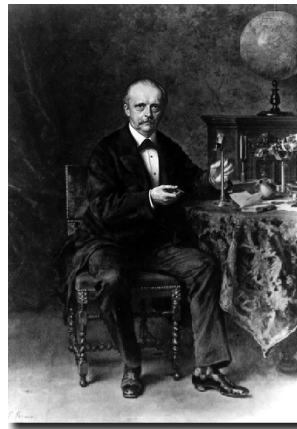


Chapitre 4

Potentiels thermodynamiques



Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz, 1821-1894



4.1 Potentiels en thermodynamique

4.1.1 Potentiels en thermodynamique

4.2 Relations fondamentales

4.2.1 Relation de Gibbs

4.2.2 Relation d'Euler

4.2.3 Relation de Gibbs-Duhem

4.3 Transformations de Legendre

4.3.1 Fonction d'état d'une variable

4.3.2 Fonction d'état de plusieurs variables

4.4 Potentiels thermodynamiques

4.4.1 Energie interne

4.4.2 Energie libre

4.4.3 Enthalpie

4.4.4 Energie libre de Gibbs

4.5 Equilibre de sous-systèmes couplés à un réservoir

- 4.5.1 Approche vers l'équilibre - système et réservoir
- 4.5.2 Minimum de l'énergie libre
- 4.5.3 Minimum de l'enthalpie
- 4.5.4 Minimum de l'énergie libre de Gibbs

4.6 Processus sur des systèmes couplés à des réservoirs

- 4.6.1 Système couplé à un réservoir de travail
- 4.6.2 Système couplé à un réservoir de chaleur
- 4.6.3 Système couplé à un réservoir de chaleur et de travail

4.7 Relations de Maxwell

- 4.7.1 Théorème de Schwarz
- 4.7.2 Relations de Maxwell
- 4.7.3 Dérivées partielles d'une composition de fonctions
- 4.7.4 Identité cyclique de dérivées partielles

4.8 Applications

- 4.8.1 Détente de Joule
- 4.8.2 Détente de Joule-Thomson
- 4.8.3 Transformation de Legendre mécanique
- 4.8.4 Equations de Lagrange thermodynamiques
- 4.8.5 Chaîne d'oscillateurs harmoniques amortis couplés
- 4.8.6 Relations fondamentales pour les grandeurs densitaires

4.1 Potentiels en thermodynamique

4.1.1 Potentiels en thermodynamique

- **Analogie mécanique** : comme la thermodynamique est une extension de la mécanique, on cherche à déterminer des potentiels qui jouent en thermodynamique un rôle analogue à celui du potentiel en mécanique. L'équilibre s'obtient alors en minimisant le potentiel correspondant.
- **Energie interne** : la fonction d'état énergie interne est une fonction des variables d'état extensives entropie S et volume V . Les grandeurs conjuguées obtenues par dérivation partielle de l'énergie interne par rapport aux variables d'état sont la température T et la pression p .
- **Pratique** : dans des situations physiques pratiques les grandeurs mesurées, ou contrôlées, sont souvent des grandeurs intensives comme la température T ou la pression p .
- **Potentiels thermodynamiques** : on désire définir des fonctions de variables d'états extensives ou intensives (e.g. S, V, p, T) qui ont la même dimension physique que l'énergie interne. Ces fonctions sont des potentiels thermodynamiques si les dérivées partielles de ces fonctions par rapport à leurs variables d'état sont égales aux grandeurs conjuguées au signe près.

4.2 Relations fondamentales

4.2.1 Relation de Gibbs

4.2.2 Relation d'Euler

4.2.3 Relation de Gibbs-Duhem

- Dérivée temporelle de l'énergie interne : $U(S, V, \{N_A\})$

$$\dot{U} = T \dot{S} - p \dot{V} + \sum_{A=1}^r \mu_A \dot{N}_A \quad (2.19)$$

- Différentielles : $dU = \dot{U} dt$, $dS = \dot{S} dt$ et $dN_A = \dot{N}_A dt$

- Relation de Gibbs :

(4.1)

- Equations d'état : grandeurs intensives : fonctions d'état

(4.2)

- **Espace des états** : espace abstrait - ici à 3 dimensions (U, S, V)
- **Energie interne** : $U(S, V)$ est représentée par la surface grise
- **Température** :

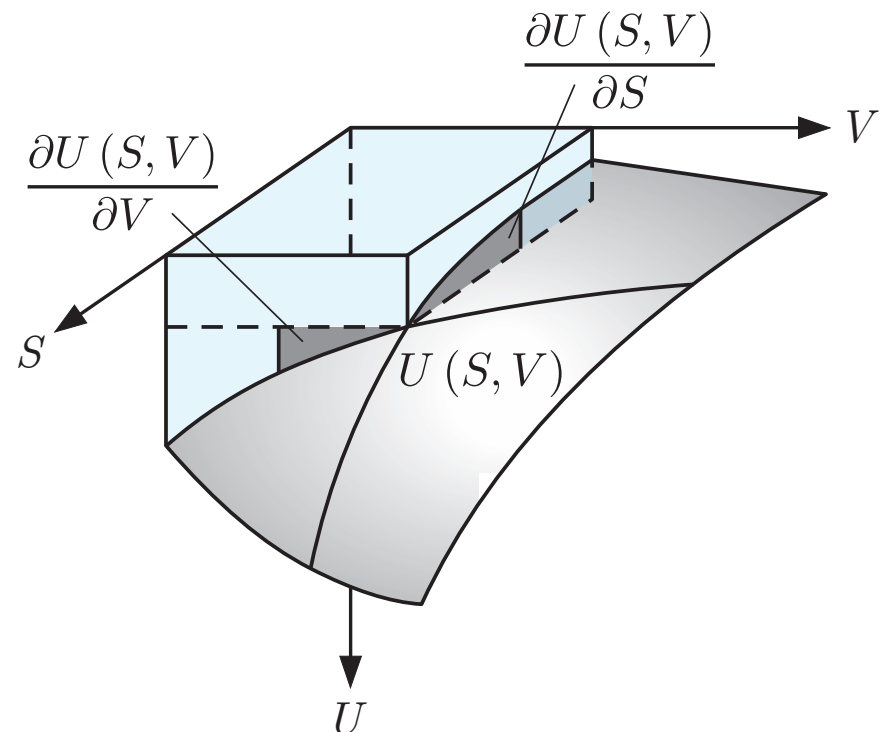
$$T(S, V) = \frac{\partial U}{\partial S} \quad (2.16)$$

est représentée par la dérivée de la courbe à l'intersection de la surface $U(S, V)$ et de la surface $V = \text{cste}$

- **Pression** :

$$p(S, V) = - \frac{\partial U}{\partial V} \quad (2.17)$$

est représentée par l'opposé de la dérivée de la courbe à l'intersection de la surface $U(S, V)$ et de la surface $S = \text{cste}$



- **Extensivité de l'énergie interne** : λ sous-systèmes identiques

(4.3)

- **Dérivée** : par rapport à λ (4.4)

- Les grandeurs U , S , V et N_A d'un sous-système sont indépendantes de λ

(4.5)

- L'équation (4.5) doit être satisfaite pour tout λ : soit $\lambda = 1$

(4.6)

- Relation aux dérivées partielles :

$$U = \frac{\partial U}{\partial S} S + \frac{\partial U}{\partial V} V + \sum_{A=1}^r \frac{\partial U}{\partial N_A} N_A \quad (4.6)$$

- Grandeurs intensives conjuguées :

① Température : $T = \frac{\partial U}{\partial S} \quad (2.16)$

② Pression : $p = - \frac{\partial U}{\partial V} \quad (2.17)$

③ Potentiel chimique : $\mu_A = \frac{\partial U}{\partial N_A} \quad \text{où } A = 1, \dots, r \quad (2.18)$

- Relation d'Euler :

$$(4.7)$$

- **Relation d'Euler :**

$$U = T S - p V + \sum_{A=1}^r \mu_A N_A \quad (4.7)$$

- **Variation infinitésimale de la relation d'Euler :**

$$(4.8)$$

- **Relation de Gibbs :**

$$dU = T dS - p dV + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A \quad (4.1)$$

- **Relation de Gibbs-Duhem :** différence entre (4.8) et (4.1)

$$(4.9)$$

4.3 Transformations de Legendre

4.3.1 Fonction d'état d'une variable

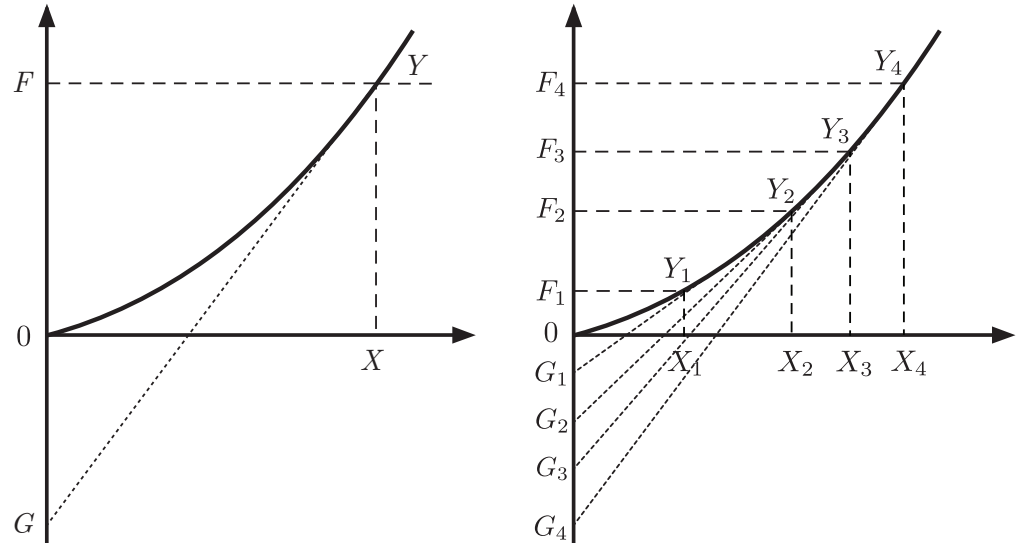
4.3.2 Fonction d'état de plusieurs variables

- **Transformation de Legendre** : les transformations mathématiques qui permettent de passer d'un potentiel thermodynamique à un autre s'appellent les transformations de Legendre.
- **Transformée de Legendre** : un potentiel thermodynamique est la transformée de Legendre d'un autre car il est le résultat d'une transformation de Legendre.
- **Démarche** : on prend une fonction d'état quelconque à une variable extensive et on effectue une transformation de Legendre pour déterminer sa transformée de Legendre qui est une fonction d'état de la variable intensive conjuguée. On généralise ensuite ce résultat à une fonction d'état de plusieurs variables extensives qui correspond à un potentiel thermodynamique.
- **Fonction d'état d'une variable extensive** : $F(X)$ strictement monotone et dérivable (bijective et inversible)
- **Grandeur intensive conjuguée** :

(4.10)

- **Dérivée** : la fonction $Y(X)$ est la pente de la tangente de la fonction d'état $F(X)$ au point X . La tangente intersecte l'ordonnée à l'origine au point G .

(4.11)



- La fonction d'état $F(X)$ est une courbe déterminée par un ensemble de points (X, F) . La tangente de pente $Y(X)$ à cette courbe en un point X est donc déterminée par un couple de valeurs (Y, G) .
- **Transformée de Legendre** : inversion de (4.11)

(4.12)

où $X(Y)$ est l'inverse de $Y(X)$. La fonction d'état $G(Y)$ de la variable intensive Y est la transformée de Legendre de la fonction d'état $F(X)$ par rapport à la variable d'état extensive X .

- **Information conservée** : la transformation de Legendre est bijective.

- **Fonction d'état de plusieurs variables extensives** : $F(X_0, X_1, \dots, X_n)$
- **Grandeur intensive conjuguée** : à la variable extensive X_i

(4.13)

- **Dérivée partielle** : la fonction $Y_i(X_0, X_1, \dots, X_n)$ est la pente de la tangente de la fonction d'état $F(X_0, X_1, \dots, X_n)$ au point X_i dans le plan où les autres variables d'état sont constantes. La tangente intersecte l'axe des ordonnées au point G .

(4.14)

- **Transformée de Legendre** : inversion de (4.14)

(4.15)

où $X_i(X_0, X_1, \dots, Y_i, \dots, X_n)$ est l'inverse de $Y_i(X_0, X_1, \dots, X_n)$.

- **Transformée de Legendre :**

$$G(X_0, X_1, \dots, Y_i, \dots, X_n) = F\left(X_0, X_1, \dots, X_i(X_0, X_1, \dots, Y_i, \dots, X_n), \dots, X_n\right) - Y_i X_i(X_0, X_1, \dots, Y_i, \dots, X_n) \quad (4.15)$$

La fonction d'état $G(X_0, X_1, \dots, Y_i, \dots, X_n)$ est la transformée de Legendre de la fonction d'état $F(X_0, X_1, \dots, X_n)$ par rapport à la variable d'état extensive X_i .

- **Dérivées partielles premières : de F et G**

$$\frac{\partial F}{\partial X_i} = Y_i \quad (4.13)$$

$$(4.16)$$

- **Dérivées partielles secondes : de F et G**

$$(4.17)$$

- La courbure d'une fonction par rapport à l'une de ses variables est donnée par sa dérivée seconde par rapport à cette variable.
- **Courbure** : (4.17)

$$(4.18)$$

- La courbure de la fonction d'état G par rapport à sa variable intensive Y_i est l'opposé de l'inverse de la courbure de la fonction d'état F par rapport à sa variable extensive X_i .
- **Transformée de Legendre** : de F par rapport à X_i

$$(4.19)$$

- **Transformée de Legendre** : de F par rapport à (X_0, X_1, \dots, X_n)

$$(4.20)$$

4.4 Potentiels thermodynamiques

4.4.1 Energie interne

4.4.2 Energie libre

4.4.3 Enthalpie

4.4.4 Energie libre de Gibbs

- **Potentiel thermodynamique** : toute fonction d'état obtenue par transformation de Legendre de $U(S, V, \{N_A\})$ est un potentiel thermodynamique.
 - ① **Energie interne** : $U(S, V, \{N_A\})$
 - ② **Energie libre** : $F(T, V, \{N_A\})$
 - ③ **Enthalpie** : $H(S, p, \{N_A\})$
 - ④ **Energie libre de Gibbs** : $G(T, p, \{N_A\})$
- L'énergie interne $U(S, V, \{N_A\})$ est un potentiel thermodynamique puisqu'elle peut être obtenue par deux transformations de Legendre successives à partir d'elle-même.
- **Energie interne** : relation d'Euler

$$U = T S - p V + \sum_{A=1}^r \mu_A N_A \quad (4.7)$$

- **Différentielle de l'énergie interne** : relation de Gibbs

$$dU = T dS - p dV + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A \quad (4.1)$$

- Différentielle de l'énergie interne :

$$dU = T dS - p dV + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A \quad (4.1)$$

- Fonctions d'état conjuguées aux variables d'état : $S, V, \{N_A\}$

- 1 Température :

$$T(S, V, \{N_A\}) = \frac{\partial U(S, V, \{N_A\})}{\partial S} \quad (2.16)$$

- 2 Pression :

$$p(S, V, \{N_A\}) = - \frac{\partial U(S, V, \{N_A\})}{\partial V} \quad (2.17)$$

- 3 Potentiel chimique : substance A

$$\mu_A(S, V, \{N_A\}) = \frac{\partial U(S, V, \{N_A\})}{\partial N_A} \quad (2.18)$$

- **Energie libre** : l'énergie libre $F(T, V, \{N_A\})$ est la transformée de Legendre de l'énergie interne $U(S, V, \{N_A\})$ par rapport à l'entropie S :

$$(4.21)$$

- **Energie libre** : (4.7) dans (4.21)

$$(4.22)$$

- **Différentielle de l'énergie libre** : (4.22)

$$(4.28)$$

- **Variation infinitésimale de l'énergie libre** : (4.21)

$$(4.23)$$

- **Différentielle de l'énergie libre** : (4.1) dans (4.23)

$$(4.24)$$

- Différentielle de l'énergie libre :

$$dF = -S dT - p dV + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A \quad (4.24)$$

- Fonctions d'état conjuguées aux variables d'état : $T, V, \{N_A\}$

- 1 Entropie :

$$(4.24)$$

- 2 Pression :

$$(4.25)$$

- 3 Potentiel chimique : substance A

$$(4.26)$$

- **Enthalpie** : l'enthalpie $H(S, p, \{N_A\})$ est la transformée de Legendre de l'énergie interne $U(S, V, \{N_A\})$ par rapport au volume V :

$$(4.29)$$

- **Enthalpie** : (4.7) dans (4.29)

$$(4.30)$$

- **Différentielle de l'enthalpie** :

$$(4.36)$$

- **Variation infinitésimale de l'enthalpie** : (4.29)

$$(4.31)$$

- **Différentielle de l'enthalpie** : (4.1) dans (4.31)

$$(4.32)$$

- Différentielle de l'enthalpie :

$$dH = T dS + V dp + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A \quad (4.32)$$

- Fonctions d'état conjuguées aux variables d'état : $S, p, \{N_A\}$

- 1 Température :

$$(4.33)$$

- 2 Volume :

$$(4.34)$$

- 3 Potentiel chimique : substance A

$$(4.35)$$

- **Energie libre de Gibbs** : l'énergie lib. de Gibbs $G(T, p, \{N_A\})$ est la transf. de Legendre de l'énergie int. $U(S, V, \{N_A\})$ par rap. à S et V :

$$(4.37)$$

- **Energie libre de Gibbs** : (4.7) dans (4.37)

$$(4.38)$$

- **Variation infinitésimale de l'énergie libre de Gibbs** : (4.38)

$$(4.44)$$

- **Variation infinitésimale de l'énergie libre de Gibbs** : (4.37)

$$(4.39)$$

- **Différentielle de l'énergie libre de Gibbs** : (4.1) dans (4.38)

$$(4.40)$$

- Différentielle de l'énergie libre de Gibbs :

$$dG = -S dT + V dp + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A \quad (4.40)$$

- Fonctions d'état conjuguées aux variables d'état : $T, p, \{N_A\}$

① Entropie :

(4.41)

② Volume :

(4.42)

③ Potentiel chimique : substance A

(4.43)

4.5 Equilibre de sous-systèmes couplés à un réservoir

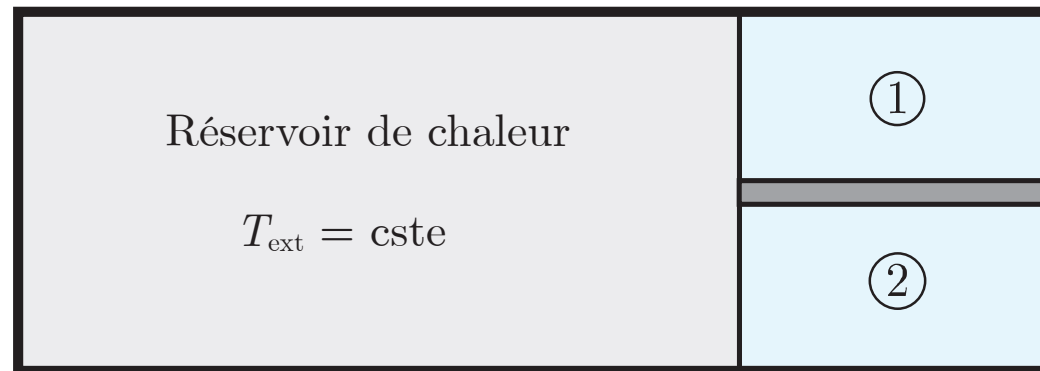
- 4.5.1 Approche vers l'équilibre - système et réservoir
- 4.5.2 Minimum de l'énergie libre
- 4.5.3 Minimum de l'enthalpie
- 4.5.4 Minimum de l'énergie libre de Gibbs

- **Système** : on caractérise l'approche vers un état d'équilibre d'un système fermé formé de deux sous-systèmes simples 1 et 2 séparés par une paroi et couplés à un très grand système simple appelé **réservoir** ou **bain**.
- **Réservoir** : le réservoir est caractérisé par une ou plusieurs variables intensives constantes.
- **Equilibre** : chaque sous-système est en tout temps en équilibre partiel avec le réservoir. L'équilibre partiel est caractérisé par une ou plusieurs variables intensives constantes : celles qui caractérisent le réservoir.
- **Univers** : constitué du système formé des deux sous-systèmes et du réservoir est un système isolé.
- **Extensivité des variables extensives :**

(4.45)

- **Extensivité des potentiels thermodynamiques :**

(4.46)



- **Système : gaz homogène**

- ① **Fermé :** $N = N_1 + N_2 = \text{cste}$ ainsi $I_C = 0$
- ② **Rigide :** $V = V_1 + V_2 = \text{cste}$ ainsi $P_W = 0$
- ③ **Diatherme :** $I_Q \neq 0$

- **Réservoir de chaleur : bain thermique**

- ① **Température constante :** $T_{\text{ext}} = \text{cste}$

- **Paroi : entre les sous-systèmes 1 et 2**

- ① **Imperméable :** $N_1 = \text{cste}$ et $N_2 = \text{cste}$
- ② **Mobile :** $V_1 \neq \text{cste}$ et $V_2 \neq \text{cste}$

- **Equilibre partiel** : équilibre thermique

(4.47)

- **Dérivée temporelle de l'énergie libre** : (4.21) et (4.47) donne (4.48)

$$\dot{F}(T, V_1, V_2) = \dot{U}(S_1(T, V_1), S_2(T, V_2), V_1, V_2) - T \dot{S}(T, V_1, V_2)$$

- **Dérivée temporelle de l'énergie libre** : écriture allégée

(4.49)

- **Premier principe** : avec $P_W = I_C = 0$

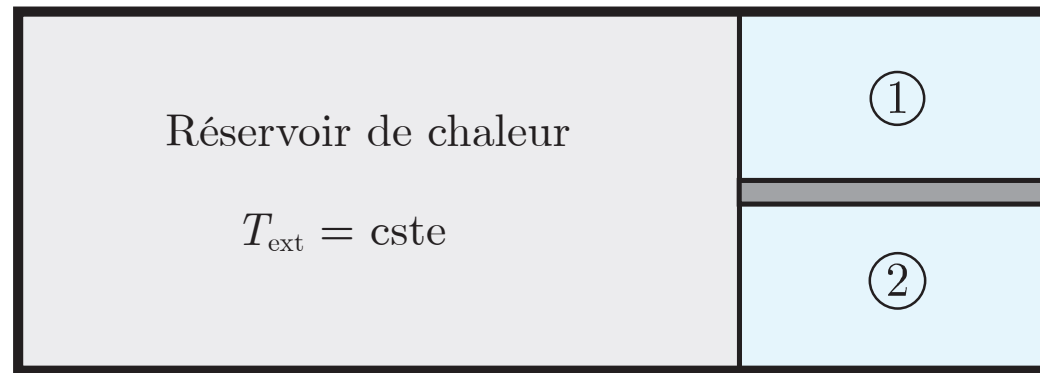
$$\dot{U} = I_Q \quad (1.45)$$

- **Deuxième principe** : puissance dissipée

(2.29)

- **Dérivée temporelle de l'énergie libre** : (1.45) et (2.29) dans (4.47)

(4.50)



- Différentielle de l'énergie libre : $\dot{F} dt = dF$

(4.51)

- Approche de l'équilibre : système et réservoir de chaleur

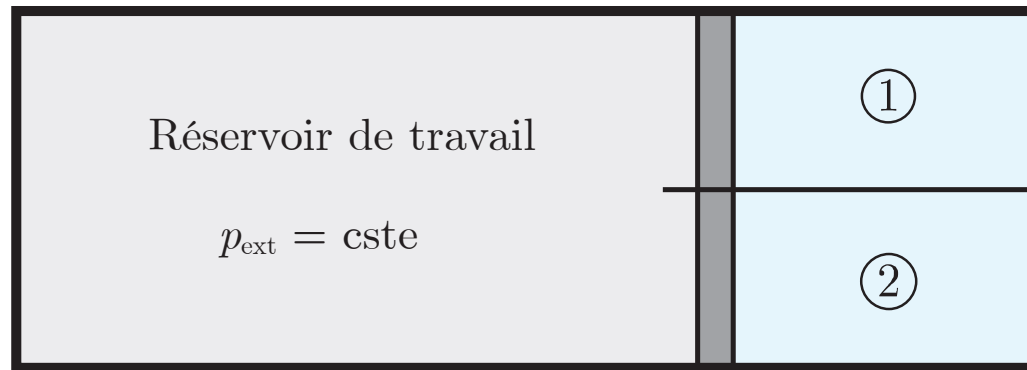
- ① **Evolution** : déformation interne irréversible

(température et volume constants) (4.51)

- ② **Equilibre** : minimum de l'énergie libre

(température et volume constants) (4.51)

Si un système rigide et diatherme est maintenu à température constante à l'aide d'un réservoir de chaleur, l'état d'équilibre mécanique entre ses sous-systèmes est celui qui minimise l'énergie libre du système.



- **Système : gaz homogène**

- ① **Fermé :** $N = N_1 + N_2 = \text{cste}$ ainsi $I_C = 0$

- ② **Déformable et diatherme :** $P_W \neq 0$ et $I_Q \neq 0$

- **Réservoir de travail : bain mécanique**

- ① **Pression constante :** $p_{\text{ext}} = \text{cste}$

- **Paroi : entre les sous-systèmes 1 et 2**

- ① **Imperméable :** $N_1 = \text{cste}$ et $N_2 = \text{cste}$

- ② **Fixe :** $V_1 \neq \text{cste}$ et $V_2 \neq \text{cste}$ (système déformable)

- **Déformation : isentropique**

- ① **Entropie :** $S = S_1 + S_2 = \text{cste}$

- **Equilibre partiel** : équilibre mécanique

(4.52)

- **Dérivée temporelle de l'enthalpie** : (4.29) et (4.52)

$$\dot{H}(S_1, S_2, p) = \dot{U}(S_1, S_2, V_1(S_1, p), V_2(S_2, p)) + p \dot{V}(S_1, S_2, p) \quad (4.53)$$

- **Dérivées temporelles de l'entropie** : réservoir 0 et sous-systèmes 1 et 2

(4.54)

- **Dérivée temporelle de l'entropie** : système

(4.55)

- **Dérivée temp. de l'entropie** : (3.8) et (3.18) dans (4.55) donne (4.56)

- **Courant d'entropie** : (2.3) et (4.56)

(4.57)

- **Equation de bilan d'entropie** : $\dot{S} = 0$ (2.3)

(4.58)

- **Courant de chaleur** : du réservoir 0 vers les sous-systèmes 1 et 2

(4.59)

- **Températures** : au voisinage de l'équilibre thermique où $\Delta T \ll T$

(4.60)

- **Courant d'entropie** : approximation : température moyenne T (4.57)

(4.61)

- **Courant d'entropie :**

$$I_S \simeq \frac{I_Q}{T} \leq 0 \quad (4.61)$$

- **Courant de chaleur :** (4.61)

$$(4.62)$$

- **Dérivée temporelle de l'enthalpie :** (4.53) écriture allégée

$$(4.63)$$

- **Déformation :** (2.30)

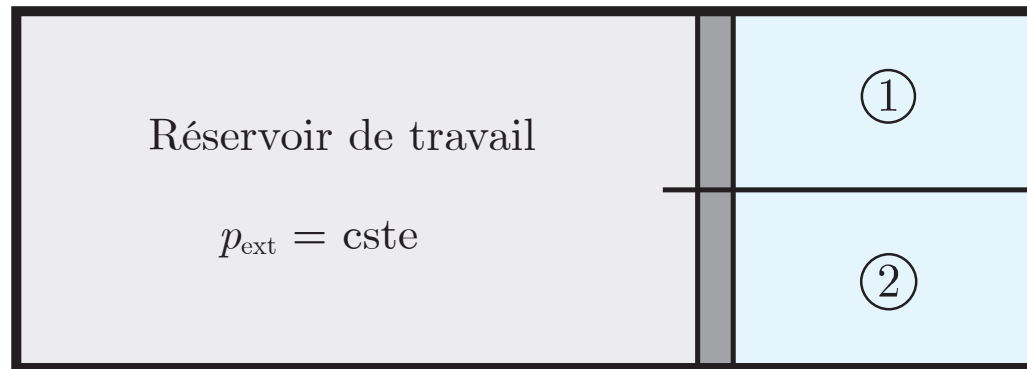
$$P_W = -p \dot{V} \quad (4.64)$$

- **Premier principe :** avec $I_C = 0$

$$\dot{U} = P_W + I_Q \quad (1.45)$$

- **Dérivée temporelle de l'enthalpie :** (1.45), (2.30) et (4.62) dans (4.63)

$$(4.65)$$



- **Différentielle de l'enthalpie :**

$$(4.66)$$

- **Approche de l'équilibre :** système et réservoir de travail

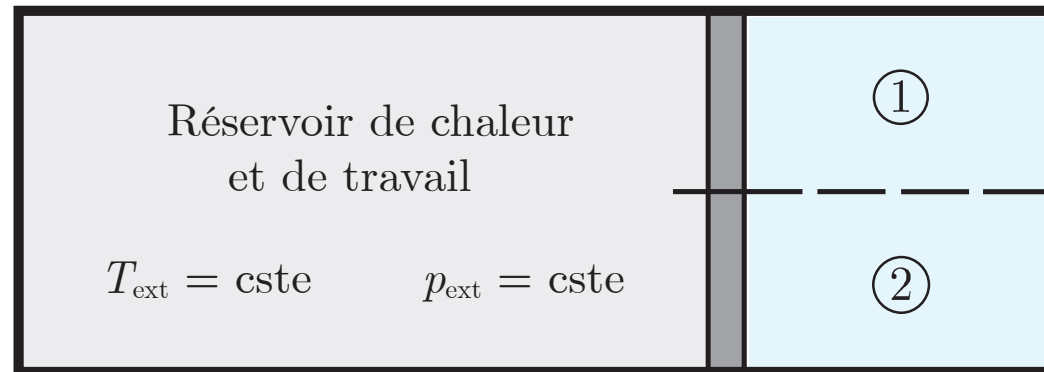
- ① **Evolution :** transfert interne irréversible de chaleur

$$(\text{entropie et pression constantes}) \quad (4.66)$$

- ② **Equilibre :** minimum de l'enthalpie

$$(\text{entropie et pression constantes}) \quad (4.66)$$

Si un système déformable et diatherme est maintenu à pression constante à l'aide d'un réservoir de travail, et que les transferts de chaleur entre les sous-systèmes et avec le réservoir de travail ont lieu à entropie constante, l'état d'équilibre thermique entre ses sous-systèmes est celui qui minimise l'enthalpie du système.



- **Système : gaz homogène**

- ① **Fermé :** $N = N_1 + N_2 = \text{cste}$ ainsi $I_C = 0$

- ② **Déformable et diatherme :** $P_W \neq 0$ et $I_Q \neq 0$

- **Réservoir de chaleur et de travail :**

- ① **Température constante :** $T_{\text{ext}} = \text{cste}$

- ② **Pression constante :** $p_{\text{ext}} = \text{cste}$

- **Paroi : entre les sous-systèmes 1 et 2**

- ① **Perméable :** $N_1 \neq \text{cste}$ et $N_2 \neq \text{cste}$

- ② **Fixe :** $V_1 \neq \text{cste}$ et $V_2 \neq \text{cste}$ (système déformable)

- **Equilibre partiel** : équilibre thermique et mécanique

- **Dérivée temporelle de l'énergie libre de Gibbs** : (4.37)

$$\begin{aligned} \dot{G}(T, p, N_1, N_2) = \\ \dot{U}\left(S_1(T, p, N_1), S_2(T, p, N_2), V_1(T, p, N_1), V_2(T, p, N_2), N_1, N_2\right) \\ - T \dot{S}(T, p, N_1, N_2) + p \dot{V}(T, p, N_1, N_2) \end{aligned} \quad (4.67)$$

- **Dérivée temporelle de l'énergie libre de Gibbs** : écriture allégée

$$(4.68)$$

- **Déformation** : (2.30)

$$P_W = -p \dot{V} \quad (4.64)$$

- **Premier principe** : (4.64)

$$\dot{U} = I_Q + P_W = I_Q - p \dot{V} \quad (1.45)$$

- **Dérivée temporelle de l'énergie libre de Gibbs : écriture allégée**

$$\dot{G} = \dot{U} - T \dot{S} + p \dot{V} \quad (4.68)$$

- **Premier principe : (4.64)**

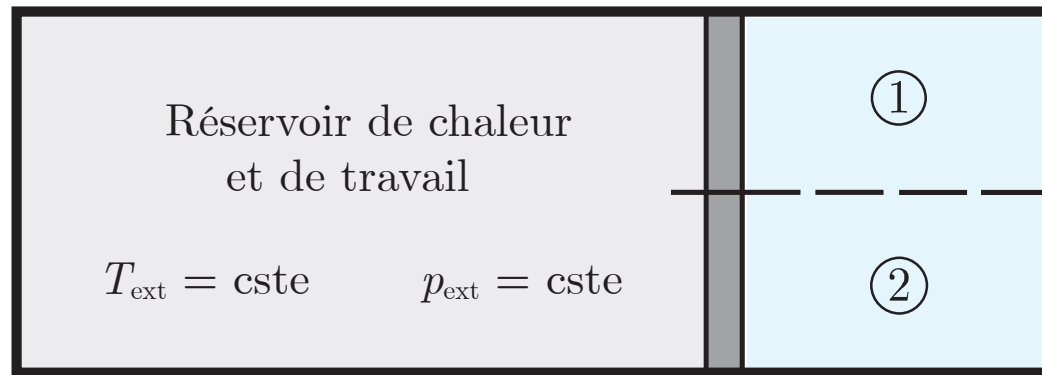
$$\dot{U} = I_Q + P_W = I_Q - p \dot{V} \quad (1.45)$$

- **Deuxième principe : puissance dissipée**

$$T \dot{S} - I_Q = T \Sigma_S \geq 0 \quad (2.29)$$

- **Dérivée temp. de l'énergie lib. de Gibbs : (1.45) et (2.29) dans (4.68)**

$$(4.69)$$



- **Différentielle de l'énergie libre de Gibbs :**

$$(4.70)$$

- **Approche de l'équilibre :** système et réservoir de chaleur et de travail

- ① **Evolution :** transfert interne irréversible de matière

(température et pression constantes) (4.70)

- ② **Equilibre :** minimum de l'énergie libre de Gibbs

(température et pression constantes) (4.70)

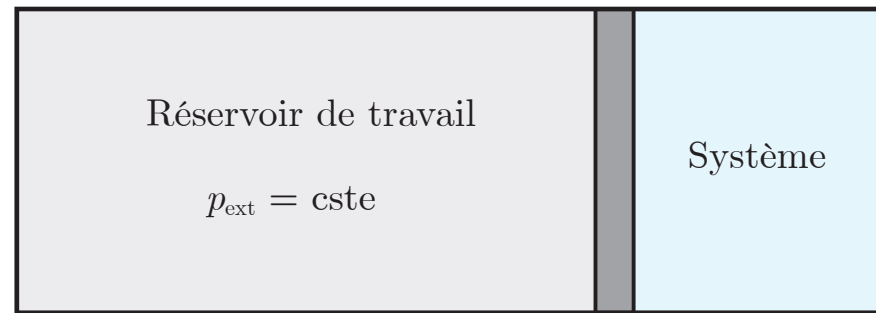
Si un système déformable et diatherme est maintenu à température et pression constantes à l'aide d'un réservoir de chaleur et de travail, l'état d'équilibre chimique entre ses sous-systèmes est celui qui minimise l'énergie libre de Gibbs du système.

4.6 Processus sur des systèmes couplés à des réservoirs

4.6.1 Système couplé à un réservoir de travail

4.6.2 Système couplé à un réservoir de chaleur

4.6.3 Système couplé à un réservoir de chaleur et de travail



- **Transfert de chaleur** : on décrit un transfert de chaleur de l'environnement vers un système fermé en équilibre avec un réservoir de travail.
- **Paroi** : diatherme et mobile (entre le système et le réservoir)
- **Equilibre mécanique** : système et réservoir de travail

$$p = p_{\text{ext}} = \text{cste} \quad (4.71)$$

- **Travail infinitésimal** : à pression constante p

$$\delta W = -p dV \quad (2.60)$$

- **Chaleur infinitésimale** : (1.59), (2.60) et (4.31)

(4.60)

- **Chaleur** : état initial $i \rightarrow$ état final f

$$Q_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta Q \quad (1.62)$$

- **Variation d'enthalpie** : état initial $i \rightarrow$ état final f

(4.74)

- **Transfert de chaleur** : (4.60), (1.62) et (4.74)

(4.73)

La chaleur fournie à un système maintenu à pression constante par un réservoir de travail est égale à la différence d'enthalpie entre l'état initial et l'état final.



- **Déformation** : on décrit une compression exercée par l'environnement sur un système fermé en équilibre avec un réservoir de chaleur.
- **Paroi** : diatherme et fixe (entre le système et le réservoir)
- **Equilibre thermique** : système et réservoir de chaleur

(4.75)

- **Chaleur infinitésimale** : à température constante T

$$\delta Q = T dS \quad (2.57)$$

- **Travail infinitésimal** : (1.59), (2.57) et (4.23)

(4.76)

- **Travail** : état initial $i \rightarrow$ état final f

$$W_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta W \quad (1.61)$$

- **Variation d'énergie libre** : état initial $i \rightarrow$ état final f

(4.78)

- **Déformation** : (4.76), (1.61) et (4.78)

(4.77)

Le travail effectué sur un système maintenu à température constante par un réservoir de chaleur est égal à la différence d'énergie libre entre l'état initial et l'état final.



- **Transfert de matière** : on décrit un transfert de matière de l'environnement vers un système ouvert en équilibre avec un réservoir de chaleur et de travail.
- **Paroi** : diatherme et mobile (entre le système et le réservoir)
- **Equilibres thermique et mécanique** : système et réservoir

(4.79)

- **Chaleur infinitésimale et travail infinitésimal** : (2.57) et (2.60)

$$\delta Q = T dS \quad \text{et} \quad \delta W = -p dV$$

- **Apport énergétique inf. de matière** : (1.58), (2.57), (2.60) : (4.80)

- **Apport énergétique de matière** : état initial $i \rightarrow$ état final f

$$C_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta C \quad (1.63)$$

- **Variation d'énergie libre de Gibbs** : état initial $i \rightarrow$ état final f

$$(4.82)$$

- **Transfert de matière** : (4.82), (1.63) et (4.80)

$$(4.81)$$

L'apport énergétique de matière fournie à un système maintenu à température et pression constantes par un réservoir de chaleur et de travail est égal à la différence d'énergie libre de Gibbs entre l'état initial et l'état final.

4.7 Relations de Maxwell

4.7.1 Théorème de Schwarz

4.7.2 Relations de Maxwell

4.7.3 Dérivées partielles d'une composition de fonctions

4.7.4 Identité cyclique de dérivées partielles

- **Théorème de Schwarz et relation de Maxwell** : l'application du théorème de Schwarz aux potentiels thermodynamiques donne les relations de Maxwell entre des grandeurs physiques dérivées des potentiels thermodynamiques.
- **Théorème de Schwarz** : soit une fonction d'état continue et dérivable $f(x, y)$ dont les dérivées partielles par rapport aux variables x et y sont continues et dérivables. On peut permuter l'ordre des dérivées partielles de $f(x, y)$ (en absence de courbure de l'espace),

$$(4.83)$$

- **Relations de Maxwell** : en appliquant le théorème de Schwarz aux potentiels thermodynamiques $U(S, V)$, $F(T, V)$, $H(S, p)$, $G(T, p)$, on obtient les relations de Maxwell correspondantes.
- **Pratique** : les relations de Maxwell permettent d'exprimer une dérivée partielle dont le sens physique n'est pas évident en une autre dérivée partielle dont le sens physique est beaucoup plus intuitif.

- **Théorème de Schwarz** : énergie interne $U(S, V)$

(4.84)

- **Dérivées partielles** : énergie interne (2.17) et (2.16)

$$\frac{\partial U(S, V)}{\partial V} = -p(S, V) \quad \text{et} \quad \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} = T(S, V)$$

- **Relation de Maxwell** : énergie interne $U(S, V)$

(4.85)

- **Astuces mnémotechniques** :

- 1 Les variables aux dénominateurs des fractions sont les variables d'état S et V du potentiel thermodynamique énergie interne $U(S, V)$.
- 2 Les grandeurs mécaniques conjuguées p et V sont sur une diagonale et les grandeurs thermiques conjuguées S et T sont sur l'autre diagonale.

- **Théorème de Schwarz** : énergie libre $F(T, V)$

(4.86)

- **Dérivées partielles** : énergie libre (4.26) et (4.25)

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

- **Relation de Maxwell** : énergie libre $F(T, V)$

(4.87)

- **Astuces mnémotechniques** :

- 1 Les variables aux dénominateurs des fractions sont les variables d'état T et V du potentiel thermodynamique énergie libre $F(T, V)$.
- 2 Les grandeurs mécaniques conjuguées p et V sont sur une diagonale et les grandeurs thermiques conjuguées T et S sont sur l'autre diagonale.

- **Théorème de Schwarz** : enthalpie $H(S, p)$

(4.88)

- **Dérivées partielles** : enthalpie (4.34) et (4.33)

$$\frac{\partial H(S, p)}{\partial p} = V(S, p) \quad \text{et} \quad \frac{\partial H(S, p)}{\partial S} = T(S, p)$$

- **Relation de Maxwell** : enthalpie $H(S, p)$

(4.89)

- **Astuces mnémotechniques** :

- 1 Les variables aux dénominateurs des fractions sont les variables d'état S et p du potentiel thermodynamique enthalpie $H(S, p)$.
- 2 Les grandeurs mécaniques conjuguées V et p sont sur une diagonale et les grandeurs thermiques conjuguées S et T sont sur l'autre diagonale.

- **Théorème de Schwarz** : énergie libre de Gibbs $G(T, p)$

(4.90)

- **Dérivées partielles** : énergie libre de Gibbs (4.42) et (4.41)

$$\frac{\partial G(T, p)}{\partial p} = V(T, p) \quad \text{et} \quad \frac{\partial G(T, p)}{\partial T} = -S(T, p)$$

- **Relation de Maxwell** : énergie libre de Gibbs $G(T, p)$

(4.91)

- **Astuces mnémotechniques** :

- 1 Les variables aux dénominateurs des fractions sont les variables d'état T et p du potentiel thermodynamique énergie libre de Gibbs $G(T, p)$.
- 2 Les grandeurs mécaniques conjuguées V et p sont sur une diagonale et les grandeurs thermiques conjuguées T et S sont sur l'autre diagonale.

- **Composition de fonctions** : soit la fonction $f(x(y, z), y)$ de la fonction $x(y, z)$ et des variables y et z .
- **Différentielle** : de la fonction $f(x(y, z), y)$

(4.92)

- **Dérivées totale et partielle** : de la fonction $f(x(y, z), y)$

(4.93)

- **Fonctions d'état inversibles** : $x(y, z)$, $y(z, x)$ et $z(x, y)$
- **Différentielles** : des fonctions $x(y, z)$, $y(z, x)$ et $z(x, y)$

(4.94)

(4.94)

(4.94)

- **Substitution** : deuxième et troisième relations dans la première (4.94)

(4.95)

- Afin de satisfaire les équations (4.95) pour toute variation infinitésimale, tous les termes entre parenthèses doivent s'annuler.

- **Inverses des dérivées partielles** : les termes entre parenthèses des membres de gauche de l'équation (4.95) s'annulent.

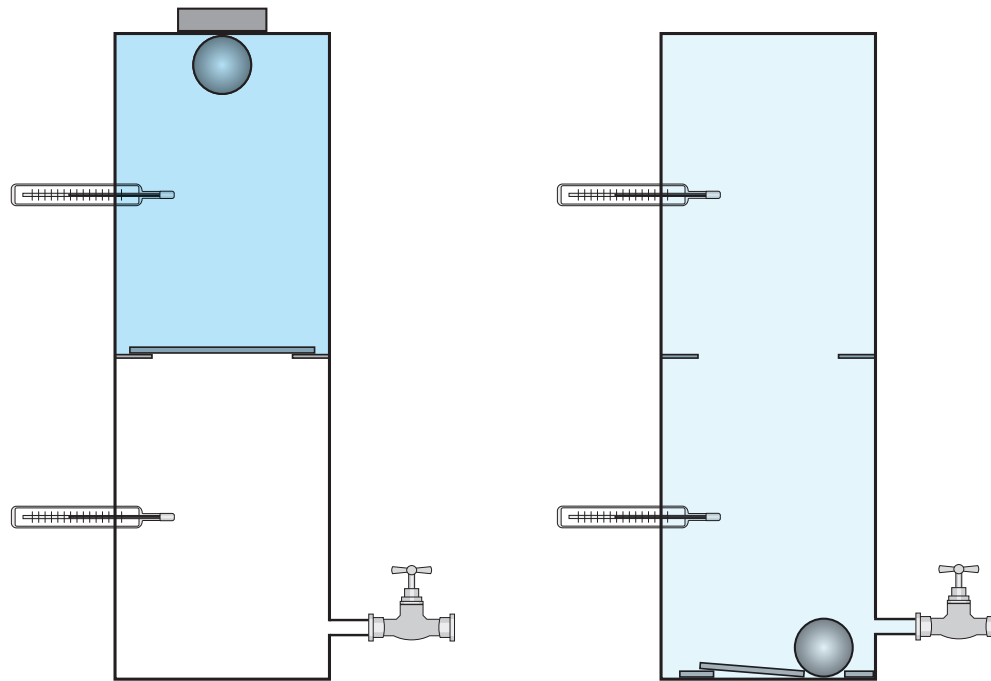
(4.96)

- **Identité cyclique des dérivées partielles** : les termes entre parenthèses des membres de droite de l'équation (4.95) s'annulent.

(4.97)

4.8 Applications

- 4.8.1 Détente de Joule
- 4.8.2 Détente de Joule-Thomson
- 4.8.3 Transformation de Legendre mécanique
- 4.8.4 Equations de Lagrange thermodynamiques
- 4.8.5 Chaîne d'oscillateurs harmoniques amortis couplés
- 4.8.6 Relations fondamentales pour les grandeurs densitaires



- **Système isolé** : formé de deux compartiments rigides initialement séparés par une paroi horizontale imperméable et immobile.
- **Etat initial** : le compartiment supérieur est rempli de N moles de gaz à l'équilibre et le compartiment inférieur est vide.
- **Etat final** : la paroi est brisée par la chute d'une balle et les deux compartiments sont remplis de gaz à l'équilibre.

- **Variables d'état** : température T et volume V

- **Différentielle de l'énergie interne** : $U(S, V)$

$$dU(S, V) = T dS - p dV \quad (4.1)$$

- **Différentielle de l'entropie** : fonction d'état $S(T, V)$

$$(4.98)$$

- **Système isolé** : (4.98) dans (4.1) donne (4.99)

- **Relation de Maxwell** : énergie libre $F(T, V)$

$$\frac{\partial S(T, V)}{\partial V} = \frac{\partial p(T, V)}{\partial T} \quad (4.87)$$

- **Capacité thermique** : isochore (chapitre 5)

$$(4.100)$$

- **Susbtitution** : (4.87) et (4.100) dans (4.99)

$$(4.101)$$

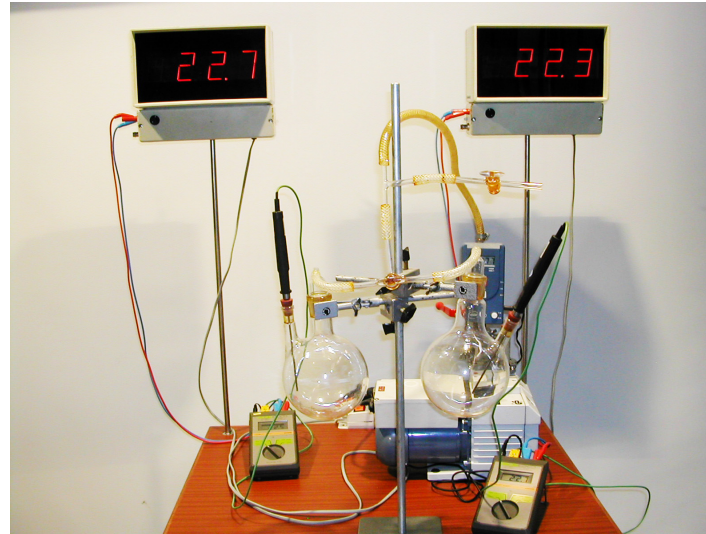
- **Dérivée de la température** : $T(U, V)$ avec $dU = 0$: système isolé

$$(4.102)$$

- **Coefficient de Joule** : (4.102) dans (4.101)

$$(4.103)$$

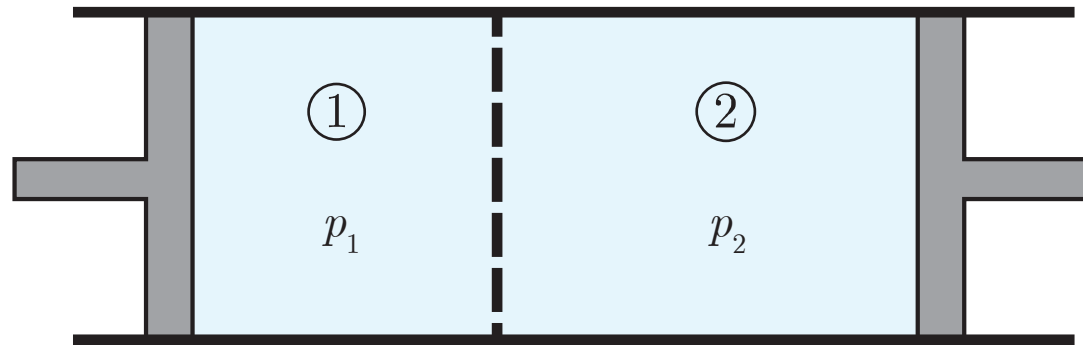
- 1 **Gaz parfait** : le coefficient de Joule est nul.
- 2 **Gaz de van der Waals** : le coefficient de Joule n'est pas nul.



- La détente de Joule est réalisée en faisant passer du gaz, qui se trouve initialement dans un récipient de volume V_i , dans les deux récipients de volume final V_f . Le système est rigide et adiabatiquement fermé.
- Pour un gaz de van der Waals (chapitre 6) caractérisé par des coefficients positifs a et b , le coefficient de Joule (6.122) s'écrit,

$$\frac{\partial T}{\partial V} \simeq \frac{\Delta T_{i \rightarrow f}}{\Delta V_{i \rightarrow f}} = \frac{T_f - T_i}{V_f - V_i} = - \frac{1}{C_V} \frac{a N^2}{V_i V_f} < 0$$

- En mesurant les températures initiale T_i et finale T_f et les volumes initial V_i et final V_f , on peut déterminer le coefficient $a > 0$.



- **Système adiabatiquement fermé** : formé d'un cylindre dans lequel coulisent deux pistons séparés par une paroi fixe et perméable.
- **Evolution** : le cylindre contient N moles d'un gaz passant à travers la membrane sous l'effet des pistons qui assurent respectivement des pressions constantes p_1 et p_2 dans les sous-systèmes 1 et 2.
- **Premier principe** : travail réversible des pistons : $dU = \delta W$
(4.104)
- **Pressions constantes** : (4.104)
(4.105)
- **Différentielles de l'enthalpie** : (4.29) dans (4.105)
(4.106)

- **Variables d'état** : température T et pression p
- **Différentielle de l'enthalpie** : (4.105) et (4.106)

(4.107)

- **Différentielle de l'enthalpie** : $H(S, p)$

$$dH(S, p) = T dS + V dp \quad (4.32)$$

- **Différentielle de l'entropie** : fonction d'état $S(T, p)$

- **Evolution isenthalpique** : (4.32) donne (4.108)

- **Relation de Maxwell** : énergie libre de Gibbs $G(T, p)$

$$\frac{\partial S(T, p)}{\partial p} = - \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \quad (4.91)$$

- **Capacité thermique** : isobare

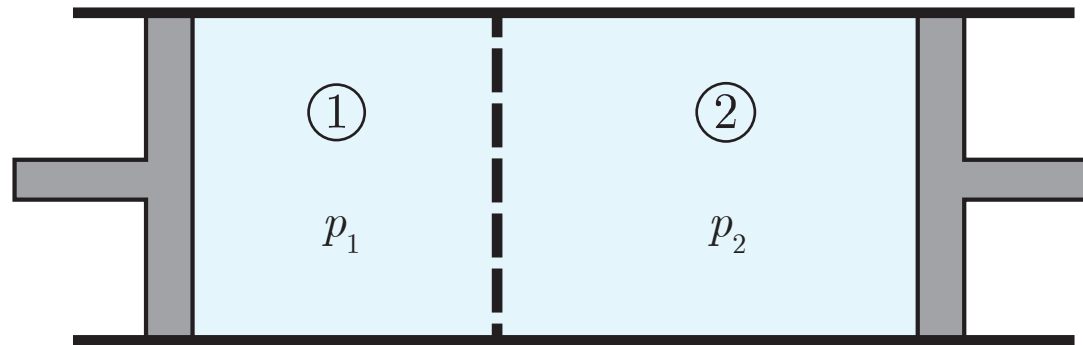
$$(4.109)$$

- **Susbtitution** : (4.91) et (4.109) dans (4.108)

$$(4.110)$$

- **Dérivée de la température** : $T(H, p)$ avec $dH = 0$

$$(4.111)$$



- Coefficient de Joule-Thomson : (4.111) dans (4.110)

$$(4.112)$$

- 1 **Gaz parfait** : le coefficient de Joule-Thomson est nul.

$$pV = NRT$$

- 2 **Gaz de van der Waals** : le coefficient de Joule-Thomson n'est pas nul.

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2}\right) (V - Nb) = NRT$$



- La détente de Joule-Thomson est réalisée en faisant passer du gaz à travers une membrane perméable dans un cylindre adiabatiquement fermé en maintenant les pressions initiale p_i et finale p_f constantes et différentes.
- Pour un gaz de van der Waals caractérisé par des coefficients positifs a et b , le coefficient de Joule-Thomson (6.149) s'écrit,

$$\frac{\partial T}{\partial p} \simeq \frac{\Delta T_{i \rightarrow f}}{\Delta p_{i \rightarrow f}} = \frac{T_f - T_i}{p_f - p_i} \simeq \frac{1}{C_p} \left(\frac{4 a N}{R (T_i + T_f)} - N b \right)$$

- En mesurant les températures initiale T_i et finale T_f et les pressions initiale p_i et finale p_f , on peut déterminer les coefficients a et b .

- **Système** : n points matériels identiques de masse m
- **Variables d'état** : positions, quantités de mouvement

$$q_1, \dots, q_{3n}, p_1, \dots, p_{3n}$$

- **Energie** :

$$(4.113)$$

- **Vitesses** : (4.113)

$$(4.114)$$

- **Lagrangien** : opposé de la transformée de Legendre de l'énergie $E(q_1, \dots, q_{3n}, p_1, \dots, p_{3n})$ par rapport à tous les p_i

$$(4.115)$$

- **Lagrangien** : (4.113) et (4.114) dans (4.115)

$$(4.116)$$

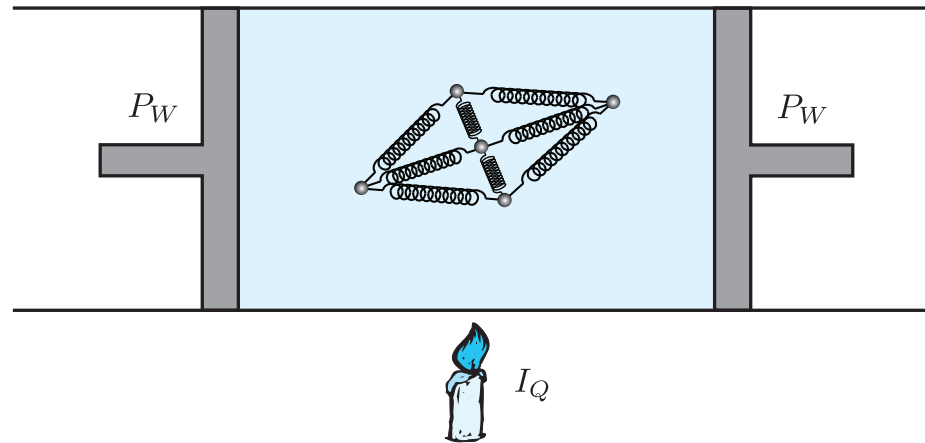
- **Quantités de mouvement** : (4.116)

$$(4.117)$$

- **Courbures** : dérivées secondes (4.113) et (4.116)

$$(4.118)$$

- Pour que la courbure du lagrangien ait le même signe que la courbure de l'énergie, le lagrangien L est défini comme l'opposé de la transformée de Legendre de l'énergie E , car cette transformation est une application bijective qui change le signe de sa courbure.



- **Système** : n points matériels identiques de masse m dans un fluide visqueux homogène
 - ① **Fermé** : $I_C = 0$
 - ② **Diatherme** : $I_Q \neq 0$
 - ③ **Déformable** : $P_W \neq 0$
 - ④ **Centre de masse au repos** : $P^{\text{ext}} = 0$
- **Variables d'état** : entropie, volume, positions, quantités de mouvement

$$S, V, q_1, \dots, q_{3n}, p_1, \dots, p_{3n}$$

- **Energie :** (4.121)

- **Dérivée temporelle de l'énergie :**

(4.122)

- **Quantités de mouvement :**

(4.123)

- **Dérivée temporelle de l'énergie :** (4.123) dans (4.122)

(4.124)

- **Dérivée temporelle de l'énergie :** (2.16) et (2.17) dans (4.124)

(4.125)

- **Premier principe** : (2.30) dans (1.17)
(4.126)
- **Equation d'évolution** : (4.125) et (4.126)
(4.127)
- **Deuxième principe** : (4.127) et (2.29) dans (2.1)
(4.128)
- **Source d'entropie** : forces de frottement visqueux F_i^{fr} (modélisation)
(4.129)
- **Equations du mouvement** : (4.128) et (4.129)
(4.130)

- **Source d'entropie** : forces de frottement visqueux F_i^{fr}

$$\Sigma_S = -\frac{1}{T} \sum_{i=1}^{3n} F_i^{\text{fr}} \dot{q}_i \geq 0 \quad (4.129)$$

- **Deuxième principe** : forme quadratique des \dot{q}_i au voisinage de l'équilibre

$$(4.131)$$

- **Forces de frottement interne** : (4.129) et (4.131)

$$(4.132)$$

- **Equations du mouvement** :

$$F_i^{\text{fr}} = m \ddot{q}_i + \frac{\partial U}{\partial q_i} \quad \text{où} \quad i = 1, \dots, 3n \quad (4.130)$$

- **Equations du mouvement** : (4.132) dans (4.130)

$$(4.133)$$

- Equations du mouvement :

$$m \ddot{q}_i + \frac{\partial U}{\partial q_i} = - \lambda \dot{q}_i \quad (4.133)$$

- Lagrangien :

$$(4.134)$$

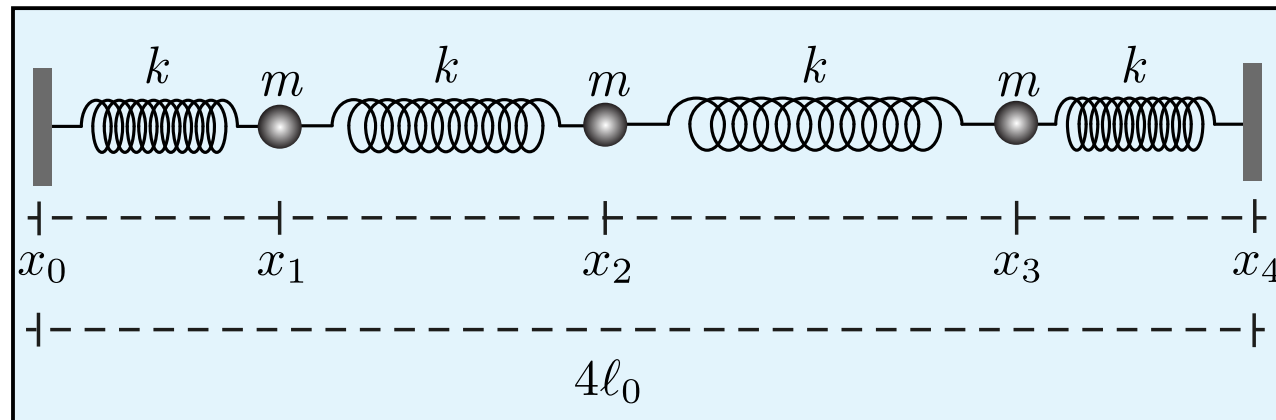
- Dérivées du Lagrangien :

$$(4.135)$$

- Equations de Lagrange généralisées : (4.139) dans (4.137)

$$(4.136)$$

- Les équations de Lagrange thermodynamiques sont constituées de $3n$ équations de Lagrange généralisées (4.136) couplées à la source d'entropie (4.131) par les vitesses \dot{q}_i .



- **Système isolé** : chaîne de $n + 1$ oscillateurs harmoniques amortis couplés identiques (n points matériels) de masse m , de rigidité k et de longueur au repos ℓ_0 dans un fluide visqueux.

① **Isolé** : $P_W = I_Q = I_C = 0$

② **Centre de masse au repos** : $P^{\text{ext}} = 0$

- **Variables d'état** : entropie, positions, vitesses

$$S, x_1, \dots, x_n, \dot{x}_1, \dots, \dot{x}_n$$

- **Energie interne** : énergie potentielle élastique et de frottement

(4.137)

où $x_0 = 0$ et $x_{n+1} = (n + 1) \ell_0$.

- Lagrangien :

(4.138)

- Equations de Lagrange généralisées : (1.136)

(4.139)

- Dérivées du Lagrangien :

(4.140)

- Equations du mouvement : (4.140) dans (4.139)

(4.141)

- **Equations de Lagrange généralisées :**

$$m \ddot{x}_i + \lambda \dot{x}_i - k(x_{i+1} - 2x_i + x_{i-1}) = 0 \quad (4.141)$$

- **Equation thermique :** (4.131)

$$(4.142)$$

① **Evolution** : processus irréversible - dissipation

② **Equilibre** : maximum de l'entropie

- **Equilibre :** (4.143) où $\dot{x}_i = 0$ et $\ddot{x}_i = 0$

- **Grandeurs densitaires** : grandeurs extensives par unité de volume ou de masse.

- **Densités volumiques** :

(4.144)

- **Relation de Gibbs** : (4.1) divisée par le volume V

(4.145)

- **Différentielles des densités volumiques** :

(4.146)

- **Relation de Gibbs** : combinaison linéaire de (4.146) dans (4.145) donne (4.147)

- **Relation d'Euler** :

$$U = T S - p V + \sum_{A=1}^r \mu_A N_A \quad (4.7)$$

- **Relation de Gibbs densitaire volumique** : (4.7) dans (4.147)

$$(4.148)$$

- **Relation d'Euler** : (4.7) divisée par le volume V

$$(4.149)$$

- Relation d'Euler densitaire volumique : (4.144) dans (4.149)

(4.150)

- Différentielle de la relation d'Euler densitaire volumique :

(4.151)

- Relation de Gibbs densitaire volumique :

$$du = T ds + \sum_{A=1}^r \mu_A dn_A \quad (4.148)$$

- Rel. de Gibbs-Duhem densitaire volumique : (4.148) dans (4.151)

(4.152)

- Densités massiques :

(4.153)

- Masse molaire : masse m_A d'une mole de substance A

- Potentiel chimique massique et concentration massique :

(4.154)

- Relation de Gibbs : (4.1) divisée par la masse M

(4.155)

- Différentielles des densités massiques :

(4.156)

- **Relation de Gibbs** : combinaison linéaire de (4.156) dans (4.155)

(4.157)

- Relation d'Euler :

$$U = T S - p V + \sum_{A=1}^r \mu_A N_A \quad (4.7)$$

- Relation de Gibbs densitaire massique : (4.7) dans (4.157)

$$(4.158)$$

- Relation d'Euler : (4.7) divisée par la masse M

$$(4.159)$$

- Relation d'Euler densitaire massique : (4.154) et (4.155) dans (4.159)

$$(4.160)$$

- Relation d'Euler densitaire massique :

$$u^* = T s^* - p v^* + \sum_{A=1}^r \mu_A^* c_A^* \quad (4.160)$$

- Différentielle de la relation d'Euler densitaire massique :

$$(4.161)$$

- Relation de Gibbs densitaire massique :

$$du^* = T ds^* - p dv^* + \sum_{A=1}^r \mu_A^* dc_A^* \quad (4.158)$$

- Rel. de Gibbs-Duhem densitaire massique : (4.158) dans (4.161)

$$(4.162)$$