité de chemins qui ne fixent ni  $W$ , ni  $W_\chi$ , ni  $Q$  mais leur somme reste fixée. L'énergie interne est une fonction d'état contrairement à  $W$ ,  $W_\chi$ ,  $Q$ . On peut écrire différentiellement :

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

### 3.3.2 Second principe

Le second principe introduit une dissymétrie entre énergie et chaleur. Il introduit un sens dans les transformations. En effet certaines transformations permises par le premier principe ne s'observent jamais, e.g. : un système froid ne cède pas sa chaleur à un système chaud. Ce second principe est fondé sur l'entropie.

#### Variation d'entropie dans un système isolé

Le système évolue de telle sorte qu'il maximise son entropie après que l'on ait relâché une contrainte :

$$\Delta S \geq 0$$

Quand la transformation est réversible on a  $\Delta S = 0$ , en effet :

$$\begin{aligned} S_f - S_i &\geq 0 \\ S_i - S_f &\geq 0 \end{aligned}$$

ce qui implique que  $S_f = S_i$ , donnant  $\Delta S = 0$ .

#### Variation d'entropie pour un système en contact avec un réservoir

On prend un système  $\mathcal{U}$  isolé qui est constitué de deux sous-systèmes, le premier  $\mathcal{S}$  est notre système d'étude, le second  $\mathcal{R}$  est le réservoir dont on a fixé la température, pression, ...  $(T_r, P_r, X_r, \mu_r)$ . Le travail reçu par le système est :

$$\begin{aligned} \delta W &= P_r dV_r + X_r dx_r \\ \delta W_\chi &= -\mu_r dn_r \end{aligned}$$

En opérant une transformation finie on peut intégrer, comme  $(T_r, P_r, X_r, \mu_r)$  sont des constantes :

$$\begin{aligned} W &= P_r \Delta V_r + X_r \Delta x_r \\ W_\chi &= -\mu_r \Delta n_r \end{aligned}$$

La chaleur reçue par le système est :

$$Q = \Delta U - (W_\chi + W)$$

On cherche la variation d'entropie du réservoir :

$$dS_r = \frac{1}{T_r} dU_r + \frac{P_r}{T_r} dV_r + \frac{X_r}{T_r} dx_r - \frac{\mu_r}{T_r} dn_r$$

### 3.3. Les principes de la thermodynamique

lors d'une transformation finie on obtient :

$$\Delta S_r = \frac{1}{T_r} \Delta U_r + \frac{P_r}{T_r} \Delta V_r + \frac{X_r}{T_r} \Delta x_r - \frac{\mu_r}{T_r} \Delta n_r$$

l'énergie étant conservé,  $\Delta U = -\Delta U_r$ . On substitue dans l'équation et après simplification on a :

$$\Delta S_r = \frac{-Q}{T_r}$$

Le système  $\mathcal{U}$  étant isolé nous avons  $\Delta S_{\mathcal{U}} \geq 0$ . Le système étant composé de deux sous-systèmes faiblement couplés,  $\mathcal{U} = \mathcal{S} \cup \mathcal{R}$ , ce qui nous donne  $\Delta S_{\mathcal{U}} = \Delta S_{\mathcal{S}} + \Delta S_{\mathcal{R}} \geq 0$  donnant :

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_r} \text{ égalité si réversible}$$

#### Variation d'entropie d'un système en contact avec un milieu extérieur quelconque - Énoncé du second principe

On suppose qu'on peut simuler le milieu externe par un ensemble de réservoirs que l'on ajuste à convenance. Pour reproduire au mieux le milieu extérieur il nous faut :  $T_1^{\text{ext}}, T_2^{\text{ext}}, \dots, T_k^{\text{ext}}$  qui sont constantes. Nous donnant :

$$\Delta S_r = -\frac{Q_1}{T_1^{\text{ext}}} - \frac{Q_2}{T_2^{\text{ext}}} - \dots - \frac{Q_k}{T_k^{\text{ext}}}$$

donnant :

$$\Delta S \geq \sum_{\alpha=1}^k \frac{Q_{\alpha}}{T_{\alpha}^{\text{ext}}} \text{ égalité si réversible}$$

en passant au cas continu on a :  $\Delta S \geq \int_{i \rightarrow f} \frac{\delta Q}{T^{\text{ext}}}$ , avec  $T^{\text{ext}}$  variant au cours de la transformation. Si la transformation est réversible l'inégalité est saturée et la température, interne, du système  $\mathcal{S}$  est définie et égale à  $T^{\text{ext}}$ . Alors :

$$\Delta S^{\text{rév}} = \int_{i \rightarrow f}^{\text{rév}} \frac{\delta Q}{T}$$

Si la transformation est réversible :  $\Delta S \geq 0$ , égalité si réversible.

### 3.3.3 Le « principe zéro »

Si  $\mathcal{S}_1$  est en équilibre thermodynamique avec  $\mathcal{S}_2$ , que  $\mathcal{S}_2$  est en équilibre avec  $\mathcal{S}_3$ . Alors  $\mathcal{S}_1$  est en équilibre avec  $\mathcal{S}_3$ . Ce principe a été énoncé pour résoudre quelques problèmes qui le demandaient. Dans notre cas il est exprimé de manière implicite dans le postulat.

### 3.3.4 Le « troisième principe » (théorème de Nernst-Planck)

*L'entropie d'un corps pur à l'équilibre admet une limite finie (fixée à zéro) quand la température tend vers le zéro absolu, indifféremment de la pression, de la densité ou de la phase dans laquelle est ce corps.*

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = S_0 \hat{=} 0$$

## 3.4 Energie interne, travail, chaleur et entropie

En écrivant la différentielle de l'énergie interne on a :

$$dU = TdS - \sum_k X_k dx_k + \mu dn$$

mais en vertu du premier principe on peut aussi écrire cette différentielle sous la forme :

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

pour une transformation réversible on peut identifier termes à termes :

$$\left. \begin{aligned} \delta Q &= TdS \\ \delta W_\chi &= \mu dn \\ \delta W_{\text{rév}} &= -\sum_k X_k dx_k \end{aligned} \right| \text{réversible}$$

Il nous faut maintenant trouver les variables  $x$  pertinentes pour notre problème. On prend une transformation infinitésimale réversible et l'ensemble des  $dx$  non nuls donnent les variables d'états primitives.

### 3.4.1 Remarque sur les deux manières d'écrire l'accroissement de l'énergie interne

Comme nous venons de le faire remarquer le premier principe nous permet d'écrire (en omettant le travail chimique pour plus de clarté) :

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q + \sum_k X_k^{\text{ext}} dx_k^{\text{ext}}$$

mais on peut aussi écrire cette relation :

$$dU = TdS - \sum_k X_k dx_k$$

### 3.4. Energie interne, travail, chaleur et entropie

Dans cette transformation  $TdS$  peut être vu comme un travail interne. Ces deux égalités sont toujours valables et toujours satisfaites, mais si la transformation est réversible on peut identifier termes à termes.

$$\delta Q^{\text{rév}} = TdS \quad \text{et} \quad \delta W^{\text{rév}} = - \sum_k X_k dx_k$$

Supposons que la transformation soit mécaniquement réversible c'est-à-dire que  $X_k = -X_k^{\text{ext}}$ , donc :  $\delta W = - \sum_k X_k dx_k$ , mais nous n'avons plus  $T^{\text{ext}} = T$ .

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T^{\text{ext}}} \Leftrightarrow \frac{\delta Q}{T} \geq \frac{\delta Q}{T^{\text{ext}}}$$

Cette dernière relation permet de vérifier que la chaleur passe bien des corps chauds aux corps froids.

#### 3.4.2 Sens des échanges avec l'extérieur

En notant :

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV + \frac{X}{T}dx - \frac{\mu}{T}dn \quad \text{et} \quad dU = \delta Q + \delta W + \delta W_x$$

La première relation étant sur les variables *internes* la seconde sur des variables *externes*. En substituant l'une dans l'autre :

$$dS = \frac{1}{T} [\delta Q + (P - P^{\text{ext}}) dV + (X \pm X^{\text{ext}}) dx - (\mu - \mu^{\text{ext}}) dn]$$

en imposant le second principe à cette équation  $dS \geq \frac{\delta Q}{T^{\text{ext}}}$ , on propage l'inégalité :

$$\left[ \frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\text{ext}}} \right] \delta Q + \frac{1}{T} (P - P^{\text{ext}}) dV + \frac{1}{T} (X \pm X^{\text{ext}}) dx - (\mu - \mu^{\text{ext}}) dn \geq 0 \quad \text{égalité si réversible}$$

qui est analogue au cas de deux systèmes en contact thermodynamique à cela près que nous n'avons plus la différentielle sur l'énergie interne,  $dU$ . De la même manière chaque terme peut compenser l'autre pour satisfaire à l'inégalité. Ainsi on peut voir le sens des échanges, un système avec  $P > P^{\text{ext}}$  gagne du volume, ...

### CHAPITRE 3. *Les principes*

# Chapitre 4

## La théorie des machines thermiques

### 4.1 Lois générales

A partir de maintenant nous appellerons un thermostat une *source*. Et on définit une machine comme un système thermodynamique effectuant un *cycle*, soit  $(i) \equiv (f)$ .

#### 4.1.1 Contraintes sur les échanges d'une machine thermique

##### Expression des deux principes

Une machine est dite thermique si elle n'échange que du travail et que de la chaleur.

- ①  $\Delta U = 0$                     comme  $(i) \equiv (f)$
- ②  $\Delta S = 0 \geq \oint \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$     égalité si réversible

##### Conséquences immédiates

##### Premier principe : impossibilité des mouvements perpétuels de première espèce

D'après le premier principe on peut transformer du travail en chaleur. Ce qui amène que le mouvement perpétuel, dit de première espèce (car violant le premier principe), ne peut-être possible. On est **obligé** de fournir de l'énergie à une machine thermique.

### Conditions imposées par le second principe

Supposons qu'on veuille faire un moteur, i.e. :  $W < 0$ , par le premier principe nous avons :  $Q > 0$ , donc :  $\oint \delta Q > 0$ , on impose deux conditions :

$$\left. \begin{array}{l} \oint \delta Q > 0 \\ \oint \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \leq 0 \end{array} \right| \text{ simultanément}$$

en prenant une source froide :  $T_F$  et une source chaude  $T_C$ . On prend une machine avec  $W = 0$ , donc les quantités sont les mêmes sans que l'on sache le sens des échanges. Le second principe donne :

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0$$

grâce à l'inégalité on a le sens des échanges de chaleurs.

$$\begin{array}{l} Q_C > 0 \\ Q_F = -Q_C < 0 \end{array}$$

qui conforte notre bon sens. (*principe de Clausius*)

## 4.2 Conversion de travail en chaleur

On fournit du travail ( $W > 0$ ) le premier principe donnant  $Q = -W < 0$ . Le deuxième principe imposant  $\oint \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} \leq 0$  si on a une seule source  $\oint \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} = \frac{Q}{T_1} \leq 0$ . Les signes conviennent sans problème, idem pour deux sources. Donc on peut toujours effectuer une telle transformation.

## 4.3 Les moteurs thermiques

### 4.3.1 Impossibilité d'un moteur monotherme

En prenant un moteur,  $W < 0$ , et une seule source par application des deux principes on obtient :

$$\begin{array}{l} \textcircled{1} \quad Q = -W > 0 \\ \textcircled{2} \quad \frac{Q}{T_{\text{ext}}} \leq 0 \end{array}$$



ces inégalités ne peuvent être satisfaites simultanément avec une seule source de chaleur. Cette impossibilité à même été exprimée par Kelvin et Planck : « *Il n'existe pas de processus pouvant fournir du travail avec une seule source de chaleur.* » cet énoncé est strictement équivalent au second principe.

### 4.3.2 Moteurs à cycle ditherme

#### Schéma de fonctionnement

On prend deux sources. La source chaude fournit :  $Q_C > 0$  et on a un moteur ( $W < 0$ ), donc :  $Q_F < 0$  l'inégalité étant stricte, sinon on retrouverait le cas monotherme.

$$\begin{aligned} \textcircled{1} \quad & Q_C + Q_F = -W > 0 \\ \textcircled{2} \quad & \frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0 \end{aligned}$$

En multipliant la première relation par  $-1/T_F$  et additionnant à la seconde relation on trouve que :

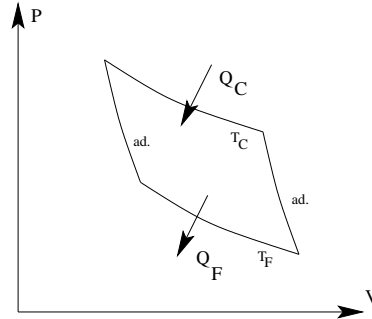
$$Q_C \underbrace{\left( \frac{1}{T_C} - \frac{1}{T_F} \right)}_{<0} < 0$$

donc :  $Q_C > 0$  et identiquement  $Q_F < 0$ .

#### Moteur de Carnot

Le moteur de Carnot s'appuie sur un cycle en quatre transformations :

- i.* Réversible isotherme en contact avec la source chaude maintenue à la température  $T_C^{\text{ext}}$ , échangeant une chaleur  $Q_C^{\text{rév}}$ .
- ii.* Réversible, on coupe le contact avec la source chaude, et on conduit le système adiabatiquement jusqu'à la température  $T_F$  de la source froide.
- iii.* Réversible isotherme en contact avec la source froide, échangeant  $Q_F^{\text{rév}}$ .
- iv.* Réversible adiabatique qui amène le système à  $T = T_F$  pour fermer le cycle.



### Rendement

On définit le rendement comme  $\eta \hat{=} \frac{-W}{Q_C}$ . Le signe étant là pour assurer que le rendement soit positif, c'est une simple convention de signe. Par application du second principe on a immédiatement :

$$\eta = \frac{Q_C + Q_F}{Q_C} = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} = 1 - \frac{|Q_F|}{Q_C}$$

ce qui nous confirme que le rendement, maximal, est strictement inférieur à l'unité, quoique l'on fasse.

### Théorème de Carnot

- (i) Parmi tous les moteurs qui fonctionnent entre deux sources données, de température fixées  $T_C$  et  $T_F$ , ceux qui ont le rendement maximal fonctionnent suivant le cycle de Carnot. (i.e. : suivant un cycle réversible.)
- (ii) Le rendement,  $\eta_{\max}$ , est indépendant de l'agent et ne dépend que des températures  $T_C$  et  $T_F$ .

On peut remarquer le caractère révolutionnaire de ce théorème en particulier le fait que  $\eta_{\max}$  ne dépend que de  $T_C$  et  $T_F$ .

### Démonstration :

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0 \Leftrightarrow \frac{T_F}{T_C} + \frac{Q_F}{Q_C} \leq 0 \Rightarrow \frac{Q_F}{Q_C} \leq -\frac{T_F}{T_C}$$

en reportant dans l'expression de  $\eta$  on trouve :

$$\eta = 1 + \frac{Q_F}{Q_C} \leq 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

donc :

$$\eta \leq \eta^{\text{rév}} \text{ avec } \eta^{\text{rév}} \hat{=} 1 - \frac{T_F}{T_C}$$

### 4.3.3 Théorème du travail maximum

Supposons que l'on ait un système fermé thermodynamiquement dans lequel on a plusieurs corps ayant pour températures respectives:  $T_1, T_2, \dots, T_N$ .

*i* Quel est le travail maximal qu'on peut obtenir de ces différents corps?

On interconnecte les corps deux à deux via des moteurs. In fine l'état final est celui pour lequel tous les corps ont la même température (sinon on connecte un nouveau moteur pour en tirer du travail). Pour le système total, à  $V, n$  fixés,  $T_f$  nous est encore inconnu. En prenant  $U$  l'énergie interne, qui est fonction de l'entropie :

$$U = U(S)$$

Le travail que le système fournit à l'extérieur est opposé au travail fourni par l'extérieur au système ce qui nous amène à définir :

$$\mathcal{T} \hat{=} -W$$

Connaissant l'état initial par application du premier principe de la thermodynamique :

$$\mathcal{T} = U_i - U_f = \underbrace{U(S_i)}_{C^te} - U(S_f)$$

On cherche à maximiser le travail:  $\frac{d\mathcal{T}}{dS_f} = -T_f < 0$ . Donc  $\mathcal{T}$  est une fonction décroissante de  $S_f$ . Il faut minimiser  $S_f$  pour maximiser le travail, en vertu du second principe ( $S_f \geq S_i$ , égalité si réversible) il faut nécessairement  $S_f = S_i$ . Donc toutes les transformations doivent être réversibles pour maximiser  $\mathcal{T}$ .

## 4.4 Réfrigérateurs et pompes à chaleur

### 4.4.1 Réfrigérateurs (et appareils de climatisation)

#### Schéma de fonctionnement

Dans un réfrigérateur on veut que le système prenne de la chaleur à la source froide et la rejette dans la source chaude.  $\Rightarrow Q_F > 0$ .

$$\textcircled{2} \quad \frac{Q_F}{T_F} + \frac{Q_C}{T_C} \leq 0$$

La chaleur tirée à la source froide pourrait être nulle ou négative *tant qu'on fournit du travail*. ( $W = 0 \Rightarrow$  mouvement perpétuel de seconde espèce.)

On a  $Q_C \leq -Q_F \frac{T_C}{T_F} \Rightarrow Q_C < 0$  et  $|Q_C| \leq |Q_F|$ . Du premier principe on a  $W + Q_C + Q_F = 0 \Rightarrow W = -Q_C - Q_F > 0$ .

$$|Q_C| = |W + Q_F|$$

Donc on chauffe l'extérieur, néanmoins le moteur fournit plus de chaleur que celle extraite de la source froide  $\textcircled{1}$ .

#### Efficacité d'un réfrigérateur

La définition que nous avons prise pour les moteurs n'est plus satisfaisante, celle-ci pouvant dépasser la valeur de l'unité. De plus elle ne reflète pas l'objectif d'un réfrigérateur (passer de la chaleur de la source froide à la source chaude). On prend la définition ad hoc :

$$E_R \hat{=} \frac{Q_F}{W}$$

Identiquement, au théorème de Carnot, on a :

$$E_R \leq E_R^{\text{rév}} = \frac{T_F}{T_C - T_F}$$

$$W = -Q_C - Q_F \geq Q_F \left( \frac{T_C}{T_F} - 1 \right)$$

#### Remarque :

- l'efficacité est d'autant plus grande que  $T_C \approx T_F$ .
- $T_F$  étant au numérateur plus on descend  $T_F$  plus l'efficacité descend. Donc on a des difficultés à refroidir un système froid.

### 4.4.2 Pompes à chaleur

On cherche à transférer de la chaleur de la source froide à la source chaude.

$$Q_C < 0, \quad Q_F > 0, \quad W > 0$$

A l'instar du cas du réfrigérateur on définit l'efficacité pour une pompe à chaleur :

$$E_P \hat{=} \frac{-Q_C}{W} \leq E_P^{\text{rév}} = \frac{T_C}{T_C - T_F}$$

**Remarque :** comme pour le cas du réfrigérateur l'efficacité est d'autant plus grande que  $T_C \approx T_F$ .

## 4.5 Généralisation : théorie des moteurs

### 4.5.1 Définition générale d'un moteur

On prend un système thermodynamique tel que par application du premier principe on ait :

$$W^{\text{ext}} + W_{\text{méca}} + Q = 0$$

En prenant le second principe et en le généralisant on obtient :

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i^{\text{ext}}} \leq 0$$

et on veut que le travail soit fourni par le moteur, soit  $W_{\text{méca}} < 0$ .

#### Echange de chaleur avec l'extérieur

On prend une source de chaleur  $Q$  (**attention** il n'y a pas d'ambiguïté avec le premier principe tant qu'on fournit du travail externe).

$$\frac{Q}{T^{\text{ext}}} \leq 0 \Rightarrow Q < 0, \text{ i.e. : le moteur chauffe}$$

$$W^{\text{ext}} = -Q - W_{\text{méca}} > 0$$

On a de l'énergie perdue en chaleur, le moteur dissipe son énergie.

$$\eta \hat{=} \frac{-W_{\text{méca}}}{W^{\text{ext}}}$$

### 4.5.2 Sources extérieures pour un moteur

Il s'agit d'une généralisation du fait qu'un moteur ne peut fonctionner que s'il y a deux sources (de chaleur, de particules ...).

**Exemple :** pour un moteur électrique on a  $\delta W = V^{\text{ext}} dq$  avec  $q$  la variable d'état primitive. Soit, pour une transformation finie,  $W^{\text{ext}} = \oint dq V^{\text{ext}} > 0$  pour fournir au travail au moteur avec la contrainte  $\oint dq = 0$  comme le système ne se charge pas. Or ces équations doivent être satisfaites simultanément. Identiquement au cas thermique, il faut au moins deux sources de chaleur. e.g. : pour deux sources de charges :

$$\begin{cases} q_1 V_1 + q_2 V_2 > 0 \\ q_1 + q_2 = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} q_1 (V_1 - V_2) > 0 \\ q_1 + q_2 = 0 \end{cases}$$

# Chapitre 5

## Les fonctions thermodynamiques

### 5.1 Ensembles de variables d'état et fonctions adaptées

#### 5.1.1 L'entropie et l'énergie libre

Dans un problème quelconque de thermodynamique il se peut que le système de variables  $(U, V, x, n)$  ne soit pas un paramétrage pertinent du problème. Pour changer de variables il faut trouver la nouvelle fonction d'état primitive. On prend l'énergie libre (ou fonction de Helmholtz) comme exemple pour illustrer la méthode générale. On définit l'énergie libre comme :

$$F \triangleq U - TS$$

En différenciant  $F$  on obtient :

$$dF = -SdT - PdV - Xdx + \mu dn$$

Nous sommes donc passé d'un jeu de variables :  $(S, V, x, n)$  à un jeu de variables  $(T, V, x, n)$ . Par contre il faut que la transformation  $U \mapsto S$  soit une application bijective, ainsi  $F$  déterminera totalement le système.

### 5.1.2 La transformation de Legendre

On travaille avec une fonction quelconque de deux variables,  $f = f(x,y)$ , et on appliquera cette transformation sur  $\{U(S,V), F(T,V)\}$ . On définit :

$$X \hat{=} - \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y$$

et sa transformée de Legendre comme :

$$\tilde{f} \hat{=} f + Xx$$

En prenant sa différentielle

$$\begin{aligned} d\tilde{f} &= df + x dX + X dx \\ &= \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x dy + x dX + X dx \\ &= -X dx + \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_x dy + x dX + X dx \\ &= \left. \frac{\partial \tilde{f}}{\partial y} \right|_x dy + x dX \end{aligned}$$

La différentielle de  $\tilde{f}$  ne contenant que  $dy$  et  $dX$  la transformée de Legendre n'est fonction que de  $(y, X)$ . Si on cherche la grandeur conjuguée à  $X$  on a

$$x = \left. \frac{\partial \tilde{f}}{\partial X} \right|_y$$

On peut mettre en évidence une propriété remarquable de la transformée de Legendre, en effet si on calcule :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right|_y &= - \left. \frac{\partial X}{\partial x} \right|_y \\ \left. \frac{\partial^2 \tilde{f}}{\partial X^2} \right|_y &= \left. \frac{\partial x}{\partial X} \right|_y = \frac{1}{\left. \frac{\partial X}{\partial x} \right|_y} \end{aligned}$$

donc  $f$  et  $\tilde{f}$  ont une concavité opposée.



### 5.1. Ensembles de variables d'état et fonctions adaptées

Pour terminer il nous faut montrer que  $f$  et  $\tilde{f}$  sont reliées par une application biunivoque. Ainsi on pourrait travailler en variables  $(X,y)$  (avec  $\tilde{f}$ ) et définir totalement le système. On prend  $U(S,V)$  et  $F(T,V)$  comme exemple.  $U(S)$  est une fonction croissante dont la concavité est tournée vers le haut. Pour cette fonction :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V &= T > 0 \text{ (la fonction est croissante)} \\ \left. \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right|_V &= \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V = \frac{T}{C_V} > 0 \text{ (la concavité est vers le haut)} \end{aligned}$$

Comme la capacité calorifique à volume constant est positive, pour des raisons de stabilité comme nous l'avons déjà établi.  $\tilde{f}$  a la concavité opposée à celle de  $f$ , i.e. : tournée vers le bas. En prenant la tangente en un point de  $U$  on a

$$\text{Tan}(S_a) = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{S_a} \hat{=} T_a = \frac{U - U_a}{S - S_a}$$

En interceptant la tangente avec l'axe  $U$  (i.e. :  $S = 0$ ) la valeur trouvée est l'énergie libre.

$$U_{/\text{intercept}} - U_a = -T_a S_a \Leftrightarrow F(T) = U_{/\text{intercept}} = U_a - T_a S_a$$

Or le signe de la tangente est constant et la concavité ne change pas de sens, alors il existe une seule manière d'intercepter l'axe  $U$ . C'est-à-dire que la relation entre  $U$  et  $F$  est univoque, identiquement et sur les mêmes critères la relation entre  $F$  et  $U$  est univoque, donc la relation est bijective.

### 5.1.3 Les autres fonctions thermodynamiques

#### Enthalpie

On définit :

$$H \hat{=} U + PV \Rightarrow dH = TdS + VdP - Xdx + \mu dn$$

donc  $H$  est une fonction des variables  $(S, P, x, n)$ , la relation entre  $H$  et  $U$  étant bijective (transf. de Legendre).  $H$  détermine totalement le système et de plus :

$$\begin{aligned} T &= \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{P,x,n} & V &= \left. \frac{\partial H}{\partial P} \right|_{S,x,n} \\ -X &= \left. \frac{\partial H}{\partial x} \right|_{S,P,n} & \mu &= \left. \frac{\partial H}{\partial n} \right|_{S,P,x} \end{aligned}$$

### L'enthalpie libre (ou fonction de Gibbs)

On réalise une double transformée de Legendre :

$$\begin{aligned} G &\hat{=} U - TS + PV = F + PV = H - TS \\ dG &= -SdT + VdP - Xdx + \mu dn \end{aligned}$$

On remarque que la fonction de Gibbs ne dépend que de  $(T, P, x, n)$ , ce qui justifie le terme de libre comme le volume n'est plus fixé.

### Le grand potentiel

Ce potentiel vient directement de la physique statistique il est obtenu en conjuguant  $U$  sur  $n$  et sur  $S$ .

$$\begin{aligned} J &\hat{=} U - TS - \mu n \\ dJ &= -SdT - PdV - Xdx - nd\mu \end{aligned}$$

#### 5.1.4 Tableau récapitulatif

Variables d'états	Fonction "adaptée"	Différentielle
$(U, V, x, n)$	$S$ : entropie	$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV + \frac{X}{T}dx - \frac{\mu}{T}dn$
$(S, V, x, n)$	$U$ : énergie interne	$dU = TdS - PdV - Xdx + \mu dn$
$(T, V, x, n)$	$F \hat{=} U - TS$ : énergie libre	$dF = -SdT - PdV - Xdx + \mu dn$
$(S, P, x, n)$	$H \hat{=} U + PV$ : enthalpie	$dH = TdS + VdP - Xdx + \mu dn$
$(T, P, x, n)$	$G \hat{=} U - TS + PV$ : enthalpie libre	$dG = -SdT + VdP - Xdx + \mu dn$
$(T, V, x, \mu)$	$J \hat{=} U - TS - \mu n$ : grand potentiel	$dJ = -SdT - PdV - Xdx - nd\mu$

#### 5.1.5 Les relations de Maxwell

Chaque fonction "adaptée" étant reliée de manière biunivoque à  $U$  elles doivent exister une fois le jeu de variables choisi. Chacun des coefficients de la forme différen-

tielle obéit aux relations de Maxwell. La difficulté n'est pas le fait que ces relations doivent exister mais de trouver quand les utiliser dans un problème.

**Exemple :**  $\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P,x,n}$  nous donne le jeu de variables  $(T,P,x,n)$ . La fonction adaptée est  $G$ , donc :

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P,x,n} = - \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_{T,x,n}$$

**Remarque :** Un jeu de variables d'état ne peut pas avoir une variable et sa grandeur conjuguée. Si c'est le cas cela signifie que l'on a fait une erreur.

## 5.2 Propriétés liées à l'extensivité

### 5.2.1 Grandeurs extensives et grandeurs intensives

#### Dérivée d'une grandeur par rapport à une variable extensive unique

Supposons que nous ayons trois variables intensives et au minimum une variable extensive (sinon on ne pourrait spécifier la "taille" du système). On prend une variable extensive, e.g. :  $V = V(T,P,X,\underline{n})$ . On opère à une transformation du système par un facteur d'échelle  $\lambda$ , alors :

$$\lambda V = V(T,P,X,\lambda n)$$

En dérivant l'expression par rapport à  $\lambda$  on obtient :

$$n \left. \frac{\partial V}{\partial n} \right|_{T,P,X} = V(T,P,X,n)$$

et s'il y a qu'une seule variable extensive dans l'ensemble de variables d'état primitives :

$$\left. \frac{\partial V}{\partial n} \right|_{T,P,X} = \frac{V(T,P,X,n)}{n}$$

**Remarque :**  $V$ , ou la variable choisie, doit nécessairement être extensive. En fait notre relation se généralise si  $X$  est une variable (fonction) extensive d'une unique variable extensive,  $x$ , alors :

$$\left. \frac{\partial X}{\partial x} \right| = \frac{X}{x}$$

### A grandeur intensive, variables intensives

Prenons, par exemple,  $\mu = \mu(T, P, X, n)$  on multiplie le système par le facteur d'échelle  $\lambda$ .  $\mu$  étant intensive :

$$\begin{aligned}\mu(T, P, X, n) &= \mu(T, P, X, \lambda n) \\ n \frac{\partial \mu}{\partial n}(T, P, X, n) &= 0\end{aligned}$$

Le potentiel chimique ne dépend donc pas de la variable extensive. Prenons  $P = P(T, V, x, n)$ , en multipliant par la facteur d'échelle :

$$P(T, \lambda V, \lambda x, \lambda n) = P(T, V, x, n)$$

en posant  $\lambda = 1/n$  on obtient :

$$P(T, V/n, x/n, 1) = P(T, V, x, n)$$

donc en généralisant toute fonction intensive n'est fonction que de variables intensives, en effet  $V/n$  et  $x/n$  sont intensives, 1 n'est plus qu'une constante. Par contre si on doit dériver  $P$  par rapport à  $n$  il faudra faire attention au fait qu'il apparaît dans  $V/n$  et  $x/n$ .

### 5.2.2 Application aux fonctions thermodynamiques

Les fonctions thermodynamiques que nous avons utilisé sont toutes extensives. Ce qui nous permet de définir des densités de ces grandeurs thermodynamiques. e.g. :

$$u \hat{=} \frac{U}{n} ; s \hat{=} \frac{S}{n} ; v \hat{=} \frac{V}{n} ; \xi \hat{=} \frac{x}{n}$$

avec  $u$  l'énergie molaire,  $s$  l'entropie molaire,  $v$  le volume molaire. Ces densités sont le rapport de deux grandeurs extensives, elles sont donc intensives. A priori  $u$  est une fonction de  $S, V, x, n$ . Or a une grandeur intensive on a des variables intensives  $\Rightarrow u = u(s, v, \xi)$ . Pour caractériser un système en tenant compte de sa taille on a :

$$U = nu(s, v, \xi)$$

Et identiquement pour les autres fonctions thermodynamiques :

$$\begin{aligned}F &= nf(T, v, \xi) \\ H &= nh(s, P, \xi) \\ G &= ng(T, P, \xi)\end{aligned}$$

Dans le cas du grand potentiel  $n$  n'apparaît pas dans son jeu de variables. On ne peut donc diviser par cette quantité. On prend l'une de ses variables extensives,  $V$ , les densités ne seront plus molaires mais volumiques.

$$J = V\tilde{j}(T, x/V, \mu)$$

### 5.2.3 Expression formelle des fonctions thermodynamiques

#### Fonctions homogènes et relations d'Euler

##### Définition 5.2.1 (fonction homogène)

Une fonction  $f$  est dite homogène de degré  $k$  pour les variables  $x, y$  si :

$$f(\lambda x, \lambda y) = \lambda^k f(x, y), \forall x, y$$

##### Exemple :

- $x^2 + 3y^2$  a pour degré  $k = 2$ .
- $1/y + y/x^2$  a pour degré  $k = -1$ .
- $1/y + 1/x^2$  n'est pas une fonction homogène.

En prenant une fonction homogène, mettons pour les variables  $x$  et  $y$ , et en dérivant par rapport à  $\lambda$  on obtient :

$$x \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y + y \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x = k \lambda^{k-1} f$$

En posant  $\lambda = 1$  on obtient la relation d'Euler donnant :

$$x \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y + y \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x = k f$$

#### Homogénéité de la relation fondamentale

On se place dans la représentation d'énergie et on multiplie le tout par un facteur d'échelle  $\lambda$ . L'énergie interne étant une fonction extensive :

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda x, \lambda n) = \lambda U(S, V, x, n)$$

Donc l'énergie interne est une fonction homogène de degré un. La relation d'Euler étant :

$$S \underbrace{\frac{\partial U}{\partial S}}_T \Big|_{V,x,n} + V \underbrace{\frac{\partial U}{\partial V}}_{-P} \Big|_{S,x,n} + x \underbrace{\frac{\partial U}{\partial x}}_{-X} \Big|_{S,V,n} + n \underbrace{\frac{\partial U}{\partial n}}_{\mu} \Big|_{S,V,x} = U$$

$$ST(S,V,x,n) - VP(S,V,x,n) - xX(S,V,x,n) + n\mu(S,V,x,n) = U(S,V,x,n)$$

En marquant bien le fait que  $T, P, X, \mu$  restent des fonctions de  $(S, V, x, n)$ .

### Répercussion sur les fonctions thermodynamiques

Donc, en prenant les fonctions thermodynamiques :

$$\begin{aligned} F &\hat{=} U - TS = -VP - xX + n\mu \\ H &\hat{=} U + PV = TS - xX + n\mu \\ G &\hat{=} U - TS + PV = -xX + n\mu \\ J &\hat{=} U - TS - n\mu = -VP - xX \end{aligned}$$

On peut obtenir la même chose en utilisant, p.ex. :  $F(T, V, x, n)$ . Si on multiplie par  $\lambda$  :

$$F(T, \lambda V, \lambda x, \lambda n) = \lambda F(T, V, x, n)$$

est donc une fonction homogène de degré un, pour les variables  $V, x, n$ , qui par application de la relation d'Euler donne :

$$\begin{aligned} F(T, V, x, n) &= V \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{x,n,T} + x \frac{\partial F}{\partial x} \Big|_{V,n,T} + n \frac{\partial F}{\partial n} \Big|_{V,x,T} \\ F(T, V, x, n) &= -VP(T, V, x, n) - xX(T, V, x, n) + n\mu(T, V, x, n) \end{aligned}$$

nous donnant bien la valeur déjà trouvée. En fait toutes les fonctions thermodynamiques sont des fonctions homogènes de degré 1 de leurs variables extensives.

En prenant le cas d'un fluide l'énergie interne est fonction de  $(S, V, n)$  et on passe à l'enthalpie libre soit au jeu de variables  $(T, P, n)$ , i.e. : on passe d'un système à trois variables extensives à un système à une variable extensive. Donc  $G$  est une fonction homogène de degré 1 pour  $n$  nous donnant

$$G = n \frac{\partial G}{\partial n} \Big|_{T,P} = n\mu(T, P)$$

comme  $\mu$  est intensive elle ne peut pas être fonction de  $n$ . Pour obtenir cette relation il faut nécessairement qu'il n'y ait qu'une seule variable extérieure. (**Remarque** : ces notions de variables intensives et extensives n'existent que pour des systèmes à couplage thermodynamique faible.)

On ne peut pas faire autant de transformations de Legendre que l'on veut, il faut au moins garder une variable extensive.

### 5.2.4 La relation de Gibbs-Duhem

En prenant la différentielle de l'énergie :

$$dU = TdS - PdV - Xdx + \mu dn$$

et en différenciant la relation que nous avons obtenu par les critères d'extensivité

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP - Xdx - x dX + \mu dn + nd\mu$$

Ce qui implique que la somme des variables qui ne se trouvent pas dans la relation précédente s'annule. Soit :

$$SdT - VdP - x dX + nd\mu = 0$$

C'est-à-dire que  $(dT, dP, dX, d\mu)$  forment une famille liée. Habituellement on singularise le potentiel chimique

$$d\mu = -\frac{S}{n}dT + \frac{V}{n}dP + \frac{x}{n}dX$$

donc le potentiel chimique est une fonction de  $(T, P, X)$  (grandeurs intensives comme attendu) et plus intéressant encore on a les relations de Duhem :

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{P, X} = -\frac{S}{n} ; \left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_{T, X} = \frac{V}{n} ; \left. \frac{\partial \mu}{\partial X} \right|_{T, P} = \frac{x}{n}$$

#### Application aux fluides

Dans ce cas  $\mu = \mu(T, P)$ . Les relations de Duhem nous donnent :

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

En prenant un mélange de deux espèces chimiques, inertes, on a l'enthalpie libre  $G(T, P, n_1, n_2)$  fonction homogène de degré 1 des variables  $n_1$  et  $n_2$ , alors :

$$n_1 \left. \frac{\partial G}{\partial n_1} \right|_{T, P, n_2} + n_2 \left. \frac{\partial G}{\partial n_2} \right|_{T, P, n_1} = G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2$$

donc :  $dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2$  mais aussi :  $dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$  donnant :

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = -SdT + VdP$$

## 5.3 Conséquences du troisième principe

Pour commencer rappelons que le troisième principe énonce le fait que l'entropie tend vers zéro lorsque la température tend vers zéro, et cela quelque soit le jeu de variables. De fait toutes les dérivées, premières, de  $S$  tendent vers zéro. Sauf celle par rapport à  $T$  que l'on ne sait pas spécifier (pour l'instant).

### 5.3.1 Comportement des coefficients de réponse à basse température

#### Coefficients thermoélastiques

« Coefficients thermoélastique » : grandeurs qui caractérisent le système à une réponse extérieure. Ici on utilise

$$\alpha \hat{=} \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P, x, n} = \text{coeff. de dilatation volumique}$$

$$\beta \hat{=} \left. \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{V, x, n}$$

Pour le coefficient de dilation le jeu de variables est  $(T, P, x, n)$  soit celui de l'enthalpie libre. On peut utiliser une relation de Maxwell :

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P, x, n} = - \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_{T, x, n}$$



### 5.3. Conséquences du troisième principe

Donc on peut caractériser le comportement de  $\alpha$  quand  $T \rightarrow 0$ . Identiquement pour  $\beta$  on a une relation de Maxwell mais la fonction adaptée est l'énergie libre, nous donnant

$$\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{V,x,n} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,x,n}$$

soit  $\beta \rightarrow 0$  quand  $T \rightarrow 0$ . (**Remarque** :  $\alpha$  n'est pas forcément positif, il existe des corps qui ont leur coefficient de dilatation négatif, e.g. : l'eau entre 0 et 4°C.)

#### Capacités calorifiques

$$C_V \hat{=} T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V,n,x} \quad \text{à volume constant}$$
$$C_P \hat{=} T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{P,n,x} \quad \text{à pression constante}$$

Pour la capacité calorifique à volume constant de la différentielle de  $S$  toutes les différentielles sont maintenues constantes mis à part celle sur l'énergie interne. Pour la capacité calorifique à pression constante la fonction adaptée est l'enthalpie. Ce qui nous donne finalement :

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,n,x}$$
$$C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{P,n,x}$$

#### 5.3.2 Comportement des fonctions thermodynamiques à basse température

Le problème est qu'on ne connaît pas le comportement des capacités calorifiques quand  $T \rightarrow 0$ , comme on dérive par rapport à  $T$ . En supposant que nous soyons capable d'intégrer l'entropie nous avons :

$$S(T,V,n,x) = \int_0^T dT \frac{1}{T} C_V(T,V,n,x) + \varphi(V,n,x)$$

quand la température tend vers zéro l'intégrale s'annule comme on intègre de 0 à 0, il nous reste la constante d'intégration  $\varphi$  celle-ci, indépendante de  $T$ , est nulle car

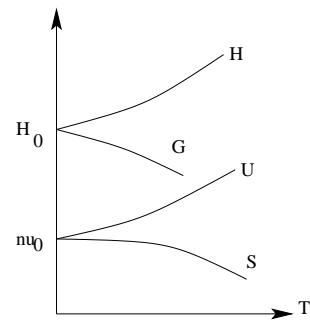
l'entropie s'annule pour  $T = 0$  (troisième principe). Donc :

$$S(T, V, n, x) = \int_0^T dT \frac{1}{T} C_V(T, V, n, x)$$

il faut que cette intégrale converge, en  $T \rightarrow 0$ , par conséquent  $C_V$  doit tendre vers zéro, quand  $T \rightarrow 0$ , au moins aussi rapidement que  $\sqrt{T}$ . Identiquement pour  $C_P$ .

### 5.3.3 Expression de l'entropie en fonction de grandeurs mesurables

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial T} &= -S \rightarrow 0 \text{ quand } T \rightarrow 0 \\ \frac{\partial G}{\partial T} &= -S \rightarrow 0 \text{ quand } T \rightarrow 0 \\ \frac{\partial U}{\partial T} &= C_V \rightarrow 0 \text{ quand } T \rightarrow 0 \\ \frac{\partial H}{\partial T} &= C_P \rightarrow 0 \text{ quand } T \rightarrow 0 \end{aligned}$$



Toutes ces fonctions ont une tangente horizontale quand  $T \rightarrow 0$ . Dans notre cas on est dans une approximation non relativiste, l'énergie est définie à une constante, extensive, près  $U_0 = nu_0$ . Comme  $F \hat{=} U - TS$ , cela implique  $F \rightarrow U_0$  quand  $T \rightarrow 0$ . Si l'entropie était définie à une constante près elle modifierait le comportement de  $F$ , le troisième principe est là pour remédier à cela. L'analyse de  $H$  et  $G$  se fait à l'instar de celle sur  $F$ .

### 5.3.4 Expression de l'entropie en fonction de grandeurs mesurables

Expérimentalement il faut le tableau des grandeurs mesurables idoines. Généralement  $C_P$  est une grandeur assez simple à déterminer, on va travailler avec cette capacité. On calcule avec les quantités molaires (caractéristiques du corps sans avoir à spécifier sa taille).

$$s(T, P) = \int_0^T dT \frac{1}{T} C_P(T, P)$$

### 5.3. Conséquences du troisième principe

La constante d'intégration étant nulle par le troisième principe. On suppose que durant la transformation le système ne subit pas de transition(s) de phase(s). Néanmoins si on est en présence d'une transition de phase, mettons une, l'expression de  $s$  devient.

$$s(T,P) = \int_0^{T_{\alpha\beta}} dT \frac{1}{T} C_P^\alpha(T,P) + \frac{L_{\alpha\beta}}{T_{\alpha\beta}} + \int_{T_{\alpha\beta}}^T dT \frac{1}{T} C_P^\beta(T,P)$$

Avec  $T_{\alpha\beta}$  la température de transition de phase et  $L_{\alpha\beta}$  est la chaleur latente qui est toujours positive dans le sens des basses températures au hautes températures. (**Remarque** : tant qu'il y a deux phases en équilibre la température ne varie pas.)

CHAPITRE 5. *Les fonctions thermodynamiques*

# Chapitre 6

## Evolution et recherche de l'équilibre

### 6.1 Introduction : notion de potentiel

#### 6.1.1 Le potentiel en mécanique (ou électrostatique ...)

Pour une fonction potentiel on a les propriétés suivantes

- (i) le sens de l'évolution est donné par le fait que le potentiel décroît.
- (ii) équilibre : potentiel minimum.
- (iii) récupérer l'énergie "perdue" (ayant des forces dissipatives).

**Exemple :**

- Pour un ressort :  $E_p = \frac{1}{2}k(l - l_0)^2$  si on part d'une longueur  $l_i$  une fois la contrainte relâchée  $l$  évolue de telle sorte que  $l \rightarrow l_0$  qui minimise  $E_p$  à la condition qu'il y ait dissipation de l'énergie (sinon il oscille "bêtement").
- Pour un point de masse  $m$  dans un champ de pesanteur  $E_p = mgz$ , l'énergie décroît comme  $z$  décroît. Le minimum du potentiel dépend du minimum atteignable pour  $z$ . L'énergie est dissipée en chaleur lors du choc.
- Pour un condensateur on a l'énergie potentielle  $E_p = \frac{1}{2}\frac{q^2}{C}$  (**Remarque :**  $q$  est la variable à utiliser comme celle-ci est la variable d'état primitive). L'équilibre se forme pour  $q = 0$  (et  $E_p = 0$ ). La dissipation se fait par effet Joule.

## 6.1.2 Potentiels en thermodynamique

### Sens d'évolution des systèmes

On travaille avec les deux principes :

$$\begin{aligned} \textcircled{1} \quad \Delta U &\hat{=} U_f - U_i = W + W_\chi + Q \\ \textcircled{2} \quad \Delta S &\hat{=} S_f - S_i \geq \int_{i \rightarrow f} \frac{\delta Q}{T^{\text{ext}}} \end{aligned}$$

Le second principe nous donnera le sens d'évolution.

### Conditions générales d'équilibre

On rappelle que les paramètres extérieurs sont les variables fixées par l'opérateur. Les variables internes sont des grandeurs libres de fluctuer qui sont définies quand le système est à l'équilibre (soit au moins en  $(i)$  et en  $(f)$ ), e.g. :  $U, V$  (à partir de maintenant),  $y$ .

**Exemple :**  $U, x, y$ . Supposons qu'on mette ce système en contact avec un thermostat  $(\tau, T_0)$ , il y aura échange de chaleur.

$$\begin{aligned} \text{Paramètres extérieurs :} & \quad T_0, x \\ \text{Variables internes :} & \quad U, y \end{aligned}$$

Le système global,  $\mathcal{S}_g = \mathcal{S} \cup \mathcal{S}^{\text{ext}}$ , est isolé et le couplage est faible. On lui applique la condition d'entropie maximale.

## 6.2 Potentiels pour un système thermiquement isolé

### 6.2.1 L'entropie comme potentiel

#### Système totalement isolé

Un système totalement isolé suit le principe d'entropie maximale. Avec les variables  $(U, V, x, n ; y)$   $y$  étant une variable qui va devenir interne.

$$\bar{S} = \bar{S}(U, V, x, n ; \underline{y})$$

Le sens d'évolution d'un état  $(i)$  à un état  $(f)$  est tel que :

$$\bar{S}(U, V, x, n ; \underline{y}_f) \geq \bar{S}(U, V, x, n ; \underline{y}_i)$$

## 6.2. Potentiels pour un système thermiquement isolé

L'équilibre est donné par :

$$\frac{\partial \bar{S}}{\partial y}(U, V, x, n ; y) = 0 \rightarrow y_e$$

(à condition qu'on laisse le système aller à l'équilibre). Et on a la condition de stabilité :

$$\frac{\partial^2 \bar{S}}{\partial y^2}(U, V, x, n ; y_e) < 0$$

### Système adiabatiquement isolé

Le système ne reçoit ni chaleur ni travail chimique. Des deux principes on obtient

$$\begin{aligned} \textcircled{1} \quad \Delta U^{\text{ad}} &= W \\ \textcircled{2} \quad \Delta S &\geq 0 \end{aligned}$$

avec  $\bar{S}$  maximale pour l'état d'équilibre (postulat). Pour un système global union du système d'étude et du milieu extérieur,  $\mathcal{G} = \mathcal{U} \cup \mathcal{S}$  (couplage faible). Comme le système ne reçoit que du travail le milieu extérieur peut-être remplacé par un système purement mécanique.

$$\Rightarrow S_g = S_u + S^{\text{ext}} \equiv S_u + C^{te}$$

On prend le cas particulier où le milieu extérieur est un réservoir de volume, c'est-à-dire  $W = -P_0(V_f - V_i)$ , ce qui par le premier principe nous donne :

$$\begin{aligned} U_f - U_i &= -P_0(V_f - V_i) \\ \Leftrightarrow U_f + P_0V_f &= U_i + P_0V_i \end{aligned}$$

On définit l'enthalpie externe comme :  $H_0 \hat{=} U + P_0V$ , externe car la pression n'est pas celle du système d'étude mais de celle du milieu externe. Donc la transformation est à enthalpie externe constante. L'enthalpie externe joue ici le rôle que l'énergie interne jouait au paragraphe précédent (i.e. : celui d'une quantité conservée).

$U$  et  $V$  deviennent des variables internes mais  $H_0$  est un paramètre extérieur.

$$dU = -P_0dV$$

Les paramètres extérieurs sont,  $x, n, P_0, H_0$ , ce qui nous donne explicitement :

$$\bar{S} = \bar{S}(H_0, P_0, x, n ; y)$$

$y$  étant une variable interne quelconque.

### Conditions d'évolution et d'équilibre

L'entropie du système pour  $(H_0, P_0, x, n)$  fixés est telle que :

$$S(H_0, P_0, x, n ; V_f, y_f) \geq S(H_0, P_0, x, n ; V_i, y_i)$$

L'équilibre se forme aux points stationnaires, au premier ordre, de l'entropie.

$$d\bar{S}_{x,n} = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV + \frac{Y}{T}dy$$

en utilisant la condition d'isenthalpicité externe on peut substituer  $dU$  par  $-P_0dV$ ,  $P_0$  étant un paramètre extérieur.

$$d\bar{S}_{x,n,H_0,P_0} = \frac{1}{T}(P - P_0)dV + \frac{Y}{T}dy$$

La condition de stationnarité,  $d\bar{S} = 0$ , nous donne, sachant que  $(dV, dy)$  sont indépendants, les deux équations suivantes.

$$\left| \begin{array}{l} P = P_0 \\ Y = 0 \end{array} \right. \Rightarrow \left| \begin{array}{l} P(H_0, P_0, x, n ; V_e, y_e) = P_0 \\ Y(H_0, P_0, x, n ; V_e, y_e) = 0 \end{array} \right.$$

Soient deux équations, à deux inconnues, couplées nous donnant  $V_e$  et  $y_e$  dépendants des paramètres extérieurs. En réinjectant  $y_e$  et  $V_e$  dans  $\bar{S}$  on obtient  $S$  dépendant uniquement des paramètres extérieurs.

## 6.2.2 Potentiels équivalents à l'entropie

### L'énergie interne comme potentiel

Nous avons déjà vu que l'on peut traduire la relation fondamentale en représentation d'énergie. Pour un système isolé.

$$d\bar{S} = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV + \frac{X}{T}dx - \frac{\mu}{T}dn + \frac{Y}{T}dy$$

$y$  étant une variable interne. Le système étant isolé la condition d'équilibre et celle de stabilité s'écrivent en termes de  $Y$  comme :

$$\begin{aligned} Y &= 0 \rightarrow y_e \\ \left. \frac{\partial Y}{\partial y} \right|_{y_e} &< 0 \end{aligned}$$



## 6.2. Potentiels pour un système thermiquement isolé

On veut utiliser  $U$  comme potentiel thermodynamique  $\bar{U} = \bar{U}(S, V, n, x ; y)$ .

$$d\bar{U}|_{y_e} = TdS - PdV - Xdx + \mu dn - \underbrace{Ydy}_{\equiv 0}$$

donc,  $Y(U, V, x, n ; y) = T \frac{\partial \bar{S}}{\partial y} \Big|_{U, V, n, x}$ , avec l'entropie comme potentiel. Dans le cas de l'énergie interne comme potentiel on en déduit,

$$Y(S, V, n, x ; y) = -\frac{\partial \bar{U}}{\partial y} = 0 \text{ en } y_e$$

est la condition d'équilibre. La condition de stabilité est donnée par :

$$\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial y^2} \Big|_{S, V, n, x} > 0 \text{ en } y = y_e$$

en effet, en prenant  $Y = Y(U, V, n, x ; y)$  où la fonction adaptée est l'entropie. On peut pour passer dans la représentation en énergie exprimer  $U$  en tant que  $U = U(S, V, n, x ; y)$ . Ce qui par substitution donne :

$$Y = Y[(S, V, n, x), V, n, x ; y]$$

La condition de stabilité s'écrit,

$$\begin{aligned} \frac{\partial Y}{\partial y} \Big|_{S, V, n, x} &= \frac{\partial Y}{\partial y} \Big|_{U, V, x, n} + \frac{\partial Y}{\partial U} \Big|_{V, n, x, y} \times \underbrace{\frac{\partial U}{\partial y} \Big|_{S, V, x, n}}_{\equiv Y=0 \text{ en } y_e} < 0 \\ \frac{\partial Y}{\partial y} \Big|_{S, V, n, x} < 0 &\Leftrightarrow -\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial y^2} \Big|_{S, V, n, x} < 0 \end{aligned}$$

Nous donnant la condition de stabilité telle qu'énoncée ci-avant.

### L'enthalpie comme potentiel

Un prend un système adiabatiquement isolé. Une fois l'équilibre atteint on a  $P = P_0$ , soit  $H_0 = H \hat{=} U + PV$ . On peut prendre  $\bar{H}$  comme nouveau potentiel thermodynamique dont le jeu de variables est  $(S, P, x, n ; y)$ . A l'instar du cas précédent on a :

$$\begin{aligned} Y &= 0 \rightarrow y_e \\ \frac{\partial^2 \bar{H}}{\partial y^2} \Big|_{S, P, x, n} &> 0 \end{aligned}$$

## 6.3 Potentiels dans un environnement constitué d'un thermostat et de réservoirs

### 6.3.1 Contact limité à un thermostat

Pour un thermostat  $\mathcal{T}$  dont la température est maintenue à  $T_0$ . On a

$$\begin{aligned}\Delta U &\hat{=} U_f - U_i = Q \\ \Delta S &\hat{=} S_f - S_i \geq \frac{Q}{T_0}\end{aligned}$$

Soit  $\Delta U \leq T_0 \Delta S$ . En prenant l'énergie libre extérieure:  $F_0 \hat{=} U - TS$ ,

$$\begin{aligned}\Leftrightarrow \bar{F}_0(T_0, V, x, n; U) &= U - T_0 S(V, n, x; U) \\ \Rightarrow \Delta F_0 &\leq 0\end{aligned}$$

#### Caractérisation de l'équilibre

On a  $\bar{F}_0 = \bar{F}_0(T_0, V, x, n; U, y)$ , pour démontrer que c'est le minimum on travaille sur des variations d'un système isolé union du système d'étude et de son milieu extérieur.

$$\Delta S_g = \Delta S + \Delta S_{\mathcal{T}}^{\text{ext}}$$

et  $\Delta S_{\mathcal{T}} = -Q/T_0$ , avec  $Q = \Delta U$ , nous donnant :

$$\Delta \bar{S}_g = \Delta \bar{S} - \frac{\Delta U}{T_0} = \frac{-1}{T_0} (\Delta \bar{F}_0)$$

donc le maximum de  $\bar{S}_g$  est obtenu pour le minimum de  $\bar{F}_0$ .

**Expression des conditions d'équilibre.** Si le contact entre le thermostat et le système dure jusqu'à formation de l'état d'équilibre. Alors les conditions suivantes :

$$\left\| \begin{array}{l} T = T_0 \\ Y = 0 \end{array} \right\| \Rightarrow \left\| \begin{array}{l} T(V, x, n; U_e, y_e) = T_0 \\ Y(V, x, n; U_e, y_e) = 0 \end{array} \right\|$$

évidemment les valeurs d'équilibres  $U_e$  et  $y_e$  dépendent des paramètres extérieurs. A l'équilibre :

$$\bar{F}(T_0, V, x, n; U_e[T_0, V, x, n], y_e[T_0, V, x, n]) = F(T_0, V, x, n)$$

qui est l'énergie libre du système.

**Méthode équivalente fondée sur la représentation d'énergie** On généralise le jeu que nous avons fait entre l'entropie et l'énergie interne.

$$\begin{aligned}\bar{F}_0 &= \bar{U} - T_0 S \\ d\bar{U} &= T dS - Y dy\end{aligned}$$

En portant  $d\bar{U}$  dans  $d\bar{F}_0$  on obtient

$$d\bar{F}_0 = (T - T_0) dS - Y dy$$

expression qui n'est certes pas exceptionnelle mais qui présente l'avantage de n'avoir l'entropie uniquement avec  $(T - T_0)$  comme coefficient, i.e. : en équilibre avec le thermostat on aura toujours  $T = T_0$  (ce qui en fait n'avait rien d'obligatoire). (**Remarque** : cette relation est mathématique, c'est l'énergie interne, et non l'entropie, que le système échange.) Tel que nous venons d'écrire la relation nous obtenons :

$$\left. \frac{\partial \bar{F}_0}{\partial S} \right|_y = 0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial \bar{F}_0}{\partial y} \right|_S = 0$$

### Application à un exemple simple

On prend un système constitué de deux volumes séparés par une paroi, mobile. Le tout est thermostaté par le milieu extérieur. Le volume total est conservé,  $V_1 + V_2 = V$ , le système échange de l'énergie, sous forme de chaleur, avec le thermostat. Ainsi on a trois variables internes :

$$U_1, U_2, V_1$$

L'énergie libre externe est donnée par :  $\bar{F}_0 \hat{=} U - T_0 \bar{S}(V, n_1, n_2 ; U_1, U_2, V_1)$ . Afin d'illustrer les propos du précédent paragraphe on écrit :

$$\bar{F}_0 = \bar{U}_1(S_1, V_1, n_1) + \bar{U}_2(S_2, V - V_1, n_2) - T_0 S_1 - T_0 S_2$$

(naturellement le couplage faible est sous-entendu). Pour chacun des compartiments on a :

$$d\bar{U}_i = T_i dS_i - P_i dV_i \quad i = 1, 2$$

en injectant cela dans la différentielle et en simplifiant on a :

$$d\bar{F}_0|_{T_0, V, n_1, n_2} = (T_1 - T_0) dS_1 + (T_2 - T_0) dS_2 - (P_1 - P_2) dV_1$$

Comme  $(dS_1, dS_2, dV_1)$  constituent une famille libre, on a directement, nécessairement, annulation des coefficients de la forme différentielle, soit :

$$\left\| \begin{array}{l} T_1 = T_0 \\ T_2 = T_0 \\ P_1 = P_2 \end{array} \right.$$

### 6.3.2 Contact simultané avec un thermostat et un réservoir autre

#### Réservoir de volume

Le travail échangé entre le réservoir de volume et le système est  $W = -P_0\Delta V$ . La chaleur étant la quantité à ajouter pour conserver l'énergie –premier principe– on a :

$$Q = \Delta U - W = \Delta U - (-P_0\Delta V)$$

Du second principe on a :

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_0}$$

Ainsi :  $\Delta U + P_0\Delta V - T_0\Delta S \leq 0$ , en prenant l'enthalpie libre externe,  $G_0 \hat{=} U - T_0S + P_0V$ , on a directement :

$$\Delta G_0 \leq 0$$

i.e. : l'enthalpie libre externe diminue, entre deux états d'équilibre ((i) et (f)). Hors d'équilibre on ne peut pas définir  $G_0$ .

**Conditions d'équilibres.** En prenant la fonction adaptée  $\overline{G}_0(T_0, P_0, x, n ; U, V, y)$ , on applique le postulat d'entropie maximale sur le système global,  $\mathcal{G} = \mathcal{S} \cup \mathcal{T} \cup \mathcal{R}$ , comme l'accroissement d'entropie de l'ensemble des réservoirs est :

$$\Delta S_{\mathcal{T} \cup \mathcal{R}} = \frac{-Q}{T_0} = -\frac{\Delta U + P_0\Delta V}{T_0}$$

Nous donnant la variation d'entropie globale.

$$\Delta S_{\mathcal{G}} = \Delta \overline{S} - \frac{\Delta U + P_0\Delta V}{T_0} = \frac{-1}{T_0} \Delta \overline{G}_0$$

### 6.3. Potentiels dans un environnement constitué d'un thermostat et de réservoirs

Donc le maximum de l'entropie est obtenu pour un minimum de  $\overline{G}_0$ ,  $T_0$  étant définie positive. Les points stationnaires de  $\overline{G}_0$  sont ceux de  $S_G$ . En fixant les paramètres extérieurs.

$$\begin{aligned} d\overline{G}_0|_{T_0, P_0, x, n} = 0 &\Leftrightarrow d\overline{G}_0 = d\overline{U} - T_0 dS + P_0 dV \\ &\Leftrightarrow d\overline{G}_0 = (T - T_0) dS - (P - P_0) dV - Y dy \end{aligned}$$

comme  $d\overline{U} = TdS - PdV - Ydy$ . Soit à l'équilibre et en explicitant la dépendance des différentes grandeurs on obtient.

$$\left\{ \begin{array}{l} T(T_0, P_0, x, n ; S_e, V_e, y_e) = T_0 \\ P(T_0, P_0, x, n ; S_e, V_e, y_e) = P_0 \\ Y(T_0, P_0, x, n ; S_e, V_e, y_e) = 0 \end{array} \right.$$

en résolvant le tout,  $S_e = S_e(T_0, P_0, x, n)$ ,  $V_e = V_e(T_0, P_0, x, n)$  et  $y_e = y_e(T_0, P_0, x, n)$ . Soit à l'équilibre l'enthalpie libre externe s'identifie à l'enthalpie libre du système.

$$\overline{G}_0(T_0, P_0, x, n) = G(T_0, P_0, x, n)$$

#### Autres réservoirs

Identiquement pour un thermostat et un réservoir de matière la fonction adaptée est le grand potentiel, externe,  $J_0 \hat{=} U - T_0 S + \mu_0 n$ . De l'expression de sa différentielle et en substituant  $d\overline{U}$  par son expression on trouve.

$$dJ_0|_{V, T_0, \mu_0} = (T - T_0) dS + (\mu - \mu_0) dn - Y dy$$

(Remarque : ainsi on a :  $Y = - \frac{\partial U}{\partial y} \Big|_{S, V, n} = - \frac{\partial J_0}{\partial y} \Big|_{T_0, V, \mu_0}$ )

### 6.3.3 Les fonctions thermodynamiques comme potentiels

Comme on vient de le voir quand on met le système en contact, uniquement, avec un thermostat la fonction adaptée est l'énergie libre externe,  $\overline{F}_0(T_0, V, x, n)$ ,  $U$  et  $y$  étant les variables internes, indépendantes, du problème.  $\overline{F}_0$  est donc une fonction de deux variables décrivant un (hyper-)surface  $\mathbb{R}^2$ , immergée dans  $\mathbb{R}^3$ . On cherche le minimum de  $\overline{F}_0$ .

(i) à  $y$  fixé,  $\Rightarrow T = T_0$ , donne un minima,

$$\Rightarrow \overline{F}_0(U_e(T_0 ; y) ; y) = \overline{F}(T_0 ; y)$$

(ii) on cherche à minimiser l'énergie libre par rapport à  $y$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial \bar{F}}{\partial y} \right|_{T,V,x,n} = 0$$

Identiquement pour un système en contact avec un thermostat et un réservoir de volume la fonction adaptée est l'enthalpie libre  $G_0(T_0, P_0, x, n; V, n)$  dont la résolution se fait à l'instar du cas précédemment traité.

Supposons que nous ayons une variable interne,  $y$ , et que l'on cherche la valeur d'équilibre de  $y$ ,  $y_e$ . On trouve  $y_e$  pour  $\left. \partial \bar{F} / \partial y \right|_{V,x,n,T} = 0$ , normal, de même  $\left. \partial \bar{G} / \partial y \right|_{T,P,x,n} = 0$  nous donne aussi cette valeur d'équilibre, ... il suffit de la dérivée première de n'importe quelle fonction thermodynamique, celle-ci étant promue au rang de potentiel thermodynamique. Il nous suffit de prendre la fonction en adéquation avec le jeu de variables d'état que nous avons. Que le système ait été en contact avec un thermostat, ou non.

## 6.4 Variation des potentiels et échanges d'énergie

On suppose ( $i$ ) et ( $f$ ) fixés et on essaie de voir ce que l'on peut en tirer.

### 6.4.1 Chaleur de transformation

#### Chaleur à volume constant

Toutes les variables primitives autres que  $U$  l'énergie internes sont fixées alors :

$$Q_V = \Delta U \hat{=} U_f - U_i (*)$$

Comme il n'y a pas de travail, du premier principe on obtient l'expression (\*).

#### Chaleur à pression constante

On se place à pression, extérieure, constante,  $P_0$ . Alors le travail est

$$W = -P_0 \Delta V \Rightarrow \Delta U = Q_P - P_0 \Delta V_0$$

#### 6.4. Variation des potentiels et échanges d'énergie

Alors en utilisant l'enthalpie externe,  $H_0 = U + P_0V$ , la chaleur à pression constante est égale à la variation de l'enthalpie externe.

$$Q_P = \Delta H_0$$

Si le système est en équilibre avec le réservoir, de volume, alors  $P_i = P_f = P_0$  et la variation de l'enthalpie externe s'identifie à la variation de l'enthalpie du système  $\Rightarrow \Delta H_0 = \Delta H$ .

#### 6.4.2 Travail récupérable

##### Préliminaire

Pour se faciliter le problème et comme ce qui nous intéresse est le travail récupérable on définit

$$\mathcal{T} \hat{=} -W$$

En utilisant  $W' = W - (-P_0\Delta V)$  le travail auquel on soustrait le travail des forces de pression. Il nous reste tous les travaux intéressants, électrique, chimique, magnétique, ... Par analogie on définit :

$$\mathcal{T}' \hat{=} -W' = \mathcal{T} - P_0\Delta V$$

##### Travail récupérable dans un processus adiabatique

Si le processus est adiabatique du premier principe on a immédiatement,

$$\begin{aligned}\mathcal{T}^{\text{ad}} &= -\Delta U \\ \mathcal{T}'^{\text{ad}} &= \mathcal{T}^{\text{ad}} - P_0\Delta V = -\Delta H_0\end{aligned}$$

A l'instar du cas précédent si  $P_i = P_f = P_0$ , on a  $\mathcal{T}'^{\text{ad}} = -\Delta H_0 = -\Delta H$ .

##### Travail maximum récupérable dans une transformation monotherme

Par utilisation conjointe des deux principes

$$\begin{aligned}\textcircled{1} \quad \Delta U &= W + Q \\ \textcircled{2} \quad \Delta S &\geq \frac{Q}{T_0}\end{aligned}$$

## CHAPITRE 6. Evolution et recherche de l'équilibre

Le système étant en contact avec le thermostat de température, fixée,  $T_0$ . En éliminant  $Q$  on a

$$W \geq \Delta F_0 \Rightarrow \mathcal{T} \leq -\Delta F_0$$

Idem, si  $T_f = T_i = T_0$ , alors  $\mathcal{T} \leq -\Delta F$ . Pour  $\mathcal{T}' = \mathcal{T} - P_0\Delta V$ .

$$\mathcal{T}' \leq (-\Delta F_0 - P_0\Delta V \equiv -\Delta G_0)$$

avec  $G_0$  l'enthalpie libre externe qui fait intervenir le thermostat et le réservoir de volume. Si  $T_i = T_f = T_0$  et  $P_i = P_f = P_0$ , alors,

$$\mathcal{T}' \leq \Delta G$$

## 6.5 Analyse de la stabilité des systèmes

### 6.5.1 Conditions locales de stabilité

En regardant le voisinage d'un point stationnaire on peut juger de l'aspect local de la stabilité.

#### Premier exemple : stabilité vis-à-vis des échanges de chaleur

En prenant l'énergie libre externe,  $\bar{F}_0 = \bar{U} - T_0S$ , dont le jeu de variable est  $(T_0, V, x, n, U)$ , mais dans notre cas on utilisera  $S$  à la place de  $U$ . Alors :

$$\frac{\partial \bar{F}_0}{\partial S} = T(S_e) - T_0 = 0$$

est la condition de stationnarité. Avec la condition de stabilité :

$$\left. \frac{\partial^2 \bar{F}_0}{\partial S^2} \right|_{S_e} > 0 \Leftrightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_{S_e} > 0$$

Comme ce raisonnement doit être vrai quelque soit la température du thermostat on peut généraliser à

$$\frac{\partial T}{\partial S} > 0 \Leftrightarrow C_V > 0$$

Comme  $C_V \hat{=} T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{V, x, n}$ .



### Deuxième exemple : stabilité vis-à-vis d'échanges simultanés de volume et de chaleur

Pour le système en contact avec un thermostat,  $T_0$ , et un réservoir de volume,  $P_0$ . On prend l'enthalpie libre externe :  $G_0 \hat{=} U - T_0S + P_0V$ . Alors on a le système :

$$\left\| \begin{array}{l} \left. \frac{\partial \bar{G}_0}{\partial S} \right|_{S_e, V_e} = 0 \\ \left. \frac{\partial \bar{G}_0}{\partial V} \right|_{S_e, V_e} = 0 \end{array} \right.$$

On effectue le développement de Taylor au second ordre autour de l'équilibre,

$$\bar{G}_0(S, V) = \bar{G}_0(S_e, V_e) + \frac{1}{2} \left[ \left. \frac{\partial^2 \bar{G}_0}{\partial S^2} \right|_V^{eq} \delta S^2 + 2 \left. \frac{\partial^2 \bar{G}_0}{\partial S \partial V} \right|_V^{eq} \delta S \delta V + \left. \frac{\partial^2 \bar{G}_0}{\partial V^2} \right|_S^{eq} \delta V^2 \right] + \dots$$

Ou en travaillant avec les quantités conjuguées

$$\left. \frac{\partial \bar{G}_0}{\partial S} \right|_V = T(S, V) - T_0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial \bar{G}_0}{\partial V} \right|_S = -P(S, V) + P_0$$

Alors le terme de second ordre se réécrit comme

$$\left[ \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V^{eq} \delta S^2 + 2 \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S^{eq} \delta V \delta S - \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_S^{eq} \delta V^2 \right] > 0$$

ou

$$\left[ \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V^{eq} \delta S^2 - 2 \left. \frac{\partial P}{\partial S} \right|_V^{eq} \delta V \delta S - \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_S^{eq} \delta V^2 \right] > 0 \quad \forall \delta S, \delta V$$

en particulier pour  $\delta V = 0 \Rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V^{eq} > 0$  et  $\delta S = 0 \Rightarrow \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_S^{eq} < 0$ . Alors, en généralisant :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V > 0 &\Leftrightarrow C_V > 0 \\ - \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_S > 0 &\Leftrightarrow \chi_S \hat{=} - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S > 0 \end{aligned}$$

en posant  $z \hat{=} \frac{\delta S}{\delta V}$ . La condition de stabilité devient :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V z^2 + 2 \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S z - \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_S > 0 \quad \forall z$$

CHAPITRE 6. *Evolution et recherche de l'équilibre*

cette équation est satisfaite si son discriminant réduit est strictement négatif et si  $z$  prend une valeur positive en un point.

$$-\frac{\partial T}{\partial V}\Big|_S \frac{\partial P}{\partial S}\Big|_V + \frac{\partial P}{\partial V}\Big|_S \frac{\partial T}{\partial S}\Big|_V < 0$$

L'expression de la condition de stabilité peut-être simplifiée en effectuant un changement de variables. Ici on passe de  $(S,V)$  à  $(S,P)$ . Alors  $T(S,V) \rightarrow T(S,P) = T(S,P(S,V)) = T(S,V)$ , et on dérive l'expression.

$$\frac{\partial T}{\partial S}\Big|_V = \frac{\partial T}{\partial S}\Big|_P + \frac{\partial T}{\partial P}\Big|_S \frac{\partial P}{\partial S}\Big|_V$$

Donc la condition de stabilité se réécrit :

$$\begin{aligned} -\frac{\partial T}{\partial V}\Big|_S \frac{\partial P}{\partial S}\Big|_V + \frac{\partial P}{\partial V}\Big|_S \times \left[ \frac{\partial T}{\partial S}\Big|_P + \frac{\partial T}{\partial P}\Big|_S \frac{\partial P}{\partial S}\Big|_V \right] &< 0 \\ -\frac{\partial T}{\partial V}\Big|_S \frac{\partial P}{\partial S}\Big|_V + \frac{\partial P}{\partial V}\Big|_S \frac{\partial T}{\partial S}\Big|_P + \frac{\partial P}{\partial V}\Big|_S \frac{\partial T}{\partial P}\Big|_S \frac{\partial P}{\partial S}\Big|_V &< 0 \\ -\frac{\partial T}{\partial V}\Big|_S \frac{\partial P}{\partial S}\Big|_V + \frac{\partial P}{\partial V}\Big|_S \frac{\partial T}{\partial S}\Big|_P + \frac{\partial T}{\partial V}\Big|_S \frac{\partial P}{\partial S}\Big|_V &< 0 \\ \frac{\partial P}{\partial V}\Big|_S \frac{\partial T}{\partial S}\Big|_P &< 0 \end{aligned}$$

Sachant que  $\partial P/\partial V|_S$  est négatif, voir plus haut, on a directement que

$$\frac{\partial T}{\partial S}\Big|_P > 0 \Rightarrow C_P \hat{=} T \frac{\partial S}{\partial T}\Big|_P > 0$$

**Remarque** : essayez de faire le passage de  $(S,V)$  à  $(T,V)$ . En faisant cela on trouve que

$$-\frac{\partial P}{\partial V}\Big|_T > 0 \Rightarrow \chi_T \hat{=} -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}\Big|_T > 0$$

donc

$$\begin{aligned} C_V > 0 \quad \chi_T > 0 \\ \text{soit} \\ C_P > 0 \quad \chi_S > 0 \end{aligned}$$

## 6.5. Analyse de la stabilité des systèmes

Les contraintes dûent au discriminant sont associées aux variables conjuguées  $C_P, \chi_T$ .

On peut procéder différemment, en prenant comme auparavant  $\bar{G}_0 \hat{=} \bar{U} - T_0 S + P_0 V$ , en fixant l'entropie à la valeur qu'on juge être celle d'équilibre  $\Rightarrow S = C^{te} = S_e$ . On a alors :  $\bar{H}_0 \hat{=} \bar{U} + P_0 V$ . Idem, en fixant  $V = V_e$ ,  $\bar{F}_0 = \bar{U} - T_0 S$ . On s'est focalisé sur les axes S et V, il nous faut regarder en dehors, p.ex. :

$$(S, V) \quad P(S, V) = P_0 \Rightarrow V = V(S, P_0)$$

$$\begin{aligned} \bar{G}_0(T_0, P_0, S, V) &= \bar{U}(S, V(S, P_0)) + P_0 V(S, P_0) - T_0 S \\ &= \bar{H}_0 - T_0 S = \bar{H}_0(S, P_0) - T_0 S \end{aligned}$$

Les variables de l'enthalpie sont S et P, or ici on a  $P_0$  fixé :

$$\left. \frac{\partial \bar{G}_0}{\partial S} \right|_{T, P_0} = T(S, P_0) - T_0$$

En écrivant  $T(S, V) = T_0$  et  $S = S(V, T_0)$  et  $\bar{G}_0(T_0, P_0, V) = \bar{U} - T_0 S(V, T_0) + P_0 V = \bar{F}_0(V, T_0) + P_0 V$ . Nous sommes encore passé d'un cadre à deux variables à un cadre à une variable.

$$\left. \frac{\partial \bar{G}_0}{\partial V} \right|_{T_0, P_0} = \left. \frac{\partial \bar{F}}{\partial V} \right|_{T_0} + P_0 = P_0 - P(T_0, V) \Rightarrow \left. \frac{\partial^2 \bar{G}_0}{\partial V^2} \right|_{T, P_0} = - \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_T > 0$$

### Généralisation : autres inégalités thermodynamiques

En écrivant  $\partial T / \partial S|_{S \text{ ou } P, x, n} > 0$  identiquement on avait  $\partial P / \partial V|_{S \text{ ou } T, x, n} > 0$  on peut généraliser par les inégalités :

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_{V \text{ ou } P, x \text{ ou } X, n \text{ ou } \mu} &> 0 \\ - \left. \frac{\partial X}{\partial x} \right|_{S \text{ ou } T, x' \text{ ou } X', n \text{ ou } \mu} &> 0 \end{aligned}$$

En dérivant la variable conjuguée par la variable primitive à laquelle elle est conjuguée par exemple :  $x = n$  et  $X = -\mu$ ,

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial n} \right|_{S \text{ ou } T, P \text{ ou } V, x' \text{ ou } X'} > 0$$

### Stabilité vis-à-vis d'échanges internes

En prenant une variable interne  $y$  et sa grandeur conjuguée  $Y \hat{=} - \partial U / \partial y|_{S,y}$ . Alors en écrivant la condition d'équilibre et la condition de stabilité  $-\partial Y / \partial y|_{S,x} > 0$ . En prenant un système composé de deux sous-systèmes qui peuvent, p.ex., échanger du volume. Ayant à l'équilibre,  $V_1$  et  $V_2$ , et  $P_1 = P_2$ . Le système subit une fluctuation telle que  $V'_1 > V_1$  et  $V'_2 < V_2$  de l'inégalité thermodynamique  $-\partial P / \partial V|_S > 0$  on a

$$P'_1 < P_1 \text{ et } P'_2 > P_2$$

pour garder la stabilité. Comme on a  $T = \partial U / \partial S|_{V,x,n}$  et de l'inégalité

$$\left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_{V,x,n} = \left. \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right|_{V,x,n} > 0$$

Identiquement :  $P = -\partial U / \partial V|_{S,x,n}$  et  $-\partial P / \partial V|_{S,x,n} > 0$  donnant

$$\left. \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right|_{S,x,n} > 0$$

Identiquement

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right|_{T,x,n} > 0$$

$$\left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_{V,x,n} < 0$$

Donc les inégalités thermodynamiques sont liées à la concavité des fonctions thermodynamiques. Une fonction thermodynamique est concave pour ses variables extensives, convexe pour les intensives.

### Cas où le potentiel a deux minima

En chacun des deux points les inégalités thermodynamique sont vérifiées, mais il n'y a, dans notre cas qu'un seul minima global. Le minima non global est dit métastable. Lorsque le système est au point métastable il peut "se rendre compte" qu'il n'est pas au point stable s'il subi une fluctuation de forte amplitude. E.g. : on arrive a faire de l'eau métastable, on descend sa température lentement ainsi elle reste liquide sous  $0^\circ\text{C}$ , une perturbation extérieure, même infime entraîne la solidification "instantanée" de l'eau. Le passage d'un état métastable à un stable est, généralement, non maîtrisé.

# Chapitre 7

## Les fluides purs homogènes

pur  $\equiv$  une seule sorte de molécules  
homogène  $\equiv$  leurs propriétés sont les mêmes en tous les points

### 7.1 Variables d'état et relation fondamentale

Un fluide pur homogène est caractérisé par

$$\begin{aligned} S &= S(U, V, n) \\ dU &= TdS - PdV + \mu dn \\ G &\hat{=} U - TS + PV \\ dG &= -SdT + VdP + \mu dn \Rightarrow G = G(T, P, n) \end{aligned}$$

**équation d'état** : relation entre les variables qui définissent le système. Dans notre cas il est intéressant de travailler avec  $T, P, V, n$ , alors :

$$\Phi \left( T, P, \frac{V}{n} \right) = 0$$

comme  $\Phi$  est intensive.

**Remarque** : l'équation d'état ne contient pas toute l'information. Prenons  $V = nv(T, P)$  avec ce jeu de variables la fonction adaptée est l'enthalpie libre. En supposant que l'on connaisse  $v(T, P)$ , même avec cette donnée on ne pourrait déterminer

le système car  $V$ , ou  $v$ , est une grandeur dérivée de  $G$ . En intégrant on aura une constante indéterminée.

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial g}{\partial P} \right|_T = v(T,P) \text{ alors } g(T,P) = \int_{P_0}^P dP v(T,P) + C(T,P_0)$$

### Données équivalentes à la relation fondamentale

On aimerait connaître  $s(T,P) = - \left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_P$ . On connaît  $C_P(T,P) \hat{=} T \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_T$  alors on réalise deux intégrales successives :

$$s(T,P_0) = \int_{T_0}^T dT \frac{C_P(T,P_0)}{T} + s(T_0,P_0)$$

avec  $s(T_0,P_0)$  une "vraie constante". **Remarque :** si on utilise  $C_P$  c'est parce que cette grandeur est l'une des plus simple a obtenir expérimentalement. Alors

$$g(T,P_0) = g(T_0,P_0) - s(T_0,P_0) (T - T_0) - \int_{T_0}^T dT' \int_{T_0}^{T'} dT'' \frac{C_P(T'',P_0)}{T''}$$

Comme inconnue il nous reste  $g(T_0,P_0)$  et  $s(T_0,P_0)$ , nous avons déjà dit que dans le cadre de la thermodynamique non-relativiste l'énergie interne est à une constante près, donc on peut évacuer  $g(T_0,P_0)$ . Pour le terme  $s(T_0,P_0)$  on utilise le troisième principe en étudiant sa limite quand  $T \rightarrow 0$ . Le problème, dans la pratique, est que l'on rencontre, souvent, des transitions de phase du premier ordre.

## 7.2 Equation d'état des fluides

Graphiquement on représente l'équation d'état en fixant  $T$  et en dessinant un réseau d'isothermes dans un diagramme  $(P,V)$ .

### 7.2.1 L'exemple de référence : le modèle des gaz parfait

Dans le cadre de ce cours un gaz parfait est un fluide pur homogène qui obéit à l'équation d'état :

$$PV = nRT$$

avec  $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , la « constante des gaz parfaits ».

$$P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,n} \Leftrightarrow \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,n} = - \frac{nRT}{V} \Rightarrow F = -nRT \ln(V \times a(T,n))$$

avec  $a(T,n)$  la pseudo-constante d'intégration. Comme  $F$  est extensive,  $F(T,V,n) = n \cdot f\left(T, \frac{V}{n}\right)$ . En combinant ces deux équations on a :

$$F(T,V,n) = -nRT \ln \left[ \frac{V}{n} \times b(T) \right]$$

$b(T)$  nous restant inconnue. Des gaz parfaits différents peuvent avoir des propriétés thermiques différentes.

$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,n} = nR \left[ \ln \left[ \frac{V}{n} b(T) \right] + \frac{T}{b(T)} \left. \frac{\partial b(T)}{\partial T} \right|_{V,n} \right]$$

malheureusement cette entropie ne tend pas vers zéro quand  $T \rightarrow 0$ . Néanmoins il faut que seul  $T$  varie avec toutes les autres variables fixées. Ce qui est pratiquement impossible à réaliser expérimentalement. Du point de vue de l'énergie interne on a :

$$\begin{aligned} U &= F + TS = nu(T) \\ u(T) &= RT^2 \frac{b'(T)}{b(T)} \end{aligned}$$

On a le résultat important suivant,  $u(T)$  est une fonction uniquement de la température. Identiquement pour l'enthalpie, molaire, qui ne dépend pas de la pression mais uniquement de la température.

$$h(T) \hat{=} u + P \frac{V}{n} \Rightarrow h(T) = u(T) + RT$$

En calculant le potentiel chimique :

$$\mu = \left. \frac{\partial F}{\partial n} \right|_{T,V} = -RT \left[ \ln \left[ \frac{V}{n} b(T) \right] - 1 \right]$$

alors  $\mu\left(T, \frac{V}{n}\right) = \mu(T,P) = RT \ln(P\eta(T))$  avec  $\eta(T) \hat{=} \frac{e}{RTb(T)}$  alors en définissant la fugacité

$$\varphi \hat{=} e^{\mu/RT} \Rightarrow \varphi = P\eta(T)$$

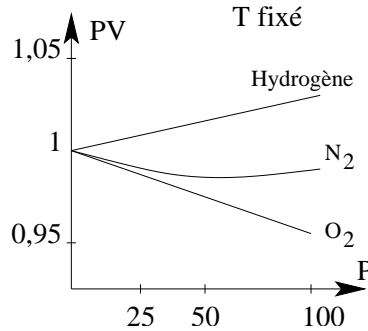
dans le cadre d'un gaz parfait  $\varphi$  est linéaire en  $P$  a un coefficient de proportionnalité dépendant uniquement de  $T$ .

### Interprétation microscopique du modèle

Dans un gaz l'énergie d'interaction suit quasiment un potentiel de Lénard et la distance caractéristique est de l'ordre  $d \sim (V/N)^{-1/3} \approx 30 \text{ \AA} \gg r_0$ , i.e. : l'énergie cinétique domine l'énergie d'interaction, c'est le gaz dit parfait.

### 7.2.2 Les fluides réels

En traçant le graphe de  $PV$  en fonction de  $P$  à  $T$  fixé pour différents gaz on a



Boyle<sup>1</sup> et Mariotte<sup>2</sup> ont remarqués que quelques soient les gaz (parfaits) ils admettent la même limite pour  $P \rightarrow 0$  quand  $T$  est fixé, aux limites expérimentales près. **Remarque** : l'équation des gaz parfaits ne fait pas intervenir la nature du gaz.

### 7.2.3 Equation d'état du gaz parfait

On corrige l'équation des gaz parfaits en effectuant un développement du viriel (équation d'état de Kamerlingh-Onnes)

$$PV = nRT \left[ 1 + \frac{n}{V} B_2(T) + \left( \frac{n}{V} \right)^2 B_3(T) + \dots \right]$$

où les  $B_2, B_3, \dots$  sont les coefficients du viriel qui sont à peu près du même ordre. De même on peut écrire

$$PV = nRT [1 + PC_2(T) + P^2C_3(T) + \dots]$$

---

1. 1627-1691

2. 1624-1684



## 7.3 Les coefficients de réponse

### 7.3.1 Définitions

Dans tout ce qui suit jusqu'à la fin du chapitre on maintient  $n$  constant, ce qui évite de toujours avoir à indiquer les dérivées.

$$\begin{aligned}
 C_V &\hat{=} T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V &\Rightarrow C_V &= \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = -T \left. \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right|_V \\
 C_P &\hat{=} T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P &\Rightarrow C_P &= \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P = -T \left. \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right|_P \\
 \alpha &\hat{=} \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \\
 \chi_T &\hat{=} -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T &\chi_S &\hat{=} -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S
 \end{aligned}$$

Pour mesurer ces quantités, à retenir, il faut opérer sur une transformation réversible.

### Quelques autres coefficients de réponse

$$\beta \hat{=} \frac{1}{P} \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \quad \delta_S \hat{=} \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_S$$

**Remarque :** ces coefficients sont des dérivées du second degré pour les potentiels.

$$\begin{aligned}
 \alpha &= \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} \\
 \chi_T &= -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right|_T \\
 \chi_S &= -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right|_S
 \end{aligned}$$

Tous ces coefficients sont positifs pour des raisons de stabilité sauf  $\alpha$  qui peut aussi être négatif (e.g. : l'eau entre en 0°C et 4°C). Sinon on a un grand nombre de coefficients de réponse, e.g. : pour la détente de Joule-Gay Lussac :  $\partial T / \partial V|_U$ , pour Joule-Thomson  $\partial T / \partial P|_H$ .

### 7.3.2 Relation entre les coefficients de réponse

#### Relation triangulaire

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

qui nous donne:  $\alpha = P\beta\chi_T$ . **Remarque :** on ne connaît pas la relation fondamentale du gaz, cette relation sur des coefficients mesurable permet de contraindre très fortement les modèles de ce gaz.

#### Relation de Mayer

$$C_P - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\chi_T} > 0$$

alors  $C_P > C_V$ , quelques soient les conditions dans lesquelles le système est. Pour établir cette relation il faut effectuer un changement de variables  $(T,P) \rightarrow (T,V)$ . On a pour se faire diverses méthodes, p.ex. : l'approche "fonction de fonction".

$$\begin{aligned} S(T,P) &= S(T,V(T,P)) \\ \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P &= \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \end{aligned}$$

Identiquement on peut écrire :

$$\begin{aligned} S(T,P) &\Rightarrow dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P dT + \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_T dP \\ S(T,V) &\Rightarrow dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV \end{aligned}$$

Ces deux différentielles sont les mêmes pour la transformation considérée.

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

alors en injectant cela dans la seconde relation on a

$$dS = \left[ \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \right] dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T dP$$

donc en identifiant avec la première relation

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P$$

qui est la relation déjà trouvée par la première approche. On multiplie le tout par  $T$  pour faire apparaître les capacités calorifiques.

$$\begin{aligned} C_P &= C_V + T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \\ &= C_V + T\alpha \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \end{aligned}$$

Pour  $\partial S/\partial V|_T$ , on utilise une relation de Maxwell sur l'énergie libre comme on a  $V, T$  dans le jeu de variables.

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V$$

donc :  $C_P = C_V + TV\alpha \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V$ , or  $\left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V = P\beta$ , de la relation triangulaire on a  $\beta = \alpha/P\chi_T$ . Donc :

$$C_P = C_V + TV\alpha \frac{P\alpha}{P\chi_T}$$

finalement :

$$C_P - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\chi_T}$$

Du postulat on a que  $S$  détermine tout le système. On ne peut former que trois dérivées secondes de  $S$ ,

$$\left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_V, \quad \left. \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right|_U, \quad \left. \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right|_U$$

comme les coefficients de réponse sont dépendants des fonctions thermodynamique en leur dérivées secondes on peut, a priori, ramener tous les coefficients à uniquement trois coefficients thermodynamiques, usuellement  $\alpha$ ,  $\chi_T$ ,  $C_P$ .

### Relation de Reech

$$\frac{\chi_T}{\chi_S} = \frac{C_P}{C_V}$$

## CHAPITRE 7. Les fluides purs homogènes

Cette démonstration est un peu technique, elle peut être passée en première lecture.

$$\begin{aligned}
 \frac{\chi_T}{\chi_S} &= \frac{\frac{\partial V}{\partial P}|_T}{\frac{\partial V}{\partial P}|_S} \text{ le problème vient du } |_S \\
 \frac{\partial V}{\partial P}|_S &= \frac{\partial V}{\partial T}|_S \underbrace{\frac{\partial T}{\partial P}|_S}_{(P,S) \rightarrow H} = \frac{1}{\underbrace{\frac{\partial T}{\partial V}|_S}_{(V,S) \rightarrow U}} \frac{\partial V}{\partial S}|_P = \frac{1}{-\frac{\partial P}{\partial S}|_V} \frac{\partial V}{\partial S}|_P \\
 \Rightarrow \frac{\partial V}{\partial P}|_S &= -\frac{\partial S}{\partial P}|_V \frac{\partial V}{\partial S}|_P = -\frac{\partial S}{\partial P}|_V \frac{1}{\frac{\partial S}{\partial V}|_P} \\
 \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial P}|_V &= \boxed{\frac{\partial S}{\partial T}|_V} \frac{\partial T}{\partial P}|_V \\
 \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial V}|_P &= \boxed{\frac{\partial S}{\partial T}|_P} \frac{\partial T}{\partial V}|_P \\
 \Rightarrow \frac{\chi_T}{\chi_S} &= \frac{\frac{\partial V}{\partial P}|_T}{\frac{\partial V}{\partial P}|_S} = \frac{\frac{\partial V}{\partial P}|_T}{-\frac{\partial S}{\partial P}|_V} \frac{\partial S}{\partial V}|_P = \frac{-\frac{\partial V}{\partial P}|_T \boxed{\frac{\partial S}{\partial T}|_P} \frac{\partial T}{\partial V}|_P}{\boxed{\frac{\partial S}{\partial T}|_V} \frac{\partial T}{\partial P}|_V} \\
 &= -\underbrace{\frac{\partial V}{\partial P}|_T \frac{\partial P}{\partial T}|_V \frac{\partial V}{\partial T}|_P}_{\equiv -1} \frac{\frac{\partial S}{\partial T}|_P}{\frac{\partial S}{\partial T}|_V} = \frac{C_P}{C_V}
 \end{aligned}$$

Alors, on a  $C_V > 0$ , par stabilité,  $C_P > C_V > 0$ , par la relation de Mayer et finalement  $\chi_T > \chi_S > 0$  par la relation de Reech que nous venons d'établir.

### 7.3.3 Informations supplémentaires tirées de l'équation d'état

$$\phi\left(T, P, \frac{V}{n}\right) = 0$$

de cette relation on peut tirer  $\alpha$  et  $\chi_T$ .

**Variation des capacités calorifiques**

$$\begin{aligned}\frac{\partial C_P}{\partial P}\Big|_T &= -T \frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\Big|_P \\ \frac{\partial C_V}{\partial V}\Big|_T &= T \frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\Big|_V\end{aligned}$$

comme  $C_P \hat{=} T \frac{\partial S}{\partial T}\Big|_P \Rightarrow \frac{\partial C_P}{\partial P}\Big|_T = T \frac{\partial^2 S}{\partial P \partial T} = T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial P}\Big|_T$ . Du jeu de variables  $(T, P, n)$  on travaille clairement sur  $G$ , avec la relation de Maxwell

$$\frac{\partial S}{\partial P}\Big|_T = - \frac{\partial V}{\partial T}\Big|_P \Rightarrow \frac{\partial C_P}{\partial P}\Big|_T = -T \frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\Big|_P$$

On procède de la même manière pour la seconde relation mais comme la fonction adaptée est l'énergie libre on a pas de signe moins.

**Exemple des gaz parfaits**

Comme  $PV = nRT$

$$\Rightarrow \alpha = \beta = \frac{1}{T}, \chi_T = \frac{1}{P}, \frac{\partial C_P}{\partial P}\Big|_T = 0, \frac{\partial C_V}{\partial V}\Big|_T = 0$$

donc les capacités calorifiques dépendent que de T.

CHAPITRE 7. *Les fluides purs homogènes*

# Chapitre 8

## Changement de phase des corps purs

### 8.1 Transitions de phases : introduction

Lorsqu'on passe du liquide au gaz on réalise une *vaporisation* ou *évaporation* et sa transformation inverse s'appelle *liquéfaction* ou *condensation* (**Remarque** : la vapeur d'eau (café, ...) est invisible, les volutes sont faites d'eau condensée). La transition d'un liquide en solide est la *solidification*, son inverse étant la *fusion*. De plus il reste la transition direct entre le solide et le gaz, c'est la *sublimation* (e.g. : la naphthaline des boules de naphthaline). La transition inverse existe mais n'a pas de nom.

**Exemple** : le mercure, Hg, qui est liquide à température ambiante est solide à  $-38,9\text{ }^\circ\text{C}$  il bout à  $356,6\text{ }^\circ\text{C}$ .

### 8.2 Description des phénomènes

En prenant un (seul) corps pur avec une masse fixée – i.e. :  $n$  fixé –. On se placera toujours dans le cas où les phases coexistent, celles-ci sont à l'équilibre. (**Remarque** : on a deux catégories de transitions de phases celles du premier ordre et celles du second aussi nommées ordre supérieur, on étudiera uniquement les transitions du premier ordre.) (**Remarque** : beaucoup de corps peuvent avoir des formes solides différentes, e.g. : le soufre peut-être  $S_\alpha$  ou  $S_\beta$ . La transition entre deux formes de solides est dite allotropique.)

### 8.2.1 La transition liquide-vapeur

#### Transformation à température constante

On suppose avoir un récipient dans lequel on a de l'eau et de la vapeur d'eau. Le tout fermé par un piston. En partant d'une température  $T_0$  (fixée) on augmente la pression en appuyant sur le piston. Arrive un point à partir duquel des gouttelettes se forment, cette pression est la pression de saturation. En continuant à descendre le piston on condense encore l'eau, mais la pression ne change pas. Seulement après avoir transformé toute la vapeur en eau celle-ci peut à nouveau augmenter.  $P_s$  est la pression de vapeur saturante, fonction de la température à laquelle on effectue notre transformation. De plus la température à laquelle peut s'opérer la transition est bornée supérieurement par une température critique,  $T_C$ , et inférieurement par celle du point triple,  $T_3$ , de l'eau.

#### Transformation à pression constante

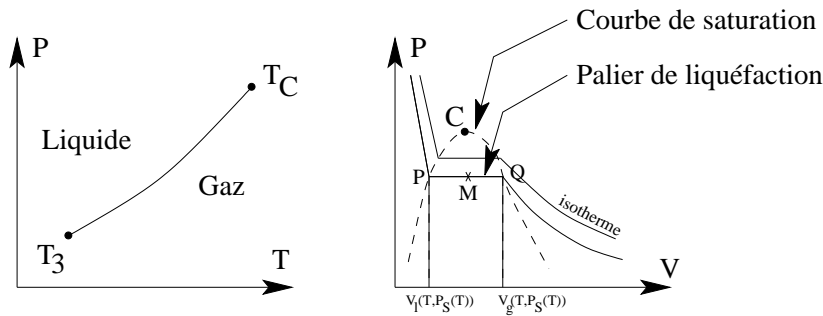
On fixe la pression. Dans le récipient on a du liquide, on cède de la chaleur, la température augmente jusqu'à ébullition. A ce moment la température est immuable jusqu'à transformation totale de l'eau en vapeur. La température à laquelle eau et vapeur coexistent est la température de vaporisation, cette température est fonction de la pression à laquelle on opère. Identiquement au précédent cas on a des bornes supérieure,  $P_C$ , et inférieure sur la pression pour que cette transition apparaisse.

#### Chaleur latente

Comme on vient de voir on fournit de la chaleur au système sans qu'il y ait augmentation de la température (ou pression). Cette chaleur est dépensée à la transformation microscopique du matériau et est appelé *chaleur latente* qui est spécifique du corps.



## Représentation graphique



Dans le plan  $(T, P)$  la courbe représentée est le lieu des points des systèmes diphasés. Dans le plan  $(V, P)$  on peut appliquer la **règle des moments** : sachant le volume total du système on a  $V = V_g + V_l$ , en prenant le titre du volume  $x \hat{=} n_l/n$  on a  $n_g/n = 1 - x$ . Alors

$$V = xV_l(T, P_s(T)) + (1 - x)V_g(T, P_s(T))$$

nous donnant  $x = (V - V_g) / (V_l - V_g)$  et  $1 - x = (V_l - V) / (V_l - V_g)$ . Cette règle est nommée règle des moments comme

$$x = \frac{MQ}{PQ} \quad \text{et} \quad 1 - x = \frac{PM}{PQ}$$

## Evolution des isothermes avec la température

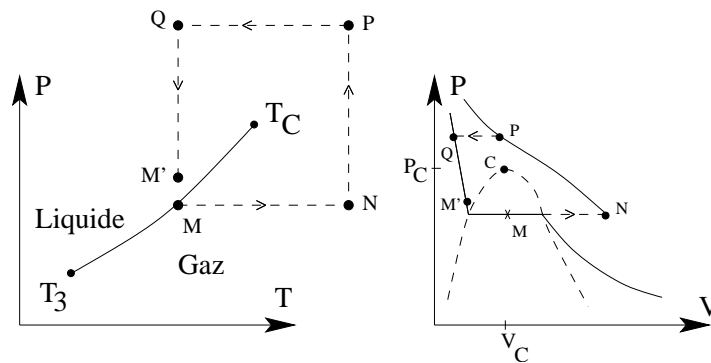
On constate que les isothermes ne se croisent pas, mais le palier se rétrécit. Tant et si bien qu'au dessus de  $T_C$  il n'y a plus de palier. Pour  $T_C$  on a un point d'inflexion. Les points  $V_g$  et  $V_l$  se confondent pour  $T_C$ , en faisant varier  $T$  ils décrivent la courbe de saturation. Cette courbe est composée de deux branches, la courbe d'ébullition (du côté du domaine liquide) et la courbe de rosée.

## 8.2.2 Le point critique de la transition liquide-vapeur

On a vu que le point critique termine la courbe de vaporisation. Pour commencer dans le plan  $(T, P)$  on part d'un point M sur la courbe (il y a coexistence de liquide et de vapeur) et on effectue la suite de transformations suivante : **1.** chauffage à pression constante, le liquide se vaporise, une fois tout le liquide vaporisé on quitte la courbe et on va jusqu'au point N qui dépasse le point C(ritique) ; **2.** on effectue une

CHAPITRE 8. *Changement de phase des corps purs*

compression à température constante, on arrête celle-ci quand le point C est dépassé ; **3.** on retire de la chaleur à pression constante, qu'on arrête une fois à l'aplomb du point M ; **4.** on diminue la pression à température constante et on stoppe en M' qui est juste au dessus de M. Comme on fait tendre  $M' \rightarrow M$  dans le côté liquide du diagramme  $\Rightarrow$  la nouvelle phase qui apparaît est une phase vapeur. Il y a eu passage du gaz au liquide sans avoir eu de transition, c'est la continuité liquide-gaz. Ceci est possible car liquide et gaz ne sont pas ordonnés (à grande distance), a contrario un solide est très ordonné (mailles, ...) une transition brise les symétries. On retrouve la remarque déjà énoncé en Physique statistique, il n'y a pas de réelle différence entre un liquide et un gaz, asymptotiquement (du point de vue de la Physique statistique) il s'agit d'un arbitraire. Au delà du point critique le fluide est dit supercritique.



**Exemple :**

$$\begin{aligned} T_C^{N_2} &= 126,1K & P_C^{N_2} &= 33,5 \text{ atm} \\ T_C^{O_2} &= 154,4K & P_C^{O_2} &= 49,7 \text{ atm} \end{aligned}$$

**Remarque :** on peut effectuer le même ensemble de transformations dans le plan  $(V,P)$ . Identiquement en faisant tendre  $M' \rightarrow M$  on aborde le palier de l'autre côté, on ne peut trouver d'endroit où la transition s'opère.

**Liquide, gaz, fluide supercritique**

Il est aisé de voir que la température critique n'est pas un critère suffisant pour savoir dans quel état est le corps en effet  $T_C^{\text{eau}} = 647,4K$  et nous en buvons sans difficulté aucune,  $P_C^{\text{eau}} = 218,3 \text{ atm}$ .

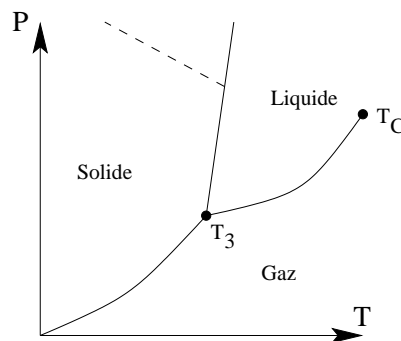
### Expérience de Natterer - Opalescence critique

En se plaçant dans le plan  $(V,P)$ . On part d'un point appartenant au palier de liquéfaction et on chauffe le tout à volume constant (on suppose que l'expérience se passe avec des éprouvettes suffisamment solides). On arrive en un point de la courbe de saturation (on monte les paliers de liquéfaction par cette transformation). L'expérience consiste à effectuer cette expérience pour différents points initiaux appartenant au même palier. Ainsi on peut transformer un mélange de gaz et de vapeur soit en gaz, soit en vapeur. On procède ainsi pour différentes proportions liquide/gaz (attention, on opère toujours avec le même nombre de molécules!) jusqu'à avoir le remplissage dit critique (donné par son titre en liquide). De manière imagée la surface de séparation disparaît sur place sans qu'on puisse la voir, c'est l'*opalescence critique*. Une fois le point critique dépassé on entre dans la région du fluide supercritique.

### 8.2.3 Autres transitions

Pour ce qui est du reste des transitions on n'a pas de points critiques, i.e. : les deux courbes qui joignent le début et la fin du palier ne se recoupent pas en un point. **Remarque** : on définit les chaleurs latentes de la phase à basse température à la phase de haute température, e.g. : pour la fusion la phase à basse température est le solide et celle à haute température est le liquide. Du point de vue des ordres de grandeurs les chaleurs latentes de sublimation sont les plus grandes et celles de fusion les plus faibles.

Diagramme dans le plan  $(T,P)$  : « diagramme de phase »



**Remarque :**

- la courbe de fusion de l'eau est à pente négative.

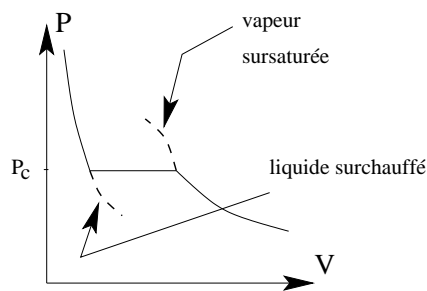
- dans la partie “solide” du diagramme on peut avoir des transitions allotropiques.

Pour un système (on parle toujours d’un corps pur !) diphasé : on est sur une des courbe, i.e. :  $T$  et  $P$  sont liés. En un point triple on peut avoir un système triphasé, alors  $T_3$  et  $P_3$  sont “uniques” et fixés. Ce fait nous permet d’établir des étalons de température :

$$\begin{aligned} T_3^{\text{eau}} &\hat{=} 273,16K \\ P_3^{\text{eau}} &= 611 \text{ Pa (effroyablement faible } P_{\text{atm}} \sim 10^5 \text{ Pa)} \end{aligned}$$

### 8.2.4 Retards à la transition

#### États métastables



Le graphique est caractéristique des transitions de premier ordre, on a des états métastables. Identiquement on peut avoir de l’eau surfondue, i.e. liquide alors que  $T < 0^\circ C$ .

#### Rupture de métastabilité

On définit  $\tau$  le temps de relaxation, caractéristique du matériau, comme le temps moyen mis par le système pour qu’il passe de l’état métastable à l’état stable. Si on maintient la pression constante la vapeur sursaturée devient liquide et le liquide surchauffé est transformé totalement en gaz. Si c’est le volume qui est maintenu constant

on retombe sur le palier de liquéfaction.

## 8.3 Étude thermodynamique d’une transition de phase du premier ordre

### 8.3.1 Conditions d’équilibre entre deux phases

On part de l’idée que deux phases coexistent (en équilibre), celles-ci échangent de la chaleur ( $\Rightarrow$  ont la même température), elles échangent du volume (même

### 8.3. Étude thermodynamique d'une transition de phase du premier ordre

pression), échantent des particules (même potentiel chimique). Comme on ne peut prendre  $T, P$  et  $\mu$  comme variables d'état (toutes intensives) on prend comme jeu de variables  $T, P, n$ , i.e. la fonction d'état est l'enthalpie libre. Ayant deux phases on a une enthalpie libre pour chaque sous-système  $G_A(T, P, N_A)$  et  $G_B(T, P, N_B)$  les deux phases étant à couplage faible et ayant fixé  $N = N_A + N_B$  on a

$$\overline{G}(T, P ; N_A) = \overline{G}(T, P ; N_A) + \overline{G}(T, P ; N - N_A)$$

Il est commode de remplacer  $N_A$  par son titre en phase :  $x_A \hat{=} N_A/N$  alors  $x_B = 1 - x_A$ , comme on a une unique variable extensive on a  $G(T, P, \lambda N) = \lambda G(T, P, N)$  par conséquent on peut écrire

$$\begin{aligned} G(T, P, n_i) &= n_i g(T, P) = n_i \mu_i(T, P) \\ \overline{G}(T, P, n, x) &= x G_A(T, P, n) + (1 - x) G_B(T, P, n) \end{aligned}$$

qui est l'enthalpie libre à minimiser pour la variable interne  $x$ .  $\overline{G}$  étant une fonction affine de  $x$  sa minimisation est triviale, si  $G_A > G_B$  alors  $x = 0$ , tout le système est dans la phase B, resp.  $G_B > G_A \Rightarrow x = 1$  et tout le système est dans la phase A. La seule façon d'avoir coexistence de phase est pour le cas  $G_A = G_B$ , i.e. toutes les valeurs de  $x$  sont permises, le liquide est dit indifférent.  $x$  qui était une variable interne devient un paramètre extérieur comme on a plus à minimiser  $\overline{G}$  pour cette variable. De même on peut remarquer que ce cas n'est valable que pour certains couples de  $T$  et  $P$ , les deux variables sont liées donc l'une des deux devient variable interne. On garde le même nombre de paramètres extérieurs.

#### Equation de la courbe de transition dans le plan $(T, P)$

Pour trouver cette équivalence à priori il faut égaler  $G_A$  et  $G_B$ , des critères d'extensivité on a

$$\mu_A(T, P) = \mu_B(T, P)$$

qui forme l'équation liant  $T$  et  $P$ . Dans le cas triphasé on a l'égalité  $\mu_A(T, P) = \mu_B(T, P) = \mu_C(T, P)$  qui nous donne une unique solution  $(T_3, P_3)$ .

#### 8.3.2 Grandeurs discontinues ou continues à la transition

Quand A et B coexistent il y a des cas où l'une domine l'autre en nombre de moles (quelques gouttes de liquide, ...). On a  $P = P_{AB}(T)$ , on a une grandeur  $\phi$  qui est  $\phi_A$  quand tout est en A, resp.  $\phi_B$  quand tout est en B. Par définition la variable

## CHAPITRE 8. *Changement de phase des corps purs*

$\phi$  est continue si  $\phi_A = \phi_B$ , resp. discontinue si  $\phi_B \neq \phi_A$ , e.g. l'enthalpie libre, le potentiel chimique sont continus, mais pas le volume p.ex. **Remarque :** ça ne veut pas dire que le volume saute d'une valeur à l'autre, la transition se fait en douceur avec

$$V = x V_A(T, P_{AB}) + (1 - x) V_B(T, P_{AB})$$

Les transitions de phase du premier ordre ont une enthalpie libre continue et une dérivée première discontinue. **Remarque :** la chaleur latente est fournie à  $T$  et  $P$  constants donc l'entropie est discontinue  $S_A(T, P_{AB}(T)) \neq S_B(T, P_{AB}(T))$  ( $P_{AB}(T) \Leftrightarrow$  sur le palier).

### Paramètres à comportement singulier

$$C_P \hat{=} T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P ; \alpha \hat{=} \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P ; \chi_T \hat{=} - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T$$

Ces grandeurs sont discontinues, mais sur le palier elles présentent des problèmes, fixer  $T$  revient à fixer  $P$  (et vice-versa). Le long du palier elles ont un comportement singulier, elles prennent des valeurs infinies.

### 8.3.3 Comportement de l'enthalpie libre au voisinage d'une transition

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

On trace  $G_A$  et  $G_B$  au voisinage de la transition. Au dehors de la transition le système choisi l'enthalpie libre minimale. Comme  $V$  est une grandeur strictement positive dans le plan  $(G, P)$  les courbes sont positives. Dans le plan  $(G, T)$  comme  $\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P = -S < 0$  et  $\left. \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right|_P = - \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P = -\frac{1}{T} C_P < 0$  pour des raisons de stabilité, alors les courbes sont à pentes négatives et à concavité tournée vers le bas. Généralement les phases à basse température sont aussi les phases à basse pression, exception : l'eau ...

### 8.3.4 Chaleur latente de transition

A  $T$  et  $P$  fixés on opère une transformation réversible,  $Q = T\delta S$ , alors

$$L \hat{=} \frac{T}{n} (S_B(T, P(T)) - S_A(T, P(T)))$$

qui se passe sur le palier de transition. La chaleur  $L$  est la chaleur à fournir pour amener une mole de la phase de basse température à celle de haute température.

### 8.3.5 La relation de Clapeyron

$$L(T) = \frac{T}{n} (V_B - V_A) \frac{dP_{AB}}{dT}$$

qui fait intervenir la pente de la courbe des systèmes diphasés (dans le plan  $(T, P)$ ). Pour établir cette relation on part de l'équation de la courbe de transition  $\mu_A(T, P_{AB}(T)) = \mu_B(T, P_{AB}(T))$  et on dérive le tout par rapport à  $T$ .

$$\left. \frac{\partial \mu_A}{\partial T} \right|_P + \left. \frac{\partial \mu_A}{\partial P} \right|_T \frac{dP_{AB}}{dT} = \left. \frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right|_P + \left. \frac{\partial \mu_B}{\partial P} \right|_T \frac{dP_{AB}}{dT}$$

en utilisant les relations de Gibbs-Duhem on a

$$\begin{aligned} -s_A + \frac{V_A}{n} \frac{dP_{AB}}{dT} &= -s_B + \frac{V_B}{n} \frac{dP_{AB}}{dT} \\ s_B - s_A &= \frac{1}{n} (V_B - V_A) \frac{dP_{AB}}{dT} \\ L(T) &\hat{=} \frac{T}{n} (S_B - S_A) = \frac{T}{n} (V_B - V_A) \frac{dP_{AB}}{dT} \end{aligned}$$

### Comportement de la chaleur latente de vaporisation près du point critique

La formule de Clapeyron dans le cas d'une transition du liquide au gaz (vaporisation) nous est donnée par :

$$L_v = T (v_g - v_l) \frac{dP_S}{dT}$$

Alors la chaleur latente de vaporisation  $L_v$  tend vers zéro quand  $T \rightarrow T_C$  comme en ce point  $v_g = v_l$  et que  $dP_S/dT$  n'a pas de comportement particulier. Par contre

## CHAPITRE 8. *Changement de phase des corps purs*

ce qui nous intéresse est que le comportement de la dérivée première de  $L_v$  par rapport à  $T$ .

$$\frac{dL_v}{dT} = (v_g - v_l) \frac{dP_S}{dT} + T \left( \frac{dv_g}{dT} - \frac{dv_l}{dT} \right) \frac{dP_S}{dT} + T (v_g - v_l) \frac{d^2P_S}{dT^2}$$

$dP/dT$  et  $d^2P_S/dT^2$  n'ayant pas de comportement particulier quand  $T \rightarrow T_C$  on obtient :

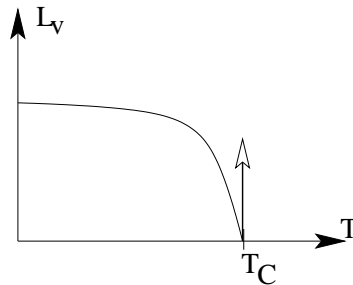
$$\lim_{T \rightarrow T_C} \frac{dL_v}{dT} = \lim_{T \rightarrow T_C} T \frac{dP_S}{dT} \left( \frac{dv_g}{dT} - \frac{dv_l}{dT} \right)$$

En regardant la courbe de Clapeyron dans le plan  $(V, P)$  on a

$$\frac{dv_g}{dT} = \frac{dv_g}{dP_S} \frac{dP_S}{dT} \quad \text{or} \quad \frac{dP_S}{dv_g} \rightarrow 0 \quad \text{quand} \quad T \rightarrow T_C$$

donc  $\lim_{T \rightarrow T_C} \frac{dv_g}{dT} = -\infty$  identiquement  $\lim_{T \rightarrow T_C} -\frac{dv_l}{dT} = -\infty$ , alors

$$\lim_{T \rightarrow T_C} \frac{dL_v}{dT} = -\infty$$



## 8.4 Considérations théoriques élémentaires

### 8.4.1 Equation d'état du fluide pur homogène

On utilise l'équation de van der Waals qui présente l'avantage d'être simple, dans laquelle on peut lire une (très) forte répulsion à courte distance et une (légère) attraction à moyenne distance.

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



ou plus simplement comme  $v = V/n$

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

### 8.4.2 Réseau d'isothermes brut

On trace directement, sans réfléchir, l'ensemble des isothermes dans le plan  $(V, P)$ . Pour  $V$  grand on a un comportement de gaz parfait, de même pour  $V$  petit on a un comportement très répulsif. En fixant la pression à  $P_0$  on obtient :

$$P_0 v^2 (v - b) - RT v^2 + a(v - b) = 0$$

soit un trinôme du troisième degré présentant une ou trois racines/points d'intersection.

$$P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow \left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_T = \frac{-RT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

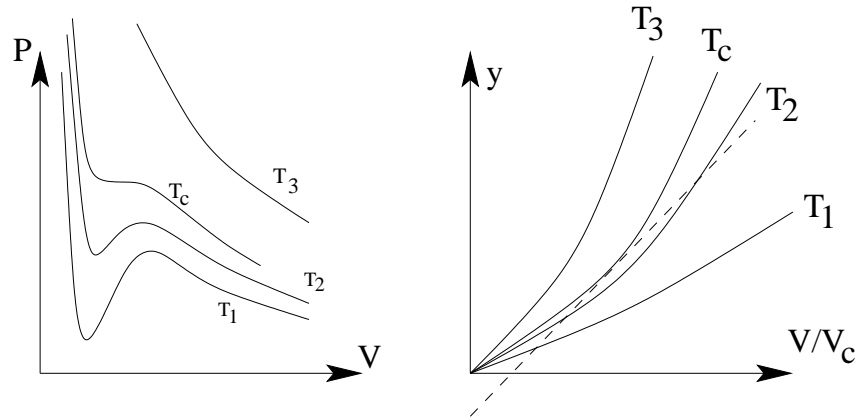
on cherche les maxima, soit  $\partial P / \partial V|_V = 0$ , ce qui nous amène à résoudre l'équation

$$v^{3/2} \sqrt{\frac{RT}{2a}} = (v - b)$$

équation que l'on résout de manière graphique. On a une droite  $(v - b)$  qui est coupée par un ensemble de courbes semi-cubiques. Pour  $T = T_C$  la courbe est tangente à la droite. Graphiquement on "voit" que quand la courbe passe de dessus à dessous la droite on a un minima, de dessous à dessus un maxima.

Nous avons déjà vu que pour des raisons de stabilité nous avons que  $\chi_T \hat{=} \frac{-1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T$  la compressibilité isotherme est strictement positive. Or l'arc entre le minima et le maxima présente  $\left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{T < T_C} > 0$ . Donc cette partie ne peut-être gardée en tant que

telle.



### Le point critique

Ce point appartient au plan  $(V, P)$  et est trouvé en résolvant le système d'équations :

$$\begin{cases} P_C = \frac{RT_C}{(v_C - b)} - \frac{a}{v_C^2} \\ \left. \frac{\partial P_C}{\partial v_C} \right|_{T_C} = 0 = -\frac{RT_C}{(v_C - b)^2} + \frac{2a}{v_C^3} \\ \left. \frac{\partial^2 P_C}{\partial v_C^2} \right|_{T_C} = 0 = \frac{2RT_C}{(v_C - b)^3} - \frac{6a}{v_C^4} \end{cases}$$

après résolution des équations, soit approximativement huit lignes de calculs, on obtient comme résultat :

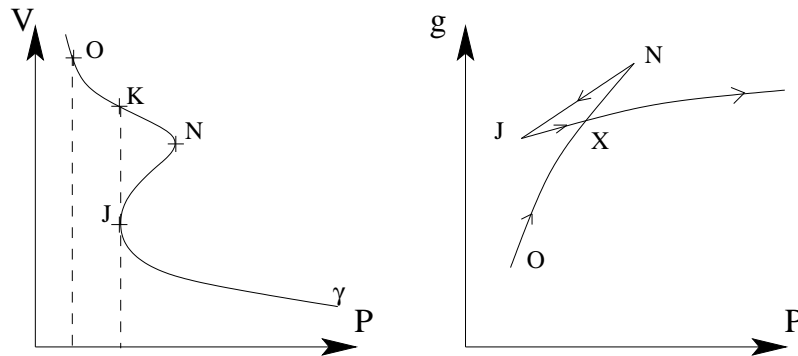
$$v_C = 3b \ ; \ T_C = \frac{8a}{27 b \cdot R} \ ; \ P_C = \frac{a}{27 b^2}$$

### 8.4.3 Construction des isothermes physiques

Le but de ce paragraphe est de supprimer l'arc instable du diagramme de phase. On prend l'enthalpie libre et on regarde sa dépendance en  $P$ .  $dg_T = v dP$  avec  $v = v(T, P)$ . On calcule  $g$  en intégrant

$$g(T, P) = \int_{P_0}^P dP_\gamma \ v(T, P) + \varphi(T, P)$$

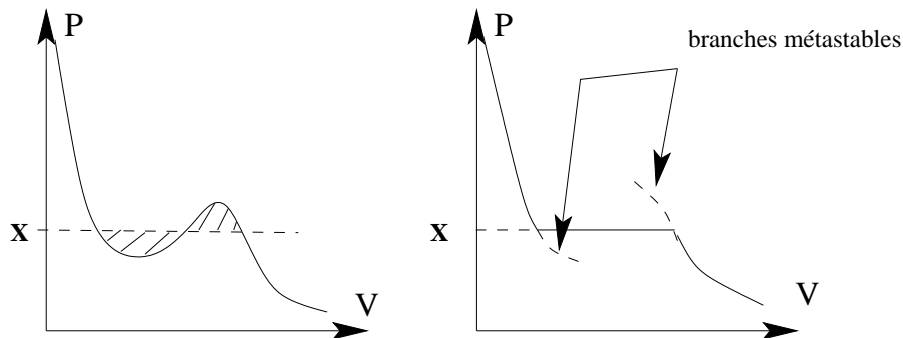
ayant la relation  $P = P_T(v)$  on inverse la courbe en  $v = v_T(P)$ .



Comme l'intégrale est l'aire sous la courbe sur le trajet joignant O à K celle-ci est croissante. En passant par J on perd de l'aire et  $P$  décroît, comme on intègre le long du chemin  $\gamma$ , i.e. on a un point de rebroussement. Avec NJ de  $g_T(P)$  on a une concavité tournée vers le haut, i.e. cette branche est instable. Une fois le tout passé la courbe redevient positive.

### Discussion de la stabilité

On doit chercher à minimiser l'enthalpie pour une valeur de  $P$  donnée. Entre J et N on a trois valeurs possibles de  $g_T$ . On prend la plus petite possible. L'arc JN est éliminé par ce fait. Par contre on a le point X qui est particulier, en ce point les deux courbes s'intersectent, c'est en ce point que la transition se passe. Identiquement JX et XN sont localement stables,  $\partial P / \partial V|_T < 0$ , mais sur la courbe de  $g_T(P)$  il ne sont pas minimaux, i.e. ils sont métastables.



Finalement on a supprimé un arc et deux portions sont métastables, X est la valeur pour laquelle la contribution de XN et XJ se compensent totalement.

## Hélium

On travaille avec le seul corps qui à la pression atmosphérique n'est pas solide quelque soit la température. Ce corps admet deux isotopes  ${}^4\text{He}$  et  ${}^3\text{He}$  et présente les propriétés d'un gaz noble (rare), i.e. il présente très peu d'affinité chimique. Il est extrêmement léger (second élément du tableau périodique).

Supposons avoir un cristal, i.e. les atomes sont dans un oscillateur harmonique avec  $k$  comme constante de rappel,  $k = d^2V/dx^2$ , alors  $\omega = \sqrt{k/m}$ . Les vibrations des atomes autour de la position d'équilibre sont trop grandes dans le cadre de l'Hélium, le cristal fond. En mécanique Quantique le minima est à  $\frac{1}{2}\hbar\omega$  et la largeur du fondamental est  $\Delta\tau = \sqrt{\hbar/(2m\omega)}$ .

# Chapitre 9

## Le modèle de Landau

### 9.1 La transition ferro-paramagnétique

#### 9.1.1 Description sommaire

Dans un premier temps rappelons quelques définitions. Un *ferromagnétique* est un corps qui possède une aimantation macroscopique. Alors que pour les corps normaux celle-ci est nulle. Du point de vue microscopique on distingue deux types de comportements, *paramagnétiques* : les “particules” possèdent un moment magnétique permanent mais ceux-ci s’annulent en moyenne pour un grand nombre de particules. Les paramagnétiques réagissent fortement à une sollicitation magnétique  $\vec{H}$ . Les *diamagnétiques* n’ont pas de moment magnétique  $\vec{\mu}$  permanent mais s’ils sont soumis à un champ magnétique  $\vec{H}$  suffisamment fort ils peuvent avoir un moment magnétique induit. Les diamagnétiques répondent faiblement à  $\vec{H}$ . Les ferromagnétiques sont paramagnétiques mais ils ont une orientation spontanée des  $\vec{\mu}$ , phénomène qui aujourd’hui encore est mal compris (le premier modèle étant la “théorie du champ moléculaire” de P.Weiss).

Dans les métaux on observe une transition ferro-paramagnétique qui se produit pour une température  $T_C$  (température de Curie (Pierre) ou température critique), e.g. pour le fer  $T_C = 770$  °C. Lorsqu’on chauffe un aimant permanent il perd ses propriétés ferromagnétique, il devient paramagnétique. (**Remarque** : ces corps appartiennent aux métaux de transition.)

### 9.1.2 Construction empirico-théorique du potentiel

Dans ce type de transition on a un *paramètre d'ordre* qui est :

- différent de zéro en dessous de  $T_C$ ,
- égal à zéro pour  $T \geq T_C$ ,
- continu à la transition.

Dans notre cas c'est  $\vec{M}$  l'aimantation.

On travaille avec un barreau qui présente une symétrie de parité  $\vec{M} \rightarrow -\vec{M}$  et on suppose qu'il y a analyticité de la fonction de Gibbs. Ainsi on se place d'emblée autour de  $T_C$  pour développer  $G$  en puissance du paramètre d'ordre. Travaillant avec un solide dans des conditions "normales"  $P$  et  $V$  nous sont indifférents. On construit la fonction :

$$\overline{G}(T,P,M) = A(T) + aM^2 + \frac{b}{2}M^4$$

en prenant des puissances paires de  $M$  afin de respecter la symétrie  $\vec{M} \rightarrow -\vec{M}$ . Si on veut minimiser  $\overline{G}$  comme on a introduit le terme en  $M^4$  on échappe à la solution triviale  $\partial\overline{G}/\partial M|_T = 0 \Rightarrow M = 0$  qui n'est pas acceptable physiquement sachant qu'en de  de la température de Curie le barreau est aimanté. De plus si  $a$  est négatif il suffirait de faire tendre  $M \rightarrow +\infty$  afin de rendre  $\overline{G}$  aussi petit qu'on le souhaite. Donc le facteur  $bM^4/2$  introduit une richesse suffisante pour contenir la transition.

## 9.2 Valeurs d'équilibre de l'aimantation

### 9.2.1 Minimisation du potentiel

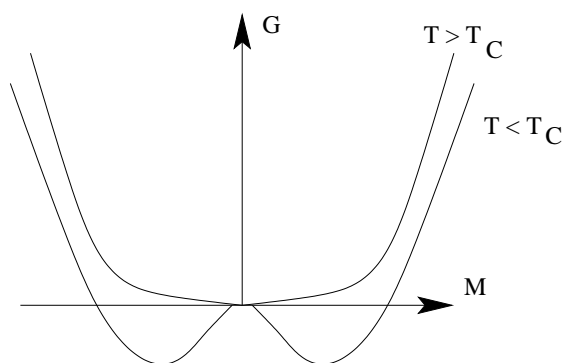
Pour commencer on cherche un point qui rend  $\overline{G}$  stationnaire :

$$\left. \frac{\partial\overline{G}}{\partial M} \right|_T = 2aM + 2bM^3 = 2M(a + bM^2) = 0$$

nous avons alors la solution  $M = 0$ .  $\frac{b}{2}M^4$  étant le terme dominant du polynôme  $b/2$  doit être strictement positif sinon il suffirait de faire tendre  $M$    l'infini pour minimiser  $\overline{G}$ , ce que l'on ne peut accepter. De plus on a que  $b(T) = b(T_C)$  est une constante. On doit avoir une position stable pour  $T < T_C$  et uniquement la racine  $M = 0$  pour  $T \geq T_C$  donc  $a = a(T) = a_0(T - T_C)$ , avec  $a_0$  une constante

## 9.2. Valeurs d'équilibre de l'aimantation

strictement positive. Donc on a trois solutions pour  $T < T_C$  et une seule pour  $T \geq T_C$ .



$M = 0$  reste une solution, mais est instable pour  $T < T_C$ . En revanche on a deux solutions symétriques qui apparaissent.

$$M_e = \pm \sqrt{\frac{a_0}{b}} (T_C - T)^{1/2} \quad \text{or} \quad M_e = 0 \quad \text{pour} \quad T \geq T_C$$

Donc l'aimantation d'équilibre tend vers zéro  $T \rightarrow T_C$  et en  $T_C$  on a les trois racines qui sont confondues. Cette transition est fondée sur une rupture spontanée de symétrie.

### 9.2.2 Prédications du modèle

#### Comportement de la capacité calorifique

On rappelle que  $C_P \hat{=} T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P = -T \left. \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right|_P$ , avec  $G = \bar{G}(T, P, M_e(T, P))$ . Soit

$$\left\| \begin{array}{l} G(T) = A_0(T) \quad \text{si} \quad T \geq T_C \\ G(T) = A_0(T) - \frac{a_0^2}{2b} (T_C - T)^2 \quad \text{pour} \quad T < T_C \end{array} \right.$$

Donc on aura deux valeurs pour la chaleur spécifique, une pour  $T \geq T_C$  et une autre pour  $T < T_C$ .

$$\left\| \begin{array}{l} C_P = -T \left. \frac{\partial^2 A_0}{\partial T^2} \right|_P \quad \text{pour} \quad T \geq T_C \\ C_P = -T \left. \frac{\partial^2 A_0}{\partial T^2} \right|_P + \frac{a_0^2 T}{b} \quad \text{quand} \quad T < T_C \end{array} \right.$$

Donc le modèle prédit une discontinuité de  $C_P$  en  $T = T_C$ . Or en regardant l'entropie s'il y a une discontinuité à la transition la chaleur latente sera non nulle.

$$S = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_P = - \left. \frac{\partial A_0}{\partial T} \right|_P \quad \text{si } T \geq T_C$$

$$S = - \left. \frac{\partial A_0}{\partial T} \right|_P - \frac{a_0}{b} (T_C - T) \quad \text{si } T < T_C$$

Alors l'entropie est continue à la transition, i.e. on a une chaleur latente nulle, la transition est du *second ordre*. Il ne peut y avoir coexistence des deux états.

### 9.2.3 Aimantation à l'équilibre en présence d'un champ extérieur

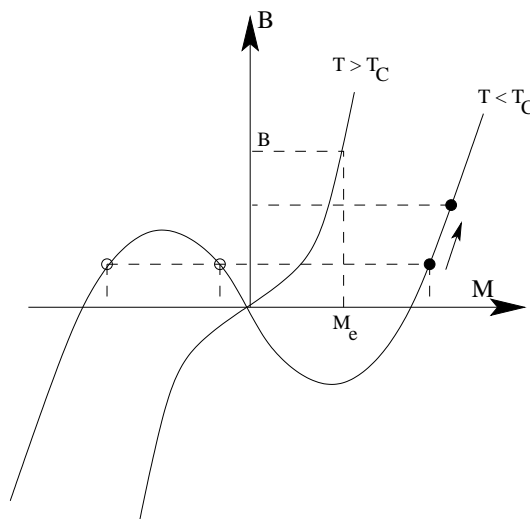
On considère une enthalpie libre  $\tilde{G}$  en présence d'un champ magnétique  $B$ . Ce qui nous donne, à  $P$  fixé, le potentiel :

$$\tilde{G}(T, P, B) = \bar{G}(T, M) - M \cdot B$$

le terme en  $-M \cdot B$  s'apparentant au terme en  $-\vec{\mu} \cdot \vec{B}$  du Hamiltonien classique. Alors  $\partial \tilde{G} / \partial M \Big|_T = 0$  implique que  $\partial \bar{G} / \partial M \Big|_T = B$  soit

$$B = 2a_0 (T - T_C) M + 2bM^3$$

équation que nous résoudrons graphiquement. Cette dernière est impaire en  $M$  et dépend explicitement de  $(T - T_C)$ .





## 9.2. Valeurs d'équilibre de l'aimantation

Si  $B$  est suffisamment petit on peut avoir trois solutions, une dans le sens du champ, deux qui lui sont opposées. Quant à leur stabilité il faut regarder la dérivée seconde de  $\tilde{G}$ , ou plus simplement regarder la pente de la courbe, il est nécessaire que la pente soit positive. Ainsi on peut éliminer une solution. En calculant effectivement  $\overline{G}$  on peut discriminer la solution avec  $M$  opposé à  $B$ . De plus on remarque bien que la solution est la seule qui préserve la continuité de  $M_e$  quand on augmente l'intensité du champ.