

# Potentiels thermodynamiques

## 4.1 Compression adiabatique

☆☆☆☆ Un gaz est caractérisé par son enthalpie  $H(S, p) = C_p T$ , où  $C_p$  est une constante appelée chaleur spécifique, et par  $pV = NRT$ , où  $p$  est sa pression,  $V$  son volume,  $T$  sa température et  $N$  le nombre de moles de gaz. Une compression adiabatique réversible accroît la pression de  $p_1$  à  $p_2$  où  $p_2 > p_1$ . La température initiale est  $T_1$ . Déterminer la température  $T_2$  à la fin de la compression.

### 4.1 Solution

Pour un processus adiabatique réversible l'entropie  $S$  est constante, i.e.  $dS = 0$ . Ainsi, la différentielle de l'enthalpie s'écrit,

$$dH = C_p dT = T dS + V dp = V dp$$

Compte tenu de la relation  $pV = NRT$ , on en déduit que,

$$\frac{dT}{T} = \frac{1}{C_p} \frac{V}{T} dp = \frac{NR}{C_p} \frac{dp}{p}$$

L'intégration de cette relation de l'état initial  $(T_1, p_1)$  à l'état final  $(T_2, p_2)$  s'écrit,

$$\ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right) = \frac{NR}{C_p} \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right)$$

L'exponentiation de cette équation donne la température à la fin de la compression,

$$T_2 = T_1 \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{NR}{C_p}}$$

## 4.2 Transfert irréversible de chaleur

☆☆☆☆ Un cylindre fermé par un piston contient  $N$  moles de gaz diatomique caractérisé par  $U = (5/2) NRT$  et par  $pV = NRT$ , comme en exercice 4.1. Le gaz a une température initiale  $T_i$  lorsqu'il est mis en contact avec un réservoir de travail à pression  $p_{\text{ext}} = p$  et à température  $T_{\text{ext}} = T_f$ , ce qui provoque un transfert irréversible de chaleur. Déterminer la quantité de chaleur échangée.

**Application numérique**

$N = 0.5 \text{ mol}$ ,  $T_i = 300 \text{ K}$  and  $T_f = 450 \text{ K}$ .

**4.2 Solution**

L'enthalpie du gaz s'écrit,

$$H = U + pV = \frac{5}{2} NRT + NRT = \frac{7}{2} NRT$$

D'après la relation (4.61), la chaleur échangée est,

$$Q_{if} = \Delta H_{if} = \frac{7}{2} NR(T_f - T_i) = 2.18 \text{ kJ}.$$

**4.3 Energie interne comme fonction de  $T$  et de  $V$** 

☆☆☆☆ Etablir l'expression de la différentielle de l'énergie interne  $dU(S(T, V), V)$  comme fonction de la température  $T$  et du volume  $V$ . Dans le cas particulier où le gaz satisfait la relation  $pV = NRT$ , montrer que  $dU(S(T, V), V)$  est proportionnel à  $dT$ .

**4.3 Solution**

D'après la définition mathématique (4.80), la différentielle  $dU(S(T, V), V)$  est exprimée comme,

$$\begin{aligned} dU(S(T, V), V) &= \left( \frac{\partial U(S(T, V), V)}{\partial S(T, V)} \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} \right) dT \\ &\quad + \left( \frac{\partial U(S(T, V), V)}{\partial S(S, V)} \frac{\partial S(T, V)}{\partial V} + \frac{\partial U(S(T, V), V)}{\partial V} \right) dV \end{aligned}$$

A l'aide des définitions (2.9), (2.10), (4.81) et de la relation de Maxwell (4.75), on obtient,

$$dU(S(T, V), V) = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V dT + \left( T \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} - p(T, V) \right) dV$$

Dans le cas particulier d'un gaz qui satisfait la relation  $pV = NRT$ , les termes entre parenthèses s'annulent et la différentielle se réduit à,

$$dU(S(T, V), V) = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V dT$$

qui est en effet proportionnel à  $dT$ .

#### 4.4 Enthalpie comme fonction de $T$ et de $p$

☆☆☆☆ Etablir l'expression de la différentielle de l'enthalpie  $dH(S(T, p), p)$  comme fonction de la température  $T$  et de la pression  $p$ . Dans le cas particulier où le gaz satisfait la relation  $pV = NRT$ , montrer que  $dH(S(T, p), p)$  est proportionnel à  $dT$ .

##### 4.4 Solution

D'après la définition mathématique (4.80), la différentielle  $dH(S(T, p), p)$  est exprimée comme,

$$\begin{aligned} dH(S(T, p), p) &= \left( \frac{\partial H(S(T, p), p)}{\partial S(T, p)} \frac{\partial S(T, p)}{\partial T} \right) dT \\ &\quad + \left( \frac{\partial H(S(T, p), p)}{\partial S(S, p)} \frac{\partial S(T, p)}{\partial p} + \frac{\partial H(S(T, p), p)}{\partial p} \right) dp \end{aligned}$$

A l'aide des définitions (4.33), (4.34), (4.81) et de la relation de Maxwell (4.79), on obtient,

$$dH(S(T, p), p) = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_p dT + \left( -T \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} + V(T, p) \right) dp$$

Dans le cas particulier d'un gaz qui satisfait la relation  $pV = NRT$ , les termes entre parenthèses s'annulent et la différentielle se réduit à,

$$dH(S(T, p), p) = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_p dT$$

qui est en effet proportionnel à  $dT$ .

#### 4.5 Grand potentiel

☆☆☆☆ Le **grand potentiel**  $\Phi(T, V, \{\mu_A\})$ , aussi appelé **énergie libre de Landau**, est un potentiel thermodynamique obtenu par transformations de Legendre de l'énergie interne  $U(S, V, \{N_A\})$ . Utiliser les transformations de Legendre pour exprimer le potentiel thermodynamique  $\Phi(T, V, \{\mu_A\})$  en termes du potentiel thermodynamique  $F$ . Déterminer aussi la différentielle  $d\Phi(T, V, \{\mu_A\})$ .

**4.5 Solution**

Afin d'obtenir le grand potentiel  $\Phi(T, V, \{\mu_A\})$ , on effectue des transformations de Legendre sur l'énergie interne  $U(S, V, \{N_A\})$  par rapport à l'entropie  $S$  et au nombre de moles  $N_A$  de chaque substance  $A$ . Compte tenu des définitions (2.9) et (2.11),

$$\Phi = U - \frac{\partial U}{\partial S} S - \sum_A \frac{\partial U}{\partial N_A} N_A = U - T S - \sum_A \mu_A N_A$$

Compte tenu des expressions (4.22) et (4.23) de l'énergie libre,

$$\Phi = F - \sum_A \mu_A N_A = -pV$$

En prenant la différentielle du grand potentiel  $\Phi(T, V, \{\mu_A\})$ , on obtient,

$$d\Phi = dU - T dS - S dT - \sum_A \mu_A dN_A - \sum_A N_A d\mu_A$$

Compte tenu de la différentielle de la relation de Gibbs (4.1), la différentielle du grand potentiel  $\Phi(T, V, \{\mu_A\})$  s'écrit,

$$d\Phi = -S dT - p dV - \sum_A N_A d\mu_A$$

**4.6 Rayonnement du corps noir**

☆☆☆☆ Un corps noir désigne un objet en l'équilibre thermique avec l'environnement qui émet un rayonnement dont la densité volumique d'énergie interne ne dépend que de la température. L'énergie interne de ce rayonnement est de la forme,

$$U(S, V) = \frac{3}{4} \left( \frac{3c}{16\sigma} \right)^{1/3} S^{4/3} V^{-1/3}$$

où  $\sigma$  est la constante de Stefan-Boltzmann.

- 1) Déterminer l'énergie libre  $F(T, V)$  du rayonnement.
- 2) Montrer que l'énergie interne  $U(S, V)$  du rayonnement peut être obtenue en opérant une transformation de Legendre inverse de l'énergie libre  $F(T, V)$ .
- 3) Trouver les expressions  $p(T, V)$  et  $p(S, V)$  de la pression du rayonnement.

**4.6 Solution**

- 1) La température (2.9) du rayonnement du corps noir est définie comme,

$$T(S, V) = \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} = \left( \frac{3c}{16\sigma} \right)^{1/3} S^{1/3} V^{-1/3}$$

En inversant cette relation, on obtient l'entropie du rayonnement  $S(T, V)$  en fonction de la température  $T$  et du volume  $V$ ,

$$S(T, V) = \left( \frac{16\sigma}{3c} \right) T^3 V$$

En substituant cette équation dans l'expression de l'énergie interne du rayonnement  $U(S, V)$  on trouve,

$$U = \frac{4\sigma}{c} T^4 V$$

L'énergie libre  $F(T, V)$  est obtenue par transformation de Legendre (4.22) de l'énergie interne  $U(S, V)$  par rapport à l'entropie  $S$ . A l'aide des deux équations précédentes cette transformation s'écrit explicitement,

$$F(T, V) = U - TS = -\frac{4\sigma}{3c} T^4 V$$

2) L'entropie (4.26) du rayonnement du corps noir est définie comme,

$$S(T, V) = -\frac{\partial F(T, V)}{\partial T} = \frac{16\sigma}{3c} T^3 V$$

En inversant cette relation, on obtient la température du rayonnement  $T(S, V)$  en fonction de l'entropie  $S$  et du volume  $V$ ,

$$T(S, V) = \left( \frac{3c}{16\sigma} \right)^{1/3} S^{1/3} V^{-1/3}$$

En substituant cette équation dans l'expression de l'énergie libre du rayonnement  $F(T, V)$  on trouve,

$$F = -\frac{1}{4} \left( \frac{3c}{16\sigma} \right)^{1/3} S^{4/3} V^{-1/3}$$

L'énergie interne  $U(S, V)$  est obtenue par transformation de Legendre (4.22) de l'énergie libre  $F(T, V)$  par rapport à la température  $T$ . A l'aide des deux équations précédentes cette transformation s'écrit explicitement,

$$U(S, V) = F + ST = \frac{3}{4} \left( \frac{3c}{16\sigma} \right)^{1/3} S^{4/3} V^{-1/3}$$

3) A l'aide de la définition (2.10), la pression de radiation du corps noir  $p(S, V)$  s'exprime en fonction de  $S$  et  $V$  comme,

$$p(S, V) = -\frac{\partial U(S, V)}{\partial V} = \frac{1}{4} \left( \frac{3c}{16\sigma} \right)^{1/3} S^{4/3} V^{-4/3}$$

A l'aide de la définition (4.27), la pression de radiation du corps noir  $p(T, V)$  s'exprime en fonction de  $T$  et  $V$  comme,

$$p(T, V) = -\frac{\partial F(T, V)}{\partial V} = \frac{4\sigma}{3c} T^4$$

## 4.7 Fonctions de Massieu

☆☆☆☆ On considère les deux **fonctions de Massieu** suivantes :

$$1) J\left(\frac{1}{T}, V, N\right)$$

$$2) Y\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N\right)$$

Les fonctions de Massieu sont obtenues par transformations de Legendre de la fonction d'état entropie  $S(U, V, N)$  par rapport aux variables d'état  $U$  et  $V$ . Utiliser les transformations de Legendre pour exprimer les fonctions de Massieu  $J\left(\frac{1}{T}, V, N\right)$  et  $Y\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N\right)$  en termes des potentiels thermodynamiques  $F$  et  $G$ . Déterminer aussi les différentielles  $dJ\left(\frac{1}{T}, V, N\right)$  et  $dY\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N\right)$ .

### 4.7 Solution

L'entropie  $S(U, V, N)$  comme fonction d'état s'écrit,

$$S = \frac{1}{T} U + \frac{p}{T} V - \frac{\mu}{T} N$$

et sa différentielle s'écrit,

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

Ainsi,

$$\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \quad \text{et} \quad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p}{T}$$

Afin d'obtenir la fonction de Massieu  $J\left(\frac{1}{T}, V, N\right)$ , on effectue une transformation de Legendre de l'entropie  $S(U, V, N)$  par rapport à l'énergie interne  $U$ ,

$$J = S - \frac{\partial S}{\partial U} U = S - \frac{U}{T} = -\frac{F}{T}$$

De manière similaire, pour obtenir la fonction de Massieu  $Y\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N\right)$ , aussi appelée la **fonction de Planck**, on effectue deux transformations de Legendre de l'entropie  $S(U, V, N)$  par rapport à l'énergie interne  $U$  et au volume  $V$ ,

$$Y = S - \frac{\partial S}{\partial U} U - \frac{\partial S}{\partial V} V = S - \frac{U}{T} - \frac{pV}{T} = -\frac{\mu}{T} N = -\frac{G}{T}$$

La différentielle de la fonction de Massieu  $J\left(\frac{1}{T}, V, N\right)$  s'écrit,

$$dJ = dS - \frac{1}{T} dU - U d\left(\frac{1}{T}\right) = -U d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

De manière similaire, la différentielle de la fonction de Massieu  $Y\left(\frac{1}{T}, \frac{p}{T}, N\right)$  s'écrit,

$$dY = dS - \frac{1}{T} dU - U d\left(\frac{1}{T}\right) - \frac{p}{T} dV - V d\left(\frac{p}{T}\right) = -U d\left(\frac{1}{T}\right) - V d\left(\frac{p}{T}\right) - \frac{\mu}{T} dN$$

## 4.8 Equations de Gibbs-Helmoltz



1) Montrer que

$$U(S, V) = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F(T, V)}{T} \right)$$

où  $T \equiv T(S, V)$  est considéré comme une fonction de  $S$  et  $V$ .

2) Montrer que

$$H(S, p) = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G(T, p)}{T} \right)$$

où  $T \equiv T(S, p)$  est considéré comme une fonction de  $S$  et  $p$ .

### 4.8 Solution

1) L'énergie interne  $U$  est liée à l'énergie libre  $F$  et exprimée en termes des variables d'état  $S$  et  $V$  comme,

$$U(S, V) = F(T(S, V), V) + T(S, V) S$$

A l'aide de la définition (4.26) et de la règle de la dérivée d'un produit de fonctions, elle peut être mise sous la forme,

$$\begin{aligned} U(S, V) &= F(T(S, V), V) - T(S, V) \frac{\partial F(T(S, V), V)}{\partial T} \\ &= -T(S, V)^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{F(T(S, V), V)}{T} \right) \end{aligned}$$

2) De manière similaire, l'enthalpie  $H$  est liée à l'énergie libre de Gibbs  $G$  et exprimée en termes des variables d'état  $S$  et  $p$  comme,

$$H(S, p) = G(T(S, p), p) + T(S, p) S$$

A l'aide de la définition (4.40) et de la règle de la dérivée d'un produit de fonctions, elle peut être mise sous la forme,

$$\begin{aligned} H(S, p) &= G(T(S, p), p) - T(S, p) \frac{\partial G(T(S, p), p)}{\partial T} \\ &= -T(S, p)^2 \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{G(T(S, p), p)}{T} \right) \end{aligned}$$

## 4.9 Pression dans une bulle de savon

★★★★ Une bulle de savon est un système constitué de deux sous-systèmes. Le sous-système ( $\ell$ ) est un film liquide mince et le sous-système ( $g$ ) est le gaz enfermé à l'intérieur du film. L'air extérieur peut être considéré comme un réservoir de chaleur. L'équilibre est caractérisé par le minimum de l'énergie libre  $F$  du système. La différentielle de l'énergie libre  $dF$  s'écrit,

$$dF = - (S_g + S_\ell) dT + 2\gamma dA - (p - p_0) dV$$

où  $A$  est l'aire du film de savon et  $V$  est le volume de la bulle. Le paramètre  $\gamma$  est appelé la **tension superficielle**. Il caractérise les interactions à l'interface entre le liquide et le gaz. Comme le film de savon a une interface intérieure et une interface extérieure, il y a un facteur 2 devant le paramètre  $\gamma$ . La tension superficielle  $\gamma$  est une variable intensive qui joue un rôle analogue pour un système surfacique à la pression pour un système volumique. Toutefois, la force due à la pression du gaz est exercée vers l'extérieur alors que la force due à la tension superficielle est exercée vers l'intérieur. Par conséquent, les signes de deux termes correspondants dans l'expression de  $dF$  sont opposés. Le terme  $p - p_0$  est la différence de pression entre la pression  $p$  à l'intérieur de la bulle et la pression atmosphérique  $p_0$ . Considérer la bulle comme une sphère de rayon  $r$  et montrer que,

$$p - p_0 = \frac{4\gamma}{r}$$

### 4.9 Solution

Comme l'air autour de la goutte est un bain thermique, la température est constant, i.e.  $dT = 0$ . Pour une bulle sphérique, la différentielle de l'aire latérale s'écrit,

$$dA = 4\pi (r + dr)^2 - 4\pi r^2 = 4\pi (2r dr + dr^2) \approx 8\pi r dr$$

où on néglige le terme du deuxième ordre en  $dr^2$ . La différentielle du volume est donnée par,

$$dV = \frac{4\pi}{3} (r + dr)^3 - \frac{4\pi}{3} r^3 = \frac{4\pi}{3} (3r^2 dr + 3r dr^2 + dr^3) \approx 4\pi r^2 dr$$

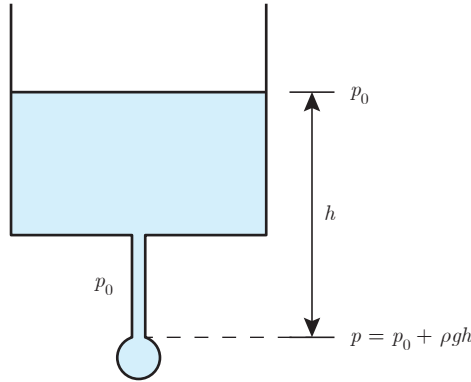
où on néglige le terme du deuxième ordre en  $dr^2$  et le terme du troisième ordre en  $dr^3$ . A l'équilibre, l'énergie libre  $F$  est minimale. Ainsi,

$$dF = 16\pi \gamma r dr - 4\pi (p - p_0) r^2 dr = 0$$

ce qui implique que la différence de pression est donnée par,

$$p - p_0 = \frac{4\gamma}{r}$$





**Fig. 4.1** Principe de fonctionnement d'un dispositif qui pourrait être utilisé pour estimer l'influence de la tension superficielle sur la pression à l'intérieur d'une goutte d'eau. Le récipient est suffisamment grand pour que lorsque la goutte se forme la variation de hauteur du liquide soit négligeable. Le système est en contact thermique l'atmosphère qui est considérée comme un réservoir de chaleur à température constante  $T$ .

## 4.10 Pression dans une goutte

★★★★ Déterminer la pression hydrostatique  $p$  à l'intérieur d'une goutte comme fonction de son rayon  $r$  (fig. 4.1). On suppose que la goutte ( $g$ ) se forme à l'extrémité inférieure d'un tube fin fixé au bas d'un cylindre vertical contenant le liquide ( $\ell$ ). Lorsque la goutte se forme à l'extrémité du tube, la variation de la hauteur de l'eau dans le récipient cylindrique est négligeable. Si la hauteur du liquide au-dessus de l'extrémité inférieure du tube est  $h$ , alors la pression hydrostatique est  $p = p_0 + \rho gh$ , où  $\rho$  est la masse volumique du liquide, et  $g$  est l'intensité du champ gravitationnel à la surface de la terre. Pour ce liquide, la différentielle de l'énergie libre s'écrit,

$$dF = - (S_\ell + S_g) dT + \gamma dA - (p - p_0) dV$$

Montrer que,

$$p - p_0 = \frac{2\gamma}{r} = \rho gh$$

### 4.10 Solution

La différence de pression  $p - p_0$  est obtenue en effectuant le même calcul que pour la bulle de savon (sect. 4.9), en utilisant la tension superficielle  $\gamma$  au lieu de  $2\gamma$ .

## 4.11 Chaleur de détente surfacique isotherme

★★★★ Un système est constitué d'un mince film d'aire  $A$ , d'énergie interne  $U(S, A)$ , où

$$dU = T dS + \gamma dA$$

Ainsi, la tension superficielle s'écrit,

$$\gamma(S, A) = \frac{\partial U(S, A)}{\partial A}$$

Exprimer la chaleur  $Q_{if}$  fournie au film pour une variation  $\Delta A_{if} = A_f - A_i$  de sa surface à l'aide d'un processus isotherme à température  $T$ , d'un état initial  $i$  à un état final  $f$ , en termes de sa tension superficielle  $\gamma(T, A)$  et de ses dérivées partielles.

#### 4.11 Solution

On effectue une transformation de Legendre de l'énergie interne  $U(S, A)$  par rapport à l'entropie  $S$  pour définir l'énergie libre et déterminer sa différentielle,

$$dF(T, A) = -S(T, A) dT + \gamma(T, A) dA$$

où

$$\gamma(T, A) = \frac{\partial F(T, A)}{\partial A} \quad \text{et} \quad S(T, A) = -\frac{\partial F(T, A)}{\partial T}$$

Pour un processus isotherme, on peut déterminer la chaleur  $Q_{if}$  fournie au film comme,

$$Q_{if} = T \Delta S_{if} = T \frac{\partial S(T, A)}{\partial A} \Delta A_{if}$$

Le théorème de Schwarz appliqué à l'énergie libre  $F(T, A)$  s'écrit,

$$\frac{\partial}{\partial A} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)$$

ce qui donne la relation de Maxwell,

$$\frac{\partial S(T, A)}{\partial A} = -\frac{\partial \gamma(T, A)}{\partial T}$$

Ainsi, la chaleur fournie au film s'écrit,

$$Q_{if} = -T \frac{\partial \gamma(T, A)}{\partial T} \Delta A_{if}$$

## 4.12 Propriétés thermomécaniques d'une barre élastique

☆☆☆☆ L'état d'une barre élastique est décrit par les variables d'état entropie  $S$  et longueur  $L$ . La différentielle de l'énergie interne  $U(S, L)$  de la barre s'écrit,

$$dU = \frac{\partial U(S, L)}{\partial S} dS + \frac{\partial U(S, L)}{\partial L} dL = T(S, L) dS + f(S, L) dL$$

On note que  $f(S, L)$  a la dimension d'une force. La contrainte longitudinale  $\tau$  exercée sur la barre est  $\tau = \frac{f}{A}$ , où  $A$  est l'aire de la section de la barre.

On néglige toute variation de  $A$  due à  $f$ . Les propriétés physiques du matériau de la barre sont données par le coefficient de dilatation thermique linéaire à contrainte fixée,

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \frac{\partial L(T, f)}{\partial T},$$

et le module de Young isotherme,

$$E = \frac{L}{A} \frac{\partial f(T, L)}{\partial L}.$$

Utiliser ces deux propriétés physiques du matériau, considérées comme des constantes, pour répondre aux questions suivantes :

- 1) Déterminer la dérivée partielle de la contrainte exercée sur la barre  $\tau$  par rapport à la température lorsque sa longueur est fixée. Considérer que la section d'aire  $A$  est indépendante de la température.
- 2) Exprimer le transfert de chaleur durant la variation isotherme de la longueur de la barre  $\Delta L_{if}$  d'un état initial  $i$  à un état final  $f$  en termes de  $\alpha_L$  et  $E$ .
- 3) Déterminer la dérivée partielle de la température  $T$  de la barre par rapport à sa longueur  $L$  dans un processus adiabatique réversible.

#### **4.12 Solution**

- 1) En appliquant l'identité cyclique de dérivées partielles (4.85) à la force  $f(T, L)$ , on obtient,

$$\frac{\partial f}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial L} \frac{\partial L}{\partial f} = -1$$

et ainsi,

$$\frac{\partial f}{\partial T} = - \frac{\partial L}{\partial T} \frac{\partial f}{\partial L} = -\alpha_L A E$$

Comme la section  $A$  est indépendante de la température, la contrainte longitudinale dans la barre varie avec la température comme,

$$\frac{\partial \tau}{\partial T} = -\alpha_L E$$

- 2) A température constante  $T$ , le transfert infinitésimal de chaleur s'écrit,

$$\delta Q = T dS(T, L) = T \frac{\partial S}{\partial L} dL$$

La différentielle de l'énergie libre s'écrit,

$$dF = -S(T, L) dT + f(T, L) dL$$

Le théorème de Schwarz appliqué à l'énergie libre  $F(T, L)$  s'écrit,

$$\frac{\partial}{\partial L} \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right) = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial F}{\partial L} \right)$$

ce qui donne la relation de Maxwell,

$$-\frac{\partial S(T, L)}{\partial L} = \frac{\partial f(T, L)}{\partial T} = -\alpha_L A E = \text{cste}$$

Ainsi, après intégration du transfert de chaleur infinitésimal  $\delta Q$  à température  $T$  constante, on obtient le transfert de chaleur pour un processus isotherme d'un état initial  $i$  à un état final  $f$ ,

$$Q_{if} = T \frac{\partial S}{\partial L} \Delta L_{if}$$

A l'aide de la relation de Maxwell et de l'identité cyclique de dérivées partielles (4.85), le transfert de chaleur peut être mis sous la forme,

$$Q_{if} = -T \frac{\partial f}{\partial T} \Delta L_{if} = T \frac{\partial L}{\partial T} \frac{\partial f}{\partial L} \Delta L_{if} = \alpha_L T A E \Delta L_{if}$$

- 3) Pour un processus adiabatique réversible, on doit déterminer la dérivée de la longueur  $L(S, T)$  par rapport à la température lorsque l'entropie est maintenue constante. A l'aide de l'identité cyclique de dérivées partielles (4.85), on obtient,

$$\frac{\partial T}{\partial L} = -\frac{\partial T}{\partial S} \frac{\partial S}{\partial L}$$

Lorsqu'on identifie les deux expressions du transfert de chaleur  $Q_{if}$  obtenues au point 2), on trouve,

$$\frac{\partial S}{\partial L} = \alpha_L A E$$

Ainsi,

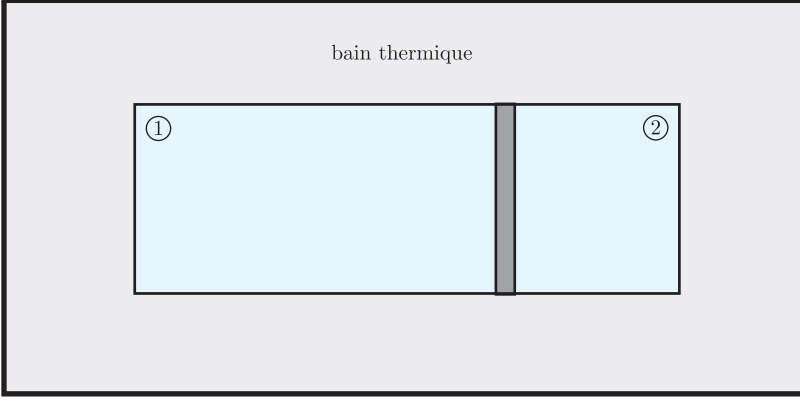
$$\frac{\partial T}{\partial L} = -\frac{\alpha_L A E}{C_L} T \quad \text{où} \quad C_L = T \frac{\partial S(T, L)}{\partial T}$$

est la chaleur spécifique à longueur constante.

### 4.13 Sous-systèmes simples dans un bain thermique

☆☆☆☆ On considère un système fermé et rigide contenant un gaz homogène. Le système est divisé en deux sous-systèmes simples séparés par une paroi mobile, imperméable et diatherme. Le système est à l'équilibre thermique avec un bain thermique à température  $T = \text{cste}$  (fig. 4.2). L'énergie cinétique et l'énergie interne de la paroi sont négligeables.

- 1) Exprimer la différentielle de l'énergie libre  $dF$  en fonction du taux de production d'entropie  $\Pi_S$ .
- 2) Exprimer la différentielle de l'énergie libre  $dF$  en fonction des pressions  $p_1$  et  $p_2$  du gaz dans les sous-systèmes 1 et 2. En déduire que  $dF \leq 0$ .



**Fig. 4.2** Un système fermé et rigide contenant un gaz homogène est divisé en deux parties séparées par une paroi mobile, imperméable et diatherme. Le système est en contact avec un bain thermique à température  $T$  constante.

#### 4.13 Solution

- 1) A température  $T$  constante, compte tenu de la définition (4.22), la différentielle de l'énergie libre  $dF$  s'écrit,

$$dF = dU - T dS$$

La puissance mécanique exercée par le bain thermique sur le système rigide est nul, i.e.  $P_W = 0$ . Par conséquent, dans ce cas, le premier principe (1.38) se réduit à,

$$dU = \delta Q$$

A l'aide de la chaleur infinitésimale (1.35), du deuxième principe (2.18) et de  $dS = \dot{S} dt$ , la différentielle de l'énergie libre peut être mise sous la forme,

$$dF = \delta Q - T dS = \left( P_Q - T \dot{S} \right) dt = -T \Pi_S dt \leq 0$$

- 2) L'énergie libre du système  $F(T_1, T_2, V_1, V_2)$  est la somme des énergies libres  $F_1(T_1, V_1)$  et  $F_2(T_2, V_2)$  des deux sous-systèmes,

$$F(T_1, T_2, V_1, V_2) = F_1(T_1, V_1) + F_2(T_2, V_2)$$

A l'équilibre thermique les températures des deux sous-systèmes  $T_1$  et  $T_2$  sont égales à celle du bain thermique  $T$ ,

$$T_1 = T_2 = T$$

La différentielle de l'énergie libre  $dF$  à température  $T$  s'écrit,

$$dF = \frac{\partial F_1}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial F_2}{\partial V_2} dV_2$$

Etant donné que le système est rigide, la différentielle du volume total  $dV$  s'annule,

$$dV = dV_1 + dV_2 = 0 \quad \text{ainsi} \quad dV_2 = -dV_1$$

De plus, en appliquant la définition (4.27) aux deux sous-systèmes, on obtient,

$$p_1 = -\frac{\partial F_1}{\partial V_1} \quad \text{et} \quad p_2 = -\frac{\partial F_2}{\partial V_2}$$

Par conséquent, la différentielle de l'énergie libre  $dF$  à température  $T$  se réduit à,

$$dF = -(p_1 - p_2) dV_1$$

Cette équation donne lieu à trois types de solutions. Premièrement, dans le cas où  $p_1 > p_2$ , la paroi se déplace vers la droite,

$$p_1 > p_2 \quad \text{et} \quad dV_1 > 0 \quad \text{ainsi} \quad dF < 0$$

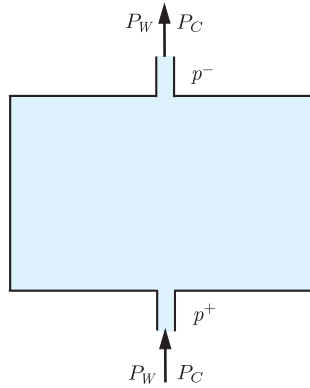
Deuxièmement, dans le cas où  $p_1 < p_2$ , la paroi se déplace vers la gauche,

$$p_1 < p_2 \quad \text{et} \quad dV_1 < 0 \quad \text{ainsi} \quad dF < 0$$

Troisièmement, dans le cas où  $p_1 = p_2$ , c'est-à-dire à l'équilibre mécanique (3.29), la paroi est immobile,

$$p_1 = p_2 \quad \text{et} \quad dV_1 = 0 \quad \text{ainsi} \quad dF = 0$$

#### 4.14 Puissance chimique



**Fig. 4.3** Un récipient avec des parois adiabatiques contient un fluide qui entre et sort du système en deux endroits spécifiques. La pression extérieure à l'entrée est  $p^+$  et la pression extérieure à la sortie est  $p^-$ . La puissance mécanique décrivant l'action mécanique sur le système est  $P_W$  et la puissance chimique décrivant le transfert de matière est  $P_C$ .

☆☆☆☆ Un système ouvert est constitué d'un fluide formé d'une seule substance enfermée dans un récipient avec des parois adiabatiques. Le fluide entre

et sort du récipient en deux endroits spécifiques. Ces deux transferts de matière sont décrits par une puissance chimique  $P_C$ . La pression extérieure à l'entrée du fluide est  $p^+$  et la pression extérieure à la sortie est  $p^-$ . L'action mécanique associée au transfert de matière est décrite par une puissance mécanique  $P_W$  (fig. 4.3). On suppose que le fluide est à l'équilibre thermique à température  $T$ . Pour ce système ouvert, montrer que dans un état stationnaire, la puissance chimique  $P_C$  qui décrit par les transferts de matière peut s'écrire,

$$P_C = \dot{H}^+ + \dot{H}^-$$

où  $\dot{H}^+ > 0$  et  $\dot{H}^- < 0$  sont les taux de variation d'enthalpie dus aux transferts de matière entrant et sortant du système, respectivement.

#### 4.14 Solution

Comme les pistons et les parois du cylindre sont adiabatiques l'échange de chaleur se fait par convection à l'entrée et à la sortie. La variation d'entropie du système s'écrit,

$$\dot{S} = \dot{S}^+ + \dot{S}^-$$

où  $\dot{S}^+$  et  $\dot{S}^-$  sont les dérivées temporelles de l'entropie du fluide échangée par convection à l'entrée et à la sortie. Comme le système est dans un état stationnaire, i.e.  $\dot{S} = 0$ , la puissance thermique  $P_Q$  du système à température  $T$  s'annule,

$$P_Q = T\dot{S} = T(\dot{S}^+ + \dot{S}^-) = 0$$

Par conséquent, le premier principe (1.28) s'écrit,

$$\dot{U} = P_W + P_C$$

La puissance mécanique est due à l'action mécanique liée au transfert de matière à l'entrée et la sortie du système s'écrit,

$$P_W = -p^+ \dot{V}^+ - p^- \dot{V}^-$$

où  $p^+$  et  $p^-$  sont les pressions extérieures à l'entrée et à la sortie et  $\dot{V}^+$  et  $\dot{V}^-$  sont les dérivées temporelles du volume de fluide échangé à l'entrée et à la sortie. La variation d'énergie interne du système s'écrit,

$$\dot{U} = \dot{U}^+ + \dot{U}^-$$

où  $\dot{U}^+$  et  $\dot{U}^-$  sont les dérivées temporelles de l'énergie interne du fluide dues à l'échange de matière par convection à l'entrée et à la sortie. Ainsi, la puissance chimique s'écrit,

$$P_C = \dot{U} - P_W = (\dot{U}^+ + p^+ \dot{V}^+) + (\dot{U}^- + p^- \dot{V}^-)$$

Les dérivées temporelles de l'enthalpie à l'entrée et à la sortie s'écrivent respectivement,

$$\dot{H}^+ = \dot{U}^+ + p^+ \dot{V}^+ > 0 \quad \text{et} \quad \dot{H}^- = \dot{U}^- + p^- \dot{V}^- < 0$$

Par conséquent, la puissance chimique devient,

$$P_C = \dot{H}^+ + \dot{H}^-$$