

# Résumé de thermodynamique V2 pour assistanat

quentin.gallien

2024

# Sommaire

<b>0</b>	<b>Introduction</b>	<b>4</b>
<b>1</b>	<b>Système thermodynamique et 1er principe</b>	<b>5</b>
1.1	Les systèmes thermodynamiques . . . . .	5
1.2	Quelques définitions importantes . . . . .	5
1.3	Quelques notions mathématiques : . . . . .	6
1.4	Grandeurs : . . . . .	7
1.5	Processus: . . . . .	8
1.6	Équation bilan: . . . . .	8
1.7	Premier principe de la thermodynamique . . . . .	8
1.8	Énergie interne . . . . .	9
<b>2</b>	<b>Entropie et 2ème principe</b>	<b>10</b>
2.1	Principe 0 de la thermodynamique . . . . .	10
2.2	Second principe de la thermodynamique: L'entropie . . . . .	10
2.3	Systèmes simples . . . . .	11
<b>3</b>	<b>Thermodynamique de sous systèmes simples</b>	<b>12</b>
3.1	Paroi fixe, diatherme, imperméable . . . . .	12
3.2	Paroi mobile, diatherme, imperméable . . . . .	13
3.3	Paroi fixe, diatherme, perméable . . . . .	14
3.4	Paroi mobile, diatherme et perméable . . . . .	15
3.5	Applications . . . . .	16
<b>4</b>	<b>Potentiels en thermodynamique</b>	<b>18</b>
4.1	Relations fondamentales . . . . .	18
4.2	Transformations de Legendre . . . . .	18
4.3	Les potentiels thermodynamiques . . . . .	19
4.4	Équilibre de sous-systèmes couplés à un réservoir . . . . .	20
4.5	Théorème de Schwartz et relations de Maxwell . . . . .	20
<b>5</b>	<b>Calorimétrie</b>	<b>22</b>
5.1	coefficients calorimétriques . . . . .	22
5.2	Troisième principe de la thermodynamique . . . . .	23
5.3	Relations de Mayer et de Reech . . . . .	23
5.4	Capacité thermique des solides et gaz parfaits . . . . .	24
5.5	Coefficients calorimétriques et entropie du gaz parfait . . . . .	24
<b>6</b>	<b>Transition de phase</b>	<b>25</b>
6.1	Phase et transition de phase . . . . .	25
6.2	concavité et convexité des fonctions d'état . . . . .	25
6.2.1	concavité de l'entropie . . . . .	25
6.2.2	convexité de l'énergie interne . . . . .	26
6.2.3	stabilité et entropie . . . . .	26
6.3	Stabilité de l'entropie . . . . .	26

6.3.1	stabilité et potentiels thermodynamiques . . . . .	27
6.4	Transitions de phase . . . . .	28
6.5	Chaleur latente . . . . .	28
6.6	Gaz de Van Der Waals . . . . .	30
<b>7</b>	<b>Machines thermiques</b>	<b>31</b>
7.1	Définitions et Rappels . . . . .	31
7.2	Cycle de Carnot . . . . .	31
7.3	Processus réversibles pour le gaz parfait . . . . .	32
7.4	Cycle de Carnot pour le gaz parfait . . . . .	33
7.5	Rendement et efficacités . . . . .	33
7.6	Cycle de Carnot endoréversible et théorème de Carnot . . . . .	34
<b>8</b>	<b>Chimie et électrochimie</b>	<b>35</b>
8.1	Potentiel et réactions chimique . . . . .	35
8.2	Bilan de matière et quantités molaires . . . . .	36
8.3	Mélange de gaz parfaits . . . . .	36
8.4	Osmose . . . . .	37
8.5	Électrochimie . . . . .	38
<b>9</b>	<b>thermodynamique statistique</b>	<b>39</b>
<b>10</b>	<b>thermodynamique des milieux continus</b>	<b>40</b>
<b>11</b>	<b>Thermodynamique des processus irréversibles</b>	<b>41</b>
11.1	Relations phénoménologiques linéaires, réaction chimique et frottement visqueux . . . . .	41
11.2	Réactions chimiques et frottement visqueux . . . . .	42
11.3	Transport . . . . .	43

## 0 Introduction

POUR PLUS TARD, FLEMME

Salut, moi c'est Quentin Gallien, je suis actuellement en MA2 de physique en me spécialisant en astrophysique et j'ai pris la liberté de vous faire un petit résumé du cours de thermodynamique de Mr Bréchet. Du coup, je me suis occupé cette fois ci de tous les chapitres. J'espère que ce document à pu vous aider et vous servir dans votre apprentissage de la matière. Si vous avez des critiques sur celui-ci / vu des erreurs / remarqué des imprécisions... n'hésitez pas à me contacter par mail à l'adresse [quentin.gallien@epfl.ch](mailto:quentin.gallien@epfl.ch), ou même par whats'app au numéro +33695641641. So, Good Luck Have Fun!

# 1 Système thermodynamique et 1er principe

Avant de commencer, il est bon de rappeler que la physique est en charge de décrire les phénomènes naturels, c'est donc une science décrivant les phénomènes réelles. Vous pouvez donc parfaitement utiliser vos expériences personnels afin de vous représenter les phénomènes que nous allons étudier dans ce cours.

## 1.1 Les systèmes thermodynamiques

Pour rappel, un système physique est l'ensemble de la matière et du rayonnement contenu dans une région de l'espace délimité de l'environnement par une enceinte (pas forcément physique). Un système peut être:

- **Ouvert:** permet l'échange de matière avec l'environnement
- **Fermé:** ... l'inverse
- **Diatherme:** permet échange de chaleur avec l'environnement
- **Adiabatique:** ... l'inverse
- **déformable:** ... c'est dans le nom, permet variation de volume
- **isolé:** pas d'interaction avec l'environnement

en ce qui concerne les parois de ces systèmes, c'est vraiment pareil en fait. Notons tout de même qu'une paroi **perméable** peut laisser passer de la matière ( $\neq$  **imperméable**).

## 1.2 Quelques définitions importantes

- **Échelle microscopique :** échelle des atomes, particules, ions... (en gros c'est petit)
- **Échelle macroscopique :** échelle où la matière constitue un milieu continu: un humain, une fourmi, une planète ... en gros c'est grand
- **Système ouvert :** l'enceinte du système permet un échange de matière avec l'environnement, en opposition à un **système fermé**.
- **Système adiabatique :** pas d'échange de chaleur entre le système et l'extérieur.
- **Système isolé :** le système ne permet pas d'interactions avec l'extérieur (pas d'échange d'énergie ni de matière permis avec l'extérieur).
- **L'état d'un système :** caractérisé par ses propriétés physiques et décrites par ses variables d'état.

- **Variables d'état :** *variables d'état*  $\{X_1, X_2, \dots\}$  des *fonctions d'état*  $F(X_1, X_2, \dots)$  servant à décrire une propriété physique. Ce sont des paramètres mesurables qui rendent compte de l'état du système. par exemple: la température, pression, volume, quantité de matière...
- **Processus de changement d'état :** Interaction entre le système et l'environnement pouvant être mécanique, thermique (transfert de chaleur) ou chimique (transfert de matière).

### 1.3 Quelques notions mathématiques :

1) Dérivée partielle :

$$\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x} \quad \text{resp. } y \quad (1)$$

On pourrait le définir comme: dériver une fonction par rapport à une variable (ici x) en considérant les autres comme des constantes.

On définit le gradient de  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  comme  $\nabla f$  tel que :

$$\nabla f = \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial x_1} \\ \frac{\partial f}{\partial x_2} \\ \dots \\ \frac{\partial f}{\partial x_n} \end{bmatrix} \quad (2)$$

2) Différentielle de  $f(x, y)$  :

$$df(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial x_i} dx_i \quad (3)$$

3) Dérivée temporelle : avec  $f(x_1, x_2, \dots, x_n) = f(x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t))$ :

$$\frac{df(x_1, x_2, \dots, x_n)}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt} \quad (4)$$

4) Le multiplicateur de Lagrange :

Prenons une fonction à plusieurs variables  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  et on cherche à connaître ses extremums. Dans le cas où toutes les variables de la fonction son indépendantes entre elles, il suffit de chercher les points où le gradient est nul.

Cependant, lorsque les variables dépendent les unes des autres, cette méthode devient caduque. Dans ce cas, on peut utiliser la méthode du **multiplicateur de Lagrange** pour prendre en compte ce qu'on appelle les contraintes du système.

Une contrainte est une équation  $g_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$  qui doit être satisfaite par les variables de la fonction dont on cherche l'extremum.

La méthode du multiplicateur de Lagrange permet de prendre en compte ces  $m$  contraintes en introduisant des coefficients  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m$  associés à chaque équation de contrainte. Ces  $\lambda$  sont des multiplicateurs de Lagrange. Ensuite, on définit une nouvelle fonction  $L$  appelée fonction de Lagrange tel que :

$$L(x_1, x_2, \dots, x_n, \lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_m) = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + \lambda_1 g_1(x_1, x_2, \dots, x_n) + \lambda_2 g_2(x_1, x_2, \dots, x_n) + \dots + \lambda_m g_m(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (5)$$

La fonction de Lagrange est une fonction qui combine la fonction initiale  $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$  et une combinaison linéaire des fonctions  $g_i$ . Ensuite, on calcule le gradient de la fonction de Lagrange et on cherche où celui-ci s'annule pour trouver les points où la fonction initiale est extrême sous les contraintes données. Il est important de noter que la contrainte  $\lambda g_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$  afin de pouvoir trouver les extremums de la fonction  $f$  sans altérer ses propriétés.

Par exemple, on veut trouver le maximum de la fonction  $f(x_1, x_2) = x_1 + x_2$  sous la contrainte  $g(x_1, x_2) = x_1^2 + x_2^2 = 1$ .

Tout d'abord, formons la fonction de Lagrange :

$$L(x_1, x_2, \lambda) = f(x_1, x_2) + \lambda g(x_1, x_2) = x_1 + x_2 - \lambda(x_1^2 + x_2^2 - 1)$$

Ensuite, calculons le gradient de  $L$  :

$$\nabla L = \left( \frac{\partial L}{\partial x_1}, \frac{\partial L}{\partial x_2}, \frac{\partial L}{\partial \lambda} \right) = (1 - 2\lambda x_1, 1 - 2\lambda x_2, x_1^2 + x_2^2 - 1)$$

On cherche les points qui annulent le gradient :

$$1 - 2\lambda x_1 = 0, \quad 1 - 2\lambda x_2 = 0, \quad x_1^2 + x_2^2 - 1 = 0$$

En résolvant ces équations, on a  $x_1 = x_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$  et  $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}}$ .

Par conséquent, le point  $(x_1, x_2) = \left( \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}} \right)$  maximise la fonction  $f(x_1, x_2) = x_1 + x_2$  sous la contrainte  $g(x_1, x_2) = x_1^2 + x_2^2 = 1$ .

#### 1.4 Grandeurs :

Une **grandeur extensive** est une grandeur ( $X$ ) dont la valeur pour un système thermodynamique composé de plusieurs sous-systèmes ( $X_i$ ) est égale à la somme des valeurs correspondant à chaque sous systèmes (donc  $X = \sum X_i$ ). On y retrouve par exemple la **quantité de matière**  $N = N_1 + N_2$ , la **masse**  $M$ ,

la **quantité de mouvement**  $P$ , le **Moment cinétique**  $L$ , l'**énergie**  $E$  et le **volume**  $V$ . Cela signifie que si vous avez deux systèmes identiques, la grandeur extensive totale est la somme des grandeurs de chaque système individuel. Par exemple, la masse, le volume et la quantité de matière sont des grandeurs extensives. Pour faire plus simple, pour déterminer si une grandeur est extensive ou intensive, on se représente ce qui advient de cette grandeur lorsque la taille du système double (ex: volume). Si la grandeur est extensive, sa valeur double, alors que si elle est intensive, sa valeur reste inchangée (ex: pression).

Une **grandeur densitaire** est une grandeur extensive divisée par le volume ou la masse du système.

Une **grandeur intensive** est conjuguée à une valeur extensive, en d'autre terme, **c'est la dérivée de l'énergie par rapport à l'une de ces valeurs**. *Remarque* : une valeur intensive est une grandeur physique qui ne dépend pas de la quantité de matière ou de la taille du système.

Un système est **homogène** si ses fonctions d'état *scalaires* ne dépendent pas de la position dans le sous système. Il est **uniforme** si c'est des fonctions d'état *vectérielles*.

## 1.5 Processus:

un système thermodynamique peut interagir avec l'environnement au travers de **processus** qui changent son état. Ces processus peuvent être *mécaniques* via une déformation, *thermiques* via un transfert de chaleur ou encore *chimiques* via un transfert de de matière.

## 1.6 Équation bilan:

L'équation bilan décrit l'évolution d'une fonction d'état extensive  $F$  dut au **courant**  $I_F$  décrivant le transfert de la fonction d'état  $F$  de l'environnement au système, ainsi que la **source**  $\Sigma_F$  décrivant la variation de la fonction  $F$  dans le système.

$$\dot{F} = I_F + \Sigma_F \quad (6)$$

## 1.7 Premier principe de la thermodynamique

La **première loi de la thermodynamique** s'énonce comme:

*"Pour tout système, il existe une fonction d'état scalaire et extensive  $E$  appelée énergie. Si le système est isolé, alors l'énergie est conservée."*



Dans un **système isolé** on a  $\dot{E} = 0$  et dans un **système ouvert** on a

$$\dot{E} = P^{\text{ext}} + I_W + I_Q + I_C = I_E + \Sigma_E \quad (7)$$

avec  $P^{\text{ext}}, I_W, I_Q, I_C$  respectivement les puissances extérieures (ex: liées aux énergies potentielles et à l'énergie cinétique du système), le courant mécanique, de chaleur et de matière. Pour rappel, dans un **système fermé** on a  $I_C = 0$ , dans un **système adiabatique** on a  $I_Q = 0$  et pour un **système rigide** (c'est à dire qui ne varie pas en terme de volume) on a  $I_W = 0$ .

En ce qui concerne le **moment cinétique**  $L$ , dans un **système isolé** on a  $\dot{L} = 0$  mais dans un **système en interaction**  $\dot{L} = M^{\text{ext}}$  avec  $M^{\text{ext}}$  le moment de force extérieur tout comme en mécanique.

## 1.8 Énergie interne

En reprenant notre équation (7), on peut réécrire,

$$\dot{E} = P^{\text{ext}} + I_W + I_Q + I_C \quad (8)$$

S'il existe un référentiel où le système est au repos, alors on peut écrire:

$$\dot{E} = \dot{U} + P^{\text{ext}} \quad (9)$$

Avec  $U$  l'**énergie interne** qui ne dépend que de l'état initial et final du système. Dans un système isolé, on a alors bien  $\dot{U} = 0$ , mais aussi que la puissance extérieure est nul alors  $P^{\text{ext}} = 0$  dans ce cas, le premier principe (eq 8), devient:

$$\dot{E} = I_W + I_Q + I_C \quad (10)$$

Il est alors possible de définir :

Le **travail** :  $W_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta W = \int_{t_i}^{t_f} P_W dt$

La **chaleur** :  $Q_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta Q = \int_{t_i}^{t_f} I_Q dt$

Le **travail chimique** :  $C_{i \rightarrow f} = \int_i^f \delta C = \int_{t_i}^{t_f} I_C dt$

Dans un système ouvert on a alors :

$$\Delta U_{i \rightarrow f} = W_{i \rightarrow f} + Q_{i \rightarrow f} + C_{i \rightarrow f} \quad (11)$$

Et dans un système fermé, nous pouvons écrire cette équation sous la forme:

$$\Delta U_{i \rightarrow f} = \delta W + \delta Q = Tds - pdV \quad (12)$$

Où la seconde partie de l'équation sera expliqué dans le prochain chapitre.

Petit conseil, rappelez vous de vos cours de mécanique. Beaucoup de systèmes thermodynamiques sont similaires et font appel à vos connaissances de votre cours de Physique 1.

## 2 Entropie et 2ème principe

### 2.1 Principe 0 de la thermodynamique

Les **grandeurs intensives** représentent des propriétés phénoménologiques (observables directement ou mesurables à partir de l'expérience) comme la température  $T$ , la pression  $p$  ou le potentiel chimique  $\mu$  qui sont très souvent utilisés.

Le **principe zéro** de la thermodynamique est très logique et dit que "Si deux systèmes sont en équilibre avec un troisième, alors ces deux systèmes sont en équilibre entre eux". Un équilibre thermique est atteint lorsque les températures sont égales, un équilibre mécanique lorsque les pressions sont égales, et un équilibre chimique lorsque les potentiels chimiques sont égaux.

Une loi extrêmement utile en thermodynamique est **la loi des gaz parfaits**:

$$pV = NRT \quad (13)$$

où  $P$  est la pression [Pa],  $V$  le volume [ $m^3$ ],  $N$  la quantité de matière [mol],  $R = \mathcal{N}_A k_B$  la constante universelle des gaz parfaits [ $J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ],  $T$  la température [K],  $N$  le nombre de particules et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

La pression est définie comme l'intensité de la force exercée par unité de surface, c'est à dire  $p^{\text{ext}} = \frac{dF^{\text{ext}}}{dA} > 0$ .

### 2.2 Second principe de la thermodynamique: L'entropie

Afin de caractériser les transferts de chaleur  $Q$ , il faudra utiliser une grandeur extensive appelée l'entropie  $S$  qui décrit les transferts de chaleur par unité de température [ $J \cdot K^{-1}$ ]. Il est alors possible de se représenter l'entropie comme le *niveau de désordre* dans le système.

Le **Deuxième principe** nous dit que dans un système adiabatiquement fermé: *tout processus s'effectue avec un accroissement de l'entropie. On dit alors qu'il y a production d'entropie.*

L'entropie satisfait 2 conditions: l'entropie est une fonction monotone non décroissante du temps dans un système adiabatiquement fermé, alors:  $\dot{S} = \Sigma_S \geq 0$  avec  $\Sigma_S$  le **source d'entropie**. Pour un système diatherme, on ajoute le **courant d'entropie**  $I_S$ , donc  $\dot{S} = \Sigma_S + I_S$

Dans un système isolé, l'entropie est maximale lorsque le système est à l'équilibre.

L'évolution d'un système est **réversible** si l'équation thermodynamique qui la décrit est invariante par renversement du temps, sinon elle est **irréversible**. Le renversement du temps est transformation fondamentale  $T$  qui envoie le temps sur son opposé:  $T : t \rightarrow -t$ . Le renversement du temps est un processus

satisfait la **condition d'évolution du deuxième principe**:  $T(\Sigma_S) \geq 0$ . Un processus est **réversible** si  $\Sigma_S = 0$  et est **irréversible** si  $\Sigma_S > 0$ .

## 2.3 Systèmes simples

Un **système simple** est un système homogène ayant ses propriétés intensives identiques en tout point dont l'état est déterminé par l'entropie globale  $S$ . On fait les hypothèses que les déformations et les transferts de matière sont lents et ne provoquent pas de variation de l'énergie cinétique du système. Les systèmes sont décrits dans la section 1.1.

On rappelle que les **variables intensives** sont les fonctions d'état conjuguées aux variables extensives, c'est à dire: la température  $T = \frac{\partial U}{\partial S}$ , la pression  $p = -\frac{\partial U}{\partial V}$  et le potentiel chimique  $\mu_A = \frac{\partial U}{\partial N_A}$ .

On peut définir la variation temporelle de l'énergie interne comme:

$$\dot{U} = T\dot{S} - P\dot{V} + \sum_{A=1}^r \mu_A \dot{N}_A (= P_W + I_Q + I_C \text{ système ouvert simple}) \quad (14)$$

On notera juste ici l'équation bilan de l'entropie:  $\dot{S} = \frac{I_Q}{T} + \Sigma_S$

Il est de plus possible d'écrire le **courant d'entropie** lors d'un transfert de chaleur **réversible** comme :

$$I_S = \frac{P_Q}{T} \quad (15)$$

Gardez bien en tête que les systèmes thermodynamiques sont en réalité semblables à des systèmes mécaniques et reprennent souvent les mêmes concepts.

La suite de ce chapitre dans le cours de Mr S. Bréchet explicite beaucoup de systèmes pouvant être très utiles à analyser (à partir de la slide 37) mais qui n'a je pense pas sa place dans ce résumé et sera alors laissé à la discrétion de toi cher lecteur!

### 3 Thermodynamique de sous systèmes simples

La thermodynamique des systèmes simples ne permet pas de décrire des transferts irréversibles de chaleur et de matière et des déformations irréversibles. Nous devons alors diviser le système en sous systèmes simples qui sont caractérisées par leur paroi comportant certaines caractéristiques. Leurs états sont définis par les variables d'état, l'évolution temporelle est caractérisée par les fonctions d'état et les déformations et transferts sont décrits par les courants et les puissances.

Avant de commencer à étudier les parois, nous vous conseillons de revoir rapidement la section 1.1 qui donne les définitions nécessaires.

#### 3.1 Paroi fixe, diatherme, imperméable

En premier lieu, il est possible de se représenter ce système grâce au schéma de la figure 1:

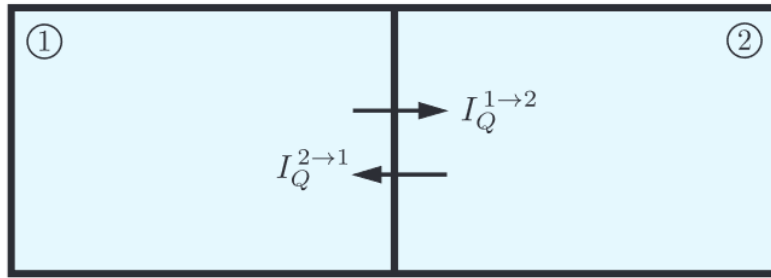


Figure 1: schéma d'un système à paroi fixe, diatherme et imperméable

Rappelons tout d'abord que l'énergie interne ainsi que l'entropie sont des variable d'état extensive donc  $S = S_1 + S_2$  (resp  $U$ ) ou 1 et 2 désignent les sous systèmes correspondants. Le système étant isolé,  $\dot{U} = 0$ . Dans chaque sous systèmes, il est alors possible de noter:

$$\dot{U}_1(S_1) = T_1(S_1)\dot{S}_1 = I_Q^{2 \rightarrow 1} = I_Q^{1 \rightarrow 2} \quad (\text{resp } 2) \quad (16)$$

et après quelques calculs simples (voir slides 11-13 pour précisions mais il est bien de le retrouver par soi même au moins une fois), il est alors possible de trouver:

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{1}{T_1(U_1)} - \frac{1}{T_2(U_2)} = 0 \quad \rightarrow \quad T_1(U_1) = T_2(U_2) \quad (17)$$

Cela montre alors qu'à l'équilibre, les températures des deux systèmes doivent être identiques. De plus, La condition d'évolution du deuxième principe implique que le transfert de chaleur dans un système isolé ait lieu du sous-système le plus chaud au sous-système le plus froid.

Pour ce système, il est possible d'écrire la **Source d'entropie** comme:

$$\Sigma_S = \left( \frac{1}{T_1(S_1)} - \frac{1}{T_2(S_2)} \right) I_Q^{2 \rightarrow 1} \geq 0 \quad (18)$$

Et au voisinage de l'équilibre thermique, la source d'entropie doit être de la forme quadratique, soit:

$$\Sigma_S = A_Q \left( \frac{1}{T_1(S_1)} - \frac{1}{T_2(S_2)} \right)^2 > 0 \quad A_Q = \frac{\kappa A}{l T_1(S_1) T_2(S_2)} \quad (19)$$

Où  $\kappa$  est la conductivité thermique,  $A$  est l'aire de la paroi et  $l$  est l'épaisseur de celle-ci. On en déduit alors une loi discrète appelée la **Loi de Fourier**:

$$\kappa \frac{A}{l} (T_1(S_1) T_2(S_2)) \quad (20)$$

Pour les autres systèmes présentés au cours, nous nous en tiendrons à relever les points importants sans faire tout un descriptif comme dans la section précédente.

### 3.2 Paroi mobile, diatherme, imperméable

Le système dont nous parlons ici peut être représenté par la figure 2.

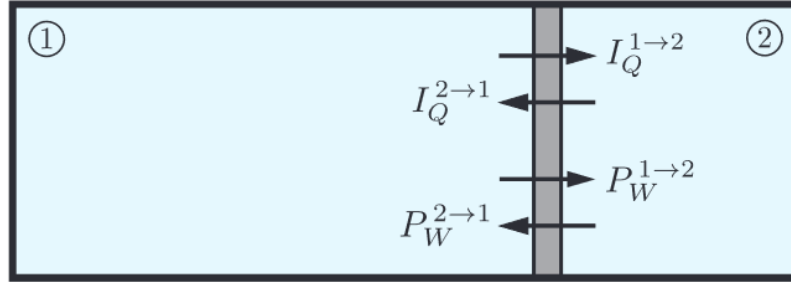


Figure 2: schéma d'un système à paroi mobile, diatherme et imperméable

On rappelle qu'une paroi imperméable veut dire qu'elle ne permet pas d'échange de matière, alors  $I_C = 0$ . Nous avons néanmoins des déformations et des transferts de chaleur, pouvant influencer sur l'énergie interne de chaque sous systèmes, ce qui se traduit pour un système fermé (conservation de l'énergie interne) comme ici par l'équation suivante:

$$P_W^{1 \rightarrow 2} + I_Q^{1 \rightarrow 2} = -P_W^{2 \rightarrow 1} - I_Q^{2 \rightarrow 1} \quad (21)$$

On rappelle aussi que l'on peut écrire  $\dot{U} = T\dot{S} - p\dot{V} = P_W - I_Q$  pour ce système (cf eq14) .

On peut aussi isoler la puissance mécanique  $P_W^{2 \rightarrow 1} = -p_1(S_1, V_1)\dot{V}_1$  (resp 2). Après quelques calculs que vous pourrez retrouver slides 24-25 du cours, nous trouverons alors que:

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{1}{T(U_1, V_1)} (p_1(U_1, V_1) - p_2(U_2, V_2)) \quad (= 0 \text{ à l'équilibre}) \quad (22)$$

Ce qui nous prouve alors bien que l'**équilibre mécanique** se traduit bien par le fait que  $p_1(U_1, V_1) = p_2(U_2, V_2)$ .

La **source d'entropie** peut ainsi s'écrire comme:

$$\Sigma_S = \dot{S} = \frac{1}{T(U_1, V_1)} (p_1(S_1, V_1) - p_2(S_2, V_2)) \dot{V}_1 \geq 0 \quad (23)$$

et en utilisant cette équation et le second principe de la thermodynamique il vient alors qu'une compression dans un système isolé doit s'effectuer par le sous-système avec la plus grande pression sur le sous-système avec la plus petite pression. Au **voisinage de l'état d'équilibre mécanique**, nous avons alors (comme dans la partie précédente):

$$\Sigma_S = A_W (p_1(S_1, V_1) - p_2(S_2, V_2))^2 = \xi \dot{V}_1 > 0 \quad A_W = \frac{1}{\xi T(S_1, V_1)} > 0 \quad (24)$$

d'où on tire la **loi de Stokes**:

$$p_1(S_1, V_1) - p_2(S_2, V_2) = \xi \dot{V}_1 \quad (\rightarrow p(S, V) - p_{ext}(S_{ext}, V_{ext}) = \xi \dot{V} \quad (25)$$

Où  $\xi$  est le **coefficient de frottement thermoélastique de la paroi**

### 3.3 Paroi fixe, diatherme, perméable

Le système étudié dans cette partie peut être représenté par la figure 4.

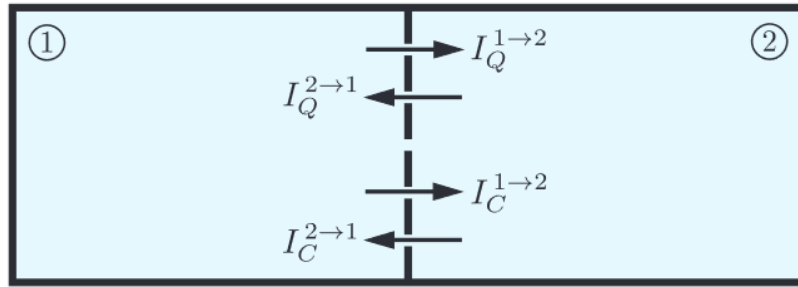


Figure 3: schéma d'un système à paroi mobile, diatherme et imperméable

Précisons que le système globale est fermé et isolé. Nous noterons que étant donné que la paroi est fixe, nous avons ici que  $P_W^{i \rightarrow j} = 0$  et la paroi perméable nous dit que  $\dot{N}_1 = -\dot{N}_2$ .

Nous pouvons écrire l'équation bilan de ce système comme:

$$\dot{N}_1 = I_1 + \Sigma_S = I^{1 \rightarrow 2} = \frac{I_C^{1 \rightarrow 2}}{\mu_1(S_1, N_1)} \quad (\text{resp } 2) \quad (26)$$

Ainsi par le premier principe de la thermodynamique, il est possible d'écrire la variation de l'énergie libre  $\dot{U}$  comme:

$$\dot{U}_1(S_1, N_1) = T(S_1, N_1)I_S^{2 \rightarrow 1} + \mu_1(S_1, N_1)I^{2 \rightarrow 1} = I_Q^{2 \rightarrow 1} + I_C^{2 \rightarrow 1} \quad (27)$$

On peut alors noter la dérivée temporelle de l'entropie

$$dS = \frac{1}{T(S_1, N_1)} \left( \mu_2(S_2, N_2) - \mu_1(S_1, N_1) \right) dN_1 \quad (28)$$

Par ailleurs, selon le second principe de la thermodynamique, l'entropie doit être maximale à l'équilibre, alors  $\frac{\partial S}{\partial N_1} = 0$  qui est satisfait lorsque  $\mu_1(U_1, N_1) = \mu_2(U_2, N_2)$ , alors l'équilibre du système requièrent que les potentiels chimiques des sous-systèmes aient la même valeur à l'équilibre chimique. Ensuite, comme dans les précédentes sous parties, en calculant la variable  $\Sigma_S$ , nous pouvons en déduire que la condition d'évolution du deuxième principe implique que le transfert de matière ait lieu du sous-système avec le plus grand potentiel chimique vers le sous-système avec le plus petit potentiel chimique.

Après quelques calculs, nous trouvons rapidement que au voisinage de l'équilibre chimique, on trouve:

$$\Sigma_S = A_C \left( \mu_2(S_2, N_2) - \mu_1(S_1, N_1) \right)^2 > 0 \quad A_C = \frac{FA}{IT(S_1, N_1)} \quad (29)$$

Où nous trouvons alors la **loi de Fick** (qui est une loi discrète:

$$I^{2 \rightarrow 1} = F \frac{A}{l} \left( \mu_2(S_2, N_2) - \mu_1(S_1, N_1) \right) \quad (30)$$

Avec  $F$  le coefficient de diffusion de la paroi.

### 3.4 Paroi mobile, diatherme et perméable

Le système étudié dans cette partie peut être représenté par la figure 4. (Ouai c'est la même formulation que la partie d'avant mais je fais plus d'effort mdr)

Ici on a alors:

$$\dot{U}_1(S_1, V_1, N_1) = T_1(S_1, V_1, N_1)\dot{S}_1 - p_1(S_1, V_1, N_1)\dot{V}_1 + \mu_1(S_1, V_1, N_1)\dot{N}_1 \quad (31)$$

$$\dot{S}_1 = \frac{1}{T_1(S_1, V_1, N_1)} (\dot{U}_1(S_1, V_1, N_1) + p_1(S_1, V_1, N_1)\dot{V}_1 - \mu_1(S_1, V_1, N_1)\dot{N}_1) \quad (32)$$

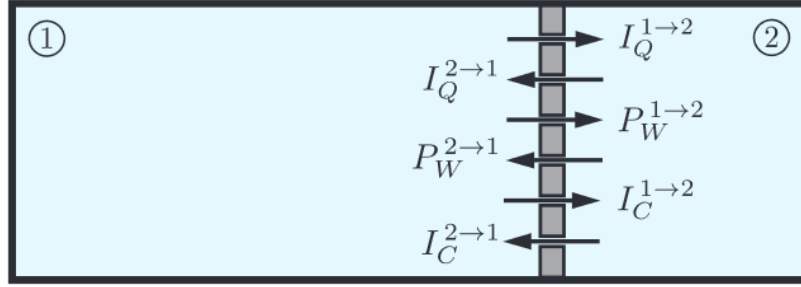


Figure 4: schéma d'un système à paroi mobile, diatherme et perméable

Ainsi, grâce à l'équation 32 et quelques manipulations similaires, nous pouvons trouver que pour que les conditions d'équilibre soient satisfaites, il faudrait nous faudrait:

$$\frac{\partial S}{\partial U_1} = 0 \quad \frac{\partial S}{\partial V_1} = 0 \quad \frac{\partial S}{\partial N_1} = 0 \quad (33)$$

Lorsqu'un système comme celui-ci est à l'équilibre, il est alors **simultanément** à l'équilibre **thermique**, **mécanique** et **chimique**.

### 3.5 Applications

Regardons pour commencer **un système constitué de 2 blocs superposés**

L'**énergie interne**  $U$  est une fonction de la température  $T$  et du nombre  $N$  de moles de matière, on peut l'écrire comme  $U = C_V T = 3NR T$  avec  $C_V$  la capacité thermique isochore.

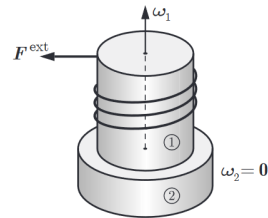
Un système est **non simple** si il n'existe pas de référentiel par rapport auquel l'énergie cinétique de translation s'annule.

Par la définition de l'énergie vu en cours de mécanique, on peut écrire que  $\dot{E}(\mathbf{P}_1, S_1, S_2) = P^{\text{ext}} = \mathbf{F}^{\text{ext}} \cdot \mathbf{v}_1$  alors en utilisant de plus la dérivée temporelle de l'énergie interne  $\dot{U} = 3NR\dot{T} = \mathbf{F}^{\text{ext}} \cdot \mathbf{v}_1$  on peut alors écrire le **taux d'accroissement de la température**

$$\dot{T} = \frac{\mathbf{F}^{\text{ext}} \cdot \mathbf{v}_1}{3NR} = \frac{\dot{E}}{3NR} > 0 \quad (34)$$

Rappelons que dans un système adiabatiquement fermé,  $\dot{S} = \Sigma_S = \frac{\dot{E}}{T} > 0$ .

Regardons maintenant un système constitué de **2 cylindres superposés en rotation à des vitesses angulaires différentes**.



16 Figure 5: Schéma du montage constitué de 2 cylindres



On pourra alors exprimer l'énergie du système comme

$$E(\mathbf{L}_1, S_1, S_2) = \frac{1}{2} \mathbf{L}_1 \cdot \boldsymbol{\omega}_1 + U(S_1, S_2) \quad (35)$$

Avec  $\mathbf{L}_1$  le moment cinétique du cylindre et  $\boldsymbol{\omega}_1$  la vitesse angulaire relatif du 1er cylindre par rapport au second. En utilisant la même méthode que dans le premier exemple, on trouvera alors que le taux d'accroissement de la température s'exprimera comme:

$$\dot{T} = \frac{\mathcal{R}_1 \times \mathbf{F}^{\text{ext}} \cdot \boldsymbol{\omega}_1}{3NR} = \frac{\dot{E}(\mathbf{L}_1, S_1, S_2)}{3NR} > 0 \quad (36)$$

Le reste des applications utilisent des **notions de mécanique** ainsi que des notions de **thermodynamique expliqués plus haut** dans ce document et sera donc laissé à faire par l'étudiant.

## 4 Potentiels en thermodynamique

### 4.1 Relations fondamentales

Dans ce chapitre, nous commencerons tout d'abord par vous donner quelques relations fondamentales pour l'étude de la thermodynamique en prenant comme point de départ l'équation 14.

On relève alors la **relation de Gibbs**:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A \quad (37)$$

On rappelle qu'on peut exprimer la **température**, la **pression** et le **potentiel chimique** comme:

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} \quad p = -\frac{\partial U}{\partial V} \quad \mu_A = \frac{\partial U}{\partial N_A} \quad (38)$$

Ensuite en intégrant la relation 14 et après quelques simples modifications, nous obtenons la **relation d'euler**:

$$U = TS - pV + \sum_{A=1}^r \mu_A N_A \quad (39)$$

Enfin, en dérivant cette équation et en la comparant à l'équation 14, il est alors possible de trouver la relation de **Gibbs-Duhem**:

$$SdT - Vdp + \sum_{A=1}^r N_A d\mu_A = 0 \quad (40)$$

### 4.2 Transformations de Legendre

La **transformation de Legendre** permet de passer d'un potentiel thermodynamique à un autre en utilisant la **transformation de Legendre**. En notant Fonction d'état d'une variable extensive  $F(X)$  qui est strictement monotone et dérivable (bijective et inversible). On note alors la **grandeur intensive conjuguée** comme :

$$Y(X) = \frac{dF(X)}{dX} \quad \rightarrow \quad Y = \frac{F - G}{X} \quad (41)$$

Où  $Y(X)$  est la pente de la tangente de la fonction  $F(X)$  au point  $X$ . La tangente l'axe des ordonnées à l'origine au point  $G$ . La **transformée de Legendre** s'écrit alors:

$$G(Y) = F(X(Y)) - YX(Y) \quad (42)$$

Pour la suite, on notera  $Y_i(X_1 \dots) = \frac{\partial F(X_1 \dots)}{\partial X_i}$  ce qui simplifiera la notation.

On défini ensuite la **courbure**:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial Y_i^2} = - \left( \frac{\partial^2 F}{\partial X_i^2} \right)^{-1} \quad (43)$$

### 4.3 Les potentiels thermodynamiques

En se rappelant des équations 37 et 38, il est possible de calculer ce que nous allons appeler **l'énergie libre**  $F(T, V, \{N_A\})$  qui est la transformée de l'énergie interne  $U(S, V, \{N_A\})$  par rapport à l'entropie  $S$ . On a alors:

$$F = U - \frac{\partial U}{\partial S} S = U - TS \quad (44)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A \quad (45)$$

et on peut alors calculer les variables d'état comme:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad p = -\frac{\partial F}{\partial V} \quad \mu_A = \frac{\partial F}{\partial N_A} \quad (46)$$

De la même façon, on pourra définir une variable appelée **Enthalpie**  $H(S, p, \{N_A\})$  qui est la transformée de Legendre de  $U(S, V, \{N_A\})$  par rapport au volume  $V$ . On obtient alors:

$$H = U - \frac{\partial U}{\partial V} V = U + pV \quad (47)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A \quad (48)$$

et on peut donc calculer les variables d'état comme:

$$T = \frac{\partial H}{\partial S} \quad V = \frac{\partial H}{\partial p} \quad \mu_A = \frac{\partial H}{\partial N_A} \quad (49)$$

Enfin, on définira une variable appelée **l'énergie libre de Gibbs**  $G(T, p, \{N_A\})$  qui est la transformée de Legendre de  $U(S, V, \{N_A\})$  par rapport au volume  $V$  et à l'entropie  $S$ . On obtient alors:

$$G = U - \frac{\partial U}{\partial S} S - \frac{\partial U}{\partial V} V = U + pV - TS \quad (50)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A \quad (51)$$

et on peut donc calculer les variables d'état ainsi:

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} \quad V = \frac{\partial G}{\partial p} \quad \mu_A = \frac{\partial G}{\partial N_A} \quad (52)$$

## 4.4 Équilibre de sous-systèmes couplés à un réservoir

un **réservoir** (ou **bain**) peut être compris comme un grand système dont les variables d'état qui les caractérisent restent fixes lorsqu'ils sont couplés à un autre système. Par exemple, un réservoir de chaleur aura toujours une température constante. Un système couplé à un réservoir de chaleur aura alors une température d'équilibre égale à la température du réservoir. On peut considérer l'extérieur d'un système comme un réservoir.

En regardant quelques systèmes spécifiques, nous donnerons ici les conclusions auxquelles nous avons pu aboutir. En gros c'est un peu de l'étude de cas du coup je vous conseillerai d'aller directement voir dans les slides si vous voulez.

- 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.
- 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.
- 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.
- 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
- 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.
- 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.

## 4.5 Théorème de Schwartz et relations de Maxwell

Premièrement, le **théorème de Schwartz** nous dit que pour une fonction (d'état) continue et dérivable  $f(x, y)$  dont les dérivées partielles sont continues et dérivables, on a alors:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right) \quad (53)$$

Ensuite, en appliquant ce théorème aux potentiels thermodynamiques, on obtient alors les **relations de maxwell** correspondantes. Par exemple, pour l'énergie interne  $U(S, V)$  la relation de Schwartz et de maxwell correspondante sont (respectivement):

$$\frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U(S, V)}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \right) \quad \text{et} \quad - \frac{\partial p(S, V)}{\partial S} = \frac{\partial T(S, V)}{\partial V} \quad (54)$$

Il est aussi possible d'utiliser le même principe en utilisant les autres potentiels thermodynamiques vu dans la section 4.3 pour avoir d'autres relations.

Nous noterons simplement ici qu'il existe une relation appelée **relation cyclique** qui est très utile et se déduit de la même façon:

$$\frac{\partial x(y, z)}{\partial x} \frac{\partial y(x, z)}{\partial z} \frac{\partial z(x, y)}{\partial x} = -1 \quad (55)$$

Nous vous laisserons voir par vous même les applications de cours directement dans les slides.

## 5 Calorimétrie

Les variables  $T, V, p$  et  $N$  peuvent être liés entre elles grâce à 4 lois phénoménologiques:

- la **loi de Boyle-Mariotte**: pour  $T = cte$  et  $N = cte$  alors  $pV = cte$
- la **loi de Charles**: à  $p = cte$  et  $N = cte$  alors  $\frac{V}{T} = cte$
- la **loi de Gay-Lussac**: à  $V = cte$  et  $N = cte$  alors  $\frac{p}{T} = cte$
- la **loi d'Avogadro**: à  $p = cte$  et  $T = cte$  alors  $\frac{V}{N} = cte$

enfin, la **loi phénoménologique** peut alors se traduire par:  $\frac{pV}{NT} = cte$ .

### 5.1 coefficients calorimétriques

Les **coefficients calorimétriques** sont des coefficients caractérisant la réponse du système à un transfert réversible de chaleur. On définit alors la **capacité thermique isochore**  $C_V$  représentant la chaleur à fournir pour augmenter de 1K la température d'un volume  $V$  de matière, le **coefficient de dilatation isobare**  $\alpha_p$  représentant l'augmentation du volume  $V$  dut à l'augmentation de  $T$  et à  $p = cte$  et le **Coefficient de compressibilité isotherme**  $\chi_T$  représentant la diminution du volume  $V$  dut à l'augmentation de  $p$  et à  $T = cte$  comme:

$$C_V = T \frac{\partial S(T, V)}{\partial T} \quad \alpha_p = \frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial T} \quad \chi_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(T, p)}{\partial p} \quad (56)$$

Si l'on écrit explicitement le courant de chaleur  $I_Q$  et que l'on utilise les relations précédentes, on obtient alors que:

$$I_Q = C_V \dot{T} \frac{\alpha_p}{\chi_T} T \dot{V} \quad (57)$$

Nous pouvons alors écrire la chaleur infinitésimale comme:

$$\delta Q = I_Q dt = T dS(T, V) = C_V dt + \frac{\alpha_p}{\chi_T} T dV \quad (58)$$

Il est intéressant de remarquer les quelques relations suivantes:

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \quad C_p = T \frac{\partial S(T, p)}{\partial T} = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p \quad (59)$$

Où  $C_V$  et  $C_p$  sont les **capacités thermiques isobares et isochores** et qui ont la dimension d'une entropie. On introduit de plus la **capacité thermique molaire**  $c_v = \frac{C_V}{N}$  (resp  $p$ ) et la capacité thermique massique  $c_v^* = \frac{C_V}{M}$  (resp  $p$ ).

## 5.2 Troisième principe de la thermodynamique

Nous commencerons par énoncer le **troisième principe de la thermodynamique**: Lorsque la température d'un système homogène formé d'une seule substance tend vers le zéro absolu, température qui ne saurait être atteinte, son entropie tend vers zéro.

Cela se traduit par:  $\lim_{T \rightarrow 0} S(T, V(ou p)) = 0$ , or l'entropie peut être traduite décrite par l'équation suivante pour  $dV = 0$  (ou  $dp = 0$ ):

$$S(T, V) = \int_0^T dS(T', V(ou p)) = \int_0^T \frac{\delta Q}{T'} = \int_0^T C_{V(ou p)} \frac{dT'}{T'} \quad (60)$$

ce qui nous donne alors par le **troisième principe que**:

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_{V(ou p)} = 0 \quad (61)$$

## 5.3 Relations de Mayer et de Reech

les **relations de Mayer et de Reech** sont des relations liant la **capacités thermiques isochore**  $C_V$  et la **capacités thermiques isobare**  $C_p$ .

On peut définir le **volume infinitésimal** ainsi que la **chaleur infinitésimale** comme:

$$dV = \alpha - pVdT - \chi_T V dp \quad \delta Q = C_V dT + \frac{\alpha_p}{\chi_T} T dV \quad (62)$$

avec quelques transformations supplémentaires, on trouve alors la **relation de mayer**:

$$C_p - C_V = \frac{\alpha_p^2}{\chi_T} TV \quad (63)$$

Ainsi que la **relation de Reech**:

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\chi_T}{\chi_S} \quad (64)$$

puis on définit le **coefficient gamma** qui est le **indice adiabatique** ou le **coefficient de Laplace** que l'on écrit alors comme:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\partial S(T, p)}{\partial T} \left( \frac{\partial S(T, p)}{\partial T} \right)^{-1} = \frac{\chi_T}{\chi_S} \quad (65)$$

ou on aura défini le **coefficient de compressibilité isentropique**  $\chi_S = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(S, p)}{\partial p}$ . On notera aussi que quand le système est indilatable et incompressible  $\left( \frac{\alpha_p^2}{\chi_T} \right) \approx 0$ , on aura alors que  $C = C_p = C_V$ .

## 5.4 Capacité thermique des solides et gaz parfaits

Nous commencerons par énoncer la **loi de Dulong et Petit** qui nous dit que a température suffisamment élevée, la capacité thermique  $C$  de nombreux solides est proportionnelle à la quantité de matière et indépendante de la température, ce qui se traduit par:

$$U = CT = 3NRT \quad (66)$$

On notera aussi les relations suivantes qui sont valables pour les gaz parfaits:

$$dV = C_V dT \quad dH = C_p dT \quad (67)$$

## 5.5 Coefficients calorimétriques et entropie du gaz parfait

En utilisant les lois et relations que nous avons pu voir dans ce chapitre, nous pouvons noter la capacité thermique isochore, isobare et l'enthalpie comme:

$$C_V = cNR \quad C_p = (c+1)NR > 0 \quad H = (c+1)NRT \quad (68)$$

Le **coefficient gamma** peut alors s'écrire  $\gamma = \frac{c+1}{c}$ .

Nous pouvons remarquer plusieurs relations bien utiles dans certains systèmes spécifiques:

- Dans un **processus isentropique** à entropie constante ( $\Delta S_{i \rightarrow f} = 0$ ) on aura  $TV^{\gamma-1} = cte$ ,  $p^{1-\gamma}T^\gamma = cte$ ,  $pV^\gamma = cte$
- Dans un **processus isotherme** on a que  $pV = cte$



## 6 Transition de phase

### 6.1 Phase et transition de phase

Il existe plusieurs phases de la matière, les plus connus sont bien évidemment les états **solides**, **liquides** et **gazeux**, mais il existe aussi des phases plus exotiques de la matière comme le **plasma**, les **supraconducteurs** ou les **superfluides**. Toutes ces phases ont des propriétés physiques différentes. Il est possible qu'un matériaux change de phase suite à une **transition de phase** (logique) qui traduit une **instabilité** pour les conditions subis par le système.

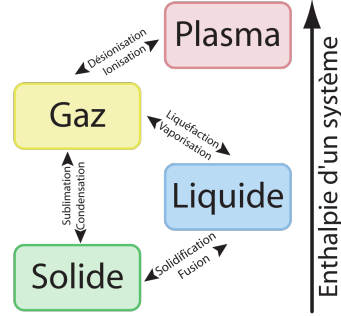


Figure 6: Schéma de transition de phase

### 6.2 concavité et convexité des fonctions d'état

#### 6.2.1 concavité de l'entropie

Il est possible de montrer que l'entropie  $S$  est une fonction concave de  $U$  et  $V$  dans l'espace d'état  $(U, S, V)$ . Il est possible de le prouver en utilisant le premier et le second principe de la thermodynamique (cf directement le cours). On obtient alors les conditions globales de la concavité pour l'entropie comme:

$$S(U - \Delta U, V) + S(U + \Delta U, V) \leq 2S(U, V) \quad (69)$$

Cela vaut pour représenter  $S$  en fonction de  $U$  mais aussi de la même façon pour représenter  $S$  en fonction de  $V$ .

pour décrire des transitions de phase, caractérisées par des discontinuités des dérivées partielles des variables d'état  $U$ ,  $S$  et  $V$ , il est nécessaire de déterminer également les conditions locales de concavité de l'entropie  $S$ . Celles-ci sont définies au voisinage d'un point de l'espace des états  $(U, S, V)$ . Pour calculer cela, on procède de la même façon que dans le paragraphe précédent et on trouve alors les conditions locales de la concavité de l'entropie:

$$\frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U^2} \leq 0 \quad \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial V^2} \leq 0 \quad (70)$$

ainsi que la courbure de Gauss de la surface  $S(U, V)$  (découlant de la condition globale précédente:

$$\frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 S(U, V)}{\partial U \partial V} \right)^2 \geq 0 \quad (71)$$

### 6.2.2 convexité de l'énergie interne

La courbure de la fonction d'état entropie  $S(U, V)$  à volume constant  $V$  est l'opposé de la courbure de la fonction d'état réciproque énergie interne  $U(S, V)$  à volume constant  $V$ . Ces fonctions sont symétriques par rapport à la bissectrice dans le plan  $(S, U)$ .

En utilisant le **relation de Gibbs** et la différentielle de l'entropie, on trouve alors la **Condition locale de convexité de l'énergie interne** à l'équilibre:

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} = -T \frac{\partial^2 S(S, V)}{\partial V^2} \geq 0 \quad (72)$$

ainsi que sa **courbure de Gauss** positive:

$$\frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 U(S, V)}{\partial S \partial V} \right)^2 \quad (73)$$

### 6.2.3 stabilité et entropie

## 6.3 Stabilité de l'entropie

La stabilité d'une quantité de matière dans un certain état dépend du signe de la courbure de l'entropie  $S(U, V)$  par rapport aux variables d'état énergie interne  $U$  et volume  $V$  dans l'espace des états  $(U, S, V)$ . La stabilité de l'état dépend du signe de la dérivée seconde de l'entropie par rapport à ses variables d'état. Dans la figure 7, le critère de stabilité locale est donné par  $\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0$  et son critère de stabilité globale est donné par l'eq (74) ou la courbure globale est négative ou nulle:

$$S(U - \Delta U, V) + S(U + \Delta U, V) \leq 2S(U, V) \quad (74)$$

Il peut aussi y avoir une coexistence de phase si la courbure de l'entropie par rapport à l'énergie interne est nulle comme illustré dans la figure 9, ce qui peut être décrit par l'équation (75):

$$S(U, V) = \lambda S(U_1, V) + (1 - \lambda) S(U_2, V) \quad (75)$$

avec  $\lambda \in [0, 1]$

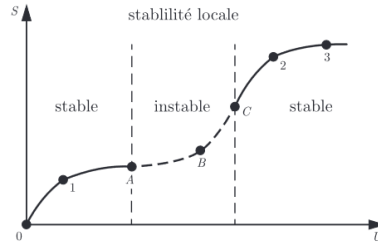


Figure 7: Schéma de stabilité locale

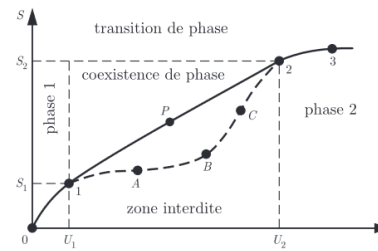


Figure 8: Schéma de coexistence locale de phase

### 6.3.1 stabilité et potentiels thermodynamiques

La stabilité d'une quantité de matière dans un certain état dépend du signe de la courbure de l'énergie interne  $U(S, V)$  par rapport aux variables d'état entropie  $S$  et volume  $V$  dans l'espace des états  $(U, S, V)$ . Cela fonctionne exactement comme ce que nous avons présenté à la partie précédente, mais cette fois on écrit **l'équation de stabilité**:

$$U(S, V) = \lambda U(S_1, V_1) + (1 - \lambda)U(S_2, V_2) \quad (76)$$

Lors de la **transition de la phase**  $\alpha$  à la phase  $\beta$ , nous avons alors que la température et la pression sont constante:

$$T = \frac{\partial U(S, V)}{\partial S} = cte \quad p = -\frac{\partial U(S, V)}{\partial V} = cte \quad (77)$$

La **convexité locale de l'énergie interne** nous indique que:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} = \frac{T}{C_V} \geq 0 \quad \text{et} \quad (78)$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = -\frac{\partial p}{\partial V} = \frac{1}{\kappa_S V} \geq 0 \quad (79)$$

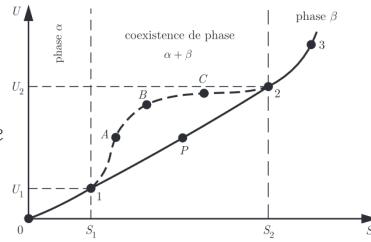


Figure 9: Schéma de coexistence locale de phase

De la même manière, il est aussi possible de décrire **convexité locale de l'enthalpie** et de **l'énergie libre** ainsi que la **courbure de Gauss négative** en passant par ces variables. De même pour la **concavité locale de l'énergie libre de Gibbs** et sa courbure de Gauss positive.

On peut alors dire que Les potentiels thermodynamiques  $U(S, V)$ ,  $F(T, V)$ ,  $H(S, p)$  et  $G(T, p)$  sont des fonctions convexes de leurs variables d'état extensives  $V$  et  $S$  et des fonctions concaves de leurs variables d'état intensives  $T$  et  $p$ .

Un petit résumé de cette partie peut être fait grâce au tableau 1

$U$	$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}$ convexe	$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}$ convexe
$F$	$\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$ concave	$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}$ convexe
$H$	$\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}$ convexe	$\frac{\partial^2 H}{\partial p^2}$ concave
$G$	$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$ concave	$\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}$ concave

Table 1: Critères de stabilité des potentiels thermodynamiques

## 6.4 Transitions de phase

Une **phase** est un état de la matière qui occupe un sous-espace de l'espace des états caractérisé par des propriétés physiques particulières du système, noté avec des lettres grecques. Une **transition de phase** est le passage d'une phase instable vers une phase stable du système en réponse à un processus. On peut distinguer **2 types de transitions de phase** selon la **classification d'Ehrenfest**: les transitions du

- . **premier ordre** caractérisées par des discontinuités des **dérivées premières** de l'**énergie libre de Gibbs**  $G$ , donc  $V$  et  $S$
- . **deuxième ordre** caractérisées par des discontinuités des **dérivées secondes** de l'**énergie libre de Gibbs**  $G$ , donc de  $\kappa_T$  et  $C_p$ .

A température  $T$  et pression  $p$ , l'état d'équilibre stable minimise  $G$  dans l'espace  $(G, T, p)$ . Dans l'espace de phase  $(G, T, p, \{N_\alpha\})$ , l'état d'équilibre stable minimise  $G$  et la phase stable est celle dont  $\mu_\alpha$  est minimale avec

$$\mu_\alpha(T, p, \{N_\alpha\}) = \frac{\partial G(T, p, \{N_\alpha\})}{\partial N_\alpha}$$

Sur un diagramme de phase, comme représenté sur la figure 10, il est possible d'observer 2 points particuliers: le **point triple** qui est à la limite exacte entre les états *solide*, *liquide* et *gazeux*, puis le **point critique** qui marque la fin de la courbe de coexistence de phase entre les états liquides et gazeux.

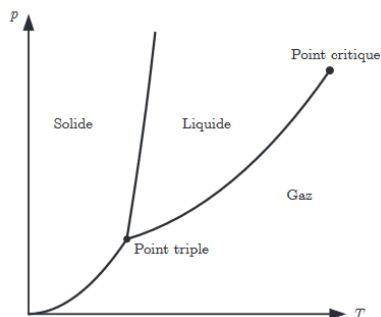


Figure 10: Schéma de diagramme de phase

## 6.5 Chaleur latente

La **chaleur latente** est la chaleur fournie à la substance lors d'un processus à température constante d'un état initial  $i$  à un état final  $f$  :  $Q_{i \rightarrow f} = T \Delta S_{i \rightarrow f}$ . Alors la **chaleur latente de transition de phase** ( $Q_{\alpha \rightarrow \beta}$ ) est la chaleur fournie lors d'une transition de phase à température constante. On note la **chaleur latente molaire**:

$$l_{\alpha \rightarrow \beta} = \frac{Q_{\alpha \rightarrow \beta}}{N_{\alpha \rightarrow \beta}} = T(s_\beta - s_\alpha) \quad (80)$$

ou  $s_\alpha = \frac{S_\alpha}{N_\alpha}$  est l'entropie molaire (resp  $\beta$ ). Vous pouvez vous représenter les transitions de phase et l'évolution de la température en fonction de l'entropie grâce à la figure 11.

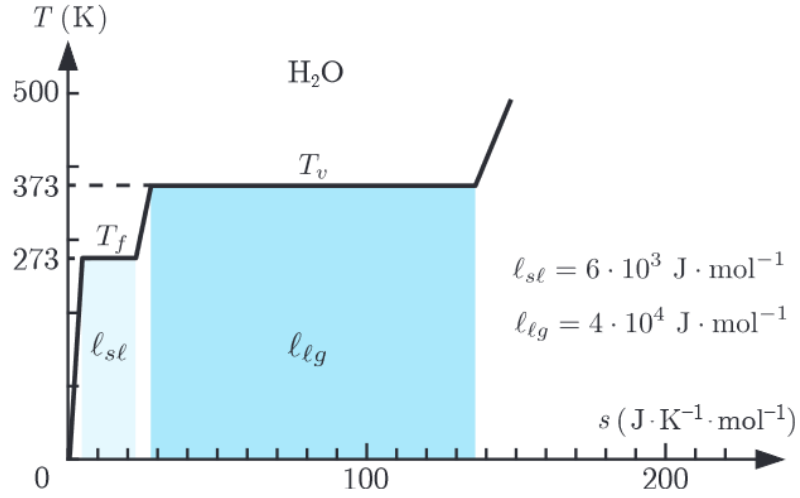


Figure 11: diagramme (T,S) représentant les transition de phase de l'eau

En se concentrant sur la coexistence de phase nous disant que  $\mu_\alpha = \mu_\beta$ , et de même pour leurs dérivées, on pourra alors trouver la **relation de Gidds-Duhem** entre ces phases:

$$S_\alpha dT - V_\alpha dp + N_\alpha d\mu_\alpha = 0 \quad (81)$$

(resp  $\beta$ ). Il sera alors possible d'écrire mathématiquement la pente de la courbe de coexistence de phase ( $p, T$ ):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} \quad (82)$$

avec  $v_{\alpha,\beta}$  les volumes molaires. On pourra alors réécrire la **relation de Clausius-Clapeyron** comme:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_{sl}}{T(v_l - v_s)} \quad \text{et} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{l_{lg}}{T(v_g - v_l)} \quad (83)$$

nous en profitons pour aussi définir la **concentration molaire** d'une substance  $A$  dans une phase  $\alpha$ :

$$C_A^\alpha = \frac{N_A^\alpha}{N_\alpha} \quad \text{tq} \quad \sum_{A=1}^r C_A^\alpha = 1 \quad (84)$$

Ainsi, il y a  $r - 1$  variables indépendantes  $C_A^\alpha$  dans chaque phase  $\alpha$ . Comme il y a  $m$  phases, il y a donc  $m(r - 1)$  variables indépendantes  $C_A^\alpha$  dans le système. Les condition d'équilibre chimique impose  $m - 1$  contraintes sur les potentiels chimiques, il y a alors  $r(m - 1)$  contraintes sur le système. On trouve alors la

**règle des phases de Gibbs** nous donnant le **nombre de degrés de liberté** de notre système:

$$f = r - m + 2 \quad (85)$$

avec  $m$  le nombre de phases et  $r$  le nombre de substances dans notre système.

## 6.6 Gaz de Van Der Waals

Comme vu précédemment, un **gaz parfait idéale** peut être décrit grâce à la célèbre équation  $pV = NRT$ , mais la réalité est bien différente, c'est pourquoi pour décrire un **gaz réel** on va plutôt utiliser le modèle du **gaz de Van Der Waals (VDW)** qui se traduit par l'équation:

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = NRT \quad (86)$$

On rend compte des **forces d'attraction** entre les atomes et molécules décrites par le paramètre  $a > 0$  ainsi que du **volume occupé** par ceux-ci grâce au paramètre  $b > 0$ . On devra alors aussi redéfinir l'énergie interne du gaz de **VDW** comme la somme de l'énergie interne du gaz parfait  $U^*$  et de l'**énergie d'interaction moléculaire**  $aNn$ :

$$U = U^* - aNn = U^* - \frac{aN^2}{V} \quad (87)$$

Ainsi on peut aussi écrire la **pression** du gaz de vdw comme  $p = p^* - \frac{aN^2}{V^2}$  et son **volume** comme  $V = V^* + Nb$ , ce qui nous permet de retrouver l'équation (86) en réécrivant l'équation d'état:  $p^*V^* = NRT$ .

## 7 Machines thermiques

### 7.1 Définitions et Rappels

- **Machine ditherme** : un système constitué d'un fluide qui effectue un transfert de chaleur entre deux bains thermiques et qui donne lieu à une déformation ou vis versa.
- **Cycle** : correspond à un chemin fermé dans un diagramme. Lors d'un cycle  $\Delta Y = 0$  avec  $Y$  une fonction d'état quelconque.
- **Rappel** : un processus adiabatique réversible est isentropique, mais un processus adiabatique irréversible n'est pas isentropique
- **Conventions de signe** : Le travail et la chaleur qui entrent dans le système sont positifs. Ceux qui sortent sont négatifs.
- **Processus pour les variations de pression et volume** :
  - **Expansion** : augmentation du volume
  - **Contraction** : diminution du volume
  - **Compression** : augmentation de la pression
  - **Décompression** : diminution de la pression
  - **Détente** : augmentation du volume et diminution de la pression

### 7.2 Cycle de Carnot

Un **cycle de Carnot** est un cycle réversible constitué de deux processus isothermes et deux adiabatiques. On appelle une **machine de Carnot** une machine diatherme constitué d'un gaz homogène dans un soufflet fermé mis en contact avec deux sources à température constantes  $T^-$  et  $T^+$  fonctionnant selon un cycle réversible de Carnot. Le diagramme d'un cycle de Carnot ressemble donc à ce qui est représenté sur la figure 12.

On rappellera que dans un processus adiabatique, on a  $Q_{i \rightarrow f} = 0$ . Par contre, dans les réactions isothermes, on aura :

$$Q^\pm = Q_{i \rightarrow f} = T^\pm (S^\pm - S^\mp) \quad (88)$$

Et comme nous sommes dans un système isolé et fermé, on aura  $\Delta U = W + Q = 0$ . Dans les cycles de Carnot, on notera que la variations d'entropie  $\Delta S = 0$ .

On défini maintenant un **cycle moteur** comme un cycle ou la source chaude fournit de la chaleur à un gaz qui en restitue une partie à la source froide et utilise l'autre partie pour réaliser un travail sur l'environnement. De la même façon, un **cycle calorifique** est un cycle où l'environnement effectue un travail sur un gaz qui extrait de la chaleur de la source froide (réfrigérateur) et apporte plus de chaleur à la source chaude (pompe à chaleur).

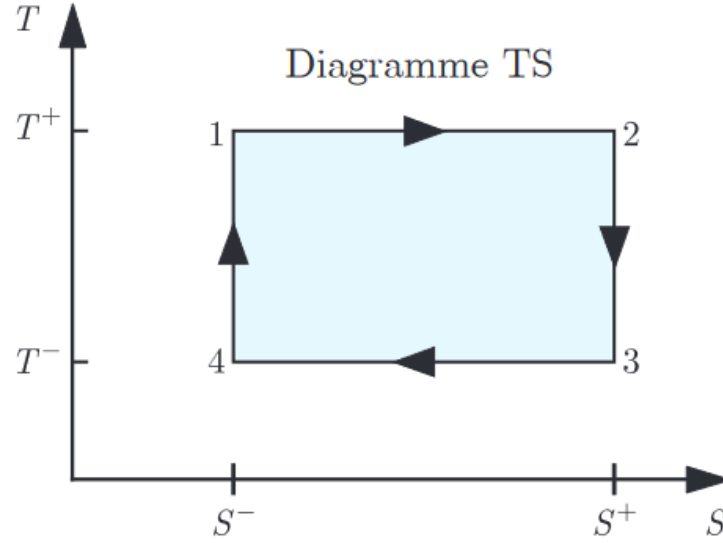


Figure 12: schéma d'un cycle de Carnot type

### 7.3 Processus réversibles pour le gaz parfait

On rappelle que la variation **d'énergie interne** et la variation **d'entropie** peuvent s'écrire dans un cycle comme:

$$\Delta U_{i \rightarrow f} = cNR(T_f - T_i) \quad \Delta H_{i \rightarrow f} = (c + 1)NR(T_f - T_i) \quad (89)$$

On peut donc dire que lorsque la température entre l'état final et initial reste constante alors la variation de ces deux variables sera alors égale à 0.

Lors d'un processus **isotherme réversible**, nous pourrions alors noter le **travail**  $W_{I \rightarrow f}$ , la **chaleur**  $Q_{I \rightarrow f}$  et la **variation d'entropie**  $\Delta S_{I \rightarrow f}$  comme:

$$W_{I \rightarrow f} = - \int_i^f p dV = -NRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -NRT \ln \frac{V_f}{V_i} = -Q_{I \rightarrow f} = -T \Delta S_{I \rightarrow f} \quad (90)$$

$$Q_{I \rightarrow f} = \Delta U_{I \rightarrow f} - W_{I \rightarrow f} \quad (91)$$

$$\Delta S_{I \rightarrow f} = \int_i^f \frac{pdV}{T} = NR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = NR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (92)$$

Ensuite, pour des processus **isobare** ou **isochore**, nous reprendrions les définitions que nous venons d'utiliser ainsi que l'équation 89 afin de déterminer certaines propriétés et résultats remarquables applicable aux processus communs dans les cycles.



## 7.4 Cycle de Carnot pour le gaz parfait

Nous avons vu dans la figure 12 à quoi ressemblait un diagramme T,S mais il est aussi possible de construire des diagrammes p,V par exemple. Il est donc possible de calculer le rapport entre les pentes de ce diagramme. Pour cela, on rappellera que la dérivée d'une courbe correspond à sa pente au point où elle est évaluée. On peut alors poser le **rapport des pentes**:

$$\left(\frac{\partial p(V,S)}{\partial V}\right)\left(\frac{\partial p(V,T)}{\partial V}\right)^{-1} = \frac{\chi_T}{\chi_S} = \frac{C_p}{C_V} = \gamma > 1 \quad (93)$$

et nous utiliserons les équations présentées dans la section 7.3 pour mettre en lien nos différentes variables et ainsi pouvoir connaître la forme de la courbe du diagramme que nous voulons représenter.

Dans un **cycle moteur** du diagramme pV, le cycle est orienté dans le sens des aiguilles d'une montre et au contraire, dans un **cycle calorifique** le cycle est orienté dans le sens trigonométrique. On appelle **machine monotherme** une machine qui n'échangeant de l'énergie par transfert thermique qu'avec un seul thermostat. Une **machine monotherme motrice** est impossible à réaliser. De même, il est impossible de construire une **machine ditherme** qui extrait de la chaleur d'une source froide et restitue de la chaleur à une source chaude sans qu'un travail soit effectué par l'environnement.

## 7.5 Rendement et efficacités

Afin de caractériser nos machines thermiques, nous allons alors définir le **rendement** d'une machine ditherme fonctionnant selon un cycle moteur comme le rapport du processus sortant et du processus entrant dans la machine, c'est à dire:

$$\eta = -\frac{W}{Q^+} = \frac{Q^-}{Q^+} (\in [0; 1]) = \frac{1}{\epsilon^+} \quad (94)$$

où  $\epsilon^+$  est l'**efficacité de chauffage** d'une pompe à chaleur ditherme fonctionnant selon un cycle calorifique est définie comme le rapport du processus sortant et du processus entrant dans la pompe à chaleur. De même on peut définir l'**efficacité de refroidissement** comme:

$$\epsilon^- = \frac{Q^-}{W} = -\frac{Q^-}{Q} = \frac{1 - \eta}{\eta} \quad (95)$$

Nous allons encore donner ici quelques résultats utiles pour les **cycles de Carnot**. Leur **rendement**, **efficacité de chauffage** et de **refroidissement** sont alors:

$$\eta_C = 1 - \frac{T^-}{T^+} \quad \epsilon_C^+ = \frac{T^+}{T^+ - T^-} \quad \epsilon_C^- = \frac{1 - \eta_C}{\eta_C} = \frac{T^-}{T^+ - T^-} \quad (96)$$

## 7.6 Cycle de Carnot endoréversible et théorème de Carnot

Un **Cycle de Carnot endoréversible** est simplement un cycle de Carnot **irréversible**. On définit le **transfert irréversible de chaleur** :  $Q^\pm$  entre le gaz à température maximale (resp minimal)  $T_0^\pm$  et la source chaude (resp froide) à température  $T^\pm$ . Après un temps  $\Delta t^\pm$  on peut écrire:

$$Q^\pm = \int_0^{\Delta t^\pm} I_Q^\pm dt = I_Q^\pm \Delta t^\pm = \kappa \frac{A}{l} (T^\pm - T_0^\pm \Delta t^\pm) \quad (97)$$

On notera bien évidemment la **puissance mécanique**  $|p_W| = -\frac{W}{\Delta t}$ . Afin de maximiser la puissance mécanique de ce cycle de Carnot, nous pouvons trouver les températures optimales  $T^\pm$  et donc leur rendement maximal:

$$T_0^\pm = \frac{T^\pm}{2} \left( 1 + \sqrt{\frac{T^\mp}{T^\pm}} \right) \quad \eta_{EC} = 1 - \frac{T_0^-}{T_0^+} = 1 - \sqrt{\frac{T^-}{T^+}} \quad (98)$$

Enfin la **loi de Carnot** nous dit que Le rendement  $\eta$  d'une machine ditherme quelconque opérant entre une source froide à température  $T^-$  et une source chaude à température  $T^+$  est inférieur ou égal au rendement  $\eta_C$  du cycle de Carnot réversible:

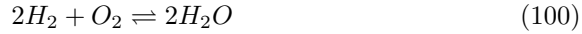
$$\eta \leq \eta_C = 1 - \frac{T^-}{T^+} \quad (99)$$

Comme d'habitude, je vous encourage à aller voir dans les slides pour les application de ce chapitre mais je ne pense pas que celles-ci ont leur place dans un résumé comme celui-ci. Cela vous permettra de bien comprendre comment utiliser les différents principes abordés ici.

## 8 Chimie et électrochimie

### 8.1 Potentiel et réactions chimiques

Tout d'abord, une **réaction chimique** est une réaction chimique est une transformation de la matière au cours de laquelle les substances chimiques sont modifiées. Les substances chimiques initiales sont appelées les réactifs et les substances finales sont les produits, et l'on peut l'écrire comme cela:



Prenons une substance **électriquement neutre**  $A$  et son potentiel chimique associé  $\mu_A$ . **Sans réactions chimiques**,  $\dot{N}_A$  est dû aux transferts de matière décrite par  $P_C$ , ce qui n'est pas forcément le cas dans un système **avec des réactions chimiques**. On note  $\bar{\mu}_A$  le **potentiel électrochimique** d'une substance  $A$  chargé électriquement.

Les **coefficients stoechiométriques** de la réaction chimique 100 sont  $(\nu_{a1}, \nu_{a2}, \nu_{a3}) \stackrel{ici}{=} (-2, -1, 2)$ . on définit l'**avancement infinitésimal** comme:

$$d\xi_a = \frac{dN_1}{\nu_{a1}} = \frac{dN_r}{\nu_{ar}} \quad (101)$$

L'équilibre est atteint lorsque  $d\xi_a = 0$ . On peut alors introduire le **taux de réaction**  $\Omega_a = \dot{\xi}_a$ . En gros, on pourra écrire la variation de la quantité d'une substance  $A$  comme:

$$dN_A = \sum_{a=1}^n \nu_{aA} d\xi_a \quad \dot{N}_A = \sum_{a=1}^n \nu_{aA} d\Omega_a \quad (102)$$

On notera de plus les relations importantes suivantes:

$$\dot{N}_A(t) = N_A(0) + \sum_{a=1}^n \nu_{aA} \xi_a(t) \quad \sum_{A=1}^r \mu_A \nu_{aA} = 0 \text{ (à l'équilibre)} \quad (103)$$

On peut aussi écrire l'**énergie libre de Gibbs** et l'**affinité** comme respectivement:

$$\Delta_a G \equiv \frac{\partial G}{\partial \xi_a} = \sum_{A=1}^r \mu_A \nu_{aA} \quad \mathcal{A}_a = -\frac{\partial G}{\partial \xi_a} \quad (104)$$

l'affinité peut s'apparenter à la notion de force conservatrice vu au premier semestre. Après quelques calculs, on trouve **énergie libre de Gibbs de la réaction** comme:

$$\Delta_a G = \Delta_a H - T \Delta_a S \quad (105)$$

Le sens de la réaction chimique à température  $T$  et pression  $p$  constante est déterminé par le signe de l'énergie libre de Gibbs de la réaction chimique.

On peut aussi écrire l'**enthalpie de la réaction** et la **chaleur de réaction**:

$$\Delta_a H = -T \frac{\partial \Delta_a G}{\partial T} = T \Delta_a S = Q_a \quad (106)$$

## 8.2 Bilan de matière et quantités molaires

On peut écrire le **bilan énergétique de matière** comme

$$\sum_{A=1}^r \mu_A \dot{N}_A = I_C - \sum_{a=1}^n \mathcal{A}_a \Omega_a \quad (107)$$

pour un système ouvert. pour un système fermé on aura bien sur le courant de matière  $I_C = 0$ . La **dissipation chimique** peut être définie comme:

$$\sum_S = \frac{1}{T} \sum_{a=1}^n \mathcal{A}_a \Omega_a \quad (108)$$

on peut calculer l'**enthalpie d'une réaction** en la décomposant en une séquence de réactions intermédiaires. L'enthalpie de la réaction globale est alors la somme des enthalpies des réactions considérées:

$$\Delta_a H = \frac{dH}{d\xi_a} \sum_{A=1}^{r+p} \frac{dH}{dN_a} \frac{dN_a}{d\xi_a} = \sum_{A=1}^{r+p} \nu_{aA} h_A \quad (109)$$

la **loi de Hess** nous dit que l'enthalpie d'une réaction chimique globale est indépendante de l'existence de réactions chimiques intermédiaires. Cette loi est une conséquence du fait que l'enthalpie est une fonction d'état. On peut calculer l'**enthalpie de formation** d'un composé  $C$  en décomposant la réaction chimique qui le produit en une séquence de réactions intermédiaires.

$$\Delta_f H = \sum_{A=1}^{r+1} \nu_{fA} h_A = h_C + \sum_{A=1}^r \nu_{fA} h_A \quad (110)$$

avec  $h_A$  l'enthalpie molaire.

## 8.3 Mélange de gaz parfaits

Le **potentiel chimique** pour un **gaz parfait pur** puis pour un **mélange de gaz** est décrit par:

$$\mu(T, p) = \mu(T, p_0) + RT \ln \left( \frac{p}{p_0} \right) \quad \mu_A(T, p, c_A) = \mu_A(T, p) + RT \ln(c_A) \quad (111)$$

où  $c_A$  est la concentration de l'espèce  $A$  dans le mélange. De même, l'**entropie molaire** d'un mélange de gaz peut être décrit par:

$$s_A(T, p, c_A) = s_A(T, p) - R \ln(c_A) \quad (112)$$

On va définir une **constante d'équilibre** de la réaction chimique  $a$  à température  $T$  et à pression  $p$ :

$$K_a = \exp \left( - \frac{1}{RT} \right) \sum_{A=1}^r \nu_{aA} \mu_A T p \quad (113)$$

On peut ensuite définir la **loi d'action de masse**, ou la **loi de Guldberg et Waage**:

$$K_a = \prod_{A=1}^r c_A^{\nu_{aA}} \quad (114)$$

Cette loi peut être utilisée pour estimer l'énergie libre de Gibbs d'un mélange à l'aide de mesures des concentrations molaires de ses constituants à l'équilibre chimique.

Cette loi pour chaque réaction chimique  $a$  entre les substances  $A$  dans les phases  $\alpha$  peut alors se généraliser comme:

$$K_a = \prod_{\alpha=1}^m \prod_{A=1}^r (c_A^\alpha)^{\nu_{aA}} \quad (115)$$

On peut énoncer ce que nous appellerons la **règle des phases** qui nous donne le nombre de degré de liberté du système:

$$f = r - m - n + 2 \quad (116)$$

avec  $n$  réactions chimiques  $a$  lient les concentrations molaires  $c_A^\alpha$  des  $r$  substances  $A$  dans les  $m$  phases  $\alpha$ .

## 8.4 Osmose

Un **système osmotique** est constitué de 2 sous systèmes simples séparés par une paroi semi-perméable immobile comme illustré dans la figure 13. La cellule contient une solution de solvant de concentration  $1 - c$  et d'un soluté de concentration  $c$ .

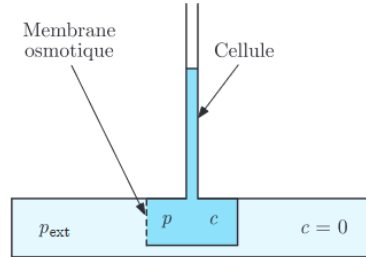


Figure 13: schéma système osmotique

Une **membrane osmotique** est une membrane permettant de laisser passer le solvant mais pas le soluté. **L'osmose** est le phénomène de diffusion de la matière caractérisé par le passage de molécules de solvant d'une solution vers une autre à travers la membrane osmotique qui sépare ces deux solutions dont les concentrations en soluté sont différentes. **L'osmose est due** à un déséquilibre des potentiels chimiques entre les 2 systèmes. l'osmose s'arrête lorsque l'équilibre chimique est atteint, ainsi la différence finale de pression entre la cellule et le récipient est  $p_f - p_{ext}$  qui est la **pression osmotique**.

Ainsi en utilisant les équations de la partie précédente (8.3), on trouvera la **différentiel de potentiel chimique** comme:

$$\mu_f(T, p_f) - \mu(T, p_{ext}) = cRT \quad (117)$$

Ainsi il est possible d'écrire la **loi de van't Hoff** qui décrit l'équilibre chimique final:

$$v(p_f - p_{ext}) = cRT \quad (118)$$

## 8.5 Électrochimie

Ici, on définit le **potentiel électrochimique**  $\bar{\mu}_A$  qui généralise le potentiel chimique  $\mu_A$  pour tenir compte de l'énergie électrostatique de la substance électriquement chargée  $A$ . On peut aussi introduire la **constante de Faraday**  $F_F = -\mathcal{N}_A e = 96487 C \text{ mol}^{-1}$ . Le **nombre de Valance**  $z$ , ou le **nombre d'électrons de Valance** est le nombre d'électrons à donner ou retirer à chaque ions afin de les rendre électriquement neutres. Ainsi, le **potentiel électrochimique** peut s'écrire comme:

$$\bar{\mu} = \mu + q\varphi = zF_F\varphi \quad (119)$$

Une **réaction électrochimique** est une réaction qui transforme une substance neutre en une substance chargée **oxydation**, et inversement **réduction**.

**réaction d'oxydation:**



**réaction de réduction:**



Il y a 2 types d'électrodes: **l'anode** où a lieu l'oxydation, et **la cathode** où a lieu la réduction.

On peut écrire la **condition d'équilibre électrochimique** comme:

$$\sum_{A=1}^r \nu_{aA} \bar{\mu}_A = 0 \quad (122)$$

Ainsi nous pouvons introduire le **Potentiel de Nernst**:

$$U = \Delta\varphi \equiv \varphi_e^{(+)} - \varphi_e^{(-)} = \frac{RT}{2F_F} \ln \left( \frac{c^+}{c^-} \right) \quad (123)$$

Avec  $c^+$  la concentration d'ions  $Cu^{2+}$  dans la cellule (+), et  $c^-$  la concentration d'ions  $Cu^{2+}$  dans la cellule (-).

## 9 thermodynamique statistique

## 10 thermodynamique des milieux continus



## 11 Thermodynamique des processus irréversibles

Grâce à la **thermodynamique des procédés irréversibles**, il sera alors possible d'unifier les lois phénoménologiques de **Fourier**, d'**Ohm** et de **Fick** en se basant sur des relations phénoménologiques **linéaires**. On utilisera alors des **forces** et des **courants généralisés** qui autorise alors les effets croisés.

### 11.1 Relations phénoménologiques linéaires, réaction chimique et frottement visqueux

Lorsqu'on se concentre sur l'**évolution thermodynamique irréversible** on peut écrire les termes de densité de puissance comme le produit de forces généralisées et de densités de courants généralisés:

$$\sigma_S = \frac{1}{T} \left( \sum_i F_i j_i + \sum_\alpha F_\alpha \cdot j_\alpha \right) \quad (124)$$

où  $F_i$  est la force de courant généralisé scalaire,  $j_i$  est le la densité généralisé scalaire et  $F_\alpha$  est la force généralisé vectorielle. On notera le **gradient thermique**  $F_S = -\nabla T$  et le gradient électrochimique  $F_A = -\nabla \mu_A - q_A \nabla \varphi$

Au voisinage d'un état d'équilibre les densités de courants généralisés peuvent être exprimés comme des applications linéaires des forces généralisées:

$$\sigma_S = \frac{1}{T} \left( \sum_{ij} F_i (L_{ij} F_j) + \sum_{\alpha, \beta} F_\alpha \cdot (L_{\alpha\beta} \cdot F_\beta) \right) \leq 0 \quad (125)$$

où  $l_{i,j}$  est la **composante scalaire** et  $_{\alpha\beta}$  est la **composante tensorielle**.

Ensuite, comme dans la partie 2.2, nous utiliserons le **renversement du temps**  $\mathsf{T}(F_i) = \epsilon_i F_i$  avec  $\epsilon_i = \pm 1$ . On note le **champ magnétique B**.

On trouve les **Composantes des matrices d'Onsager**:

$$\mathsf{T}(L_{ij}(S, \{n_A\}, q)) = L_{ij}(S, \{n_A\}, q) \quad (126)$$

$$\mathsf{T}(L_{\alpha\beta}(S, \{n_A\}, q, \mathbf{B})) = (L_{\alpha\beta}(S, \{n_A\}, q, -\mathbf{B})) \quad (127)$$

ce qui est la **relations de réciprocité d'Onsager-Casimir**.

Les **Relations linéaires scalaires** nous donnent qu'au voisinage d'un état d'équilibre local, les forces scalaires  $F_i$  sont suffisamment petites et les densités scalaires de courant  $j_i$  peuvent être développées au 1<sup>er</sup> ordre en termes des forces  $F_j$  :  $j_i = \sum_j L_{ij} F_j$ . Lorsque l'on a  $i = a$  on peut alors écrire l'affinité chimique et la densité des taux de réaction  $F_a = \mathcal{A}_a$  et  $j_a = \omega_a$  et lorsque  $i = f$  on a le taux d'expansion et la contrainte scalaire  $F_f = \nabla \cdot v$  et  $j_f = \tau$  alors la **réalisation linéaire scalaires** nous donne:

$$\omega_a = \sum_{b=1}^n L_{ab} \mathcal{A}_b + L_{af} \nabla \cdot v \quad \tau = \sum_{b=1}^n L_{fb} \mathcal{A}_b + L_{ff} \nabla \cdot v \quad (128)$$

On peut alors enfin écrire la **matrice d'Onsager** comme:

$$\begin{pmatrix} \omega_1 \\ \vdots \\ \omega_n \\ \tau^{fr} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{11} & \dots & L_{1n} & L_{1f} \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ L_{n1} & \dots & L_{nn} & L_{nf} \\ L_{f1} & \dots & L_{fn} & L_{ff} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathcal{A}_1 \\ \vdots \\ \mathcal{A}_n \\ \nabla \cdot v \end{pmatrix} \quad (129)$$

En utilisant les **relations linéaires vectorielles** on peut voir qu'au voisinage d'un état d'équilibre local, les densités vectorielles de courant  $j$  peuvent être développées au 1<sup>er</sup> ordre en termes des forces  $F_\beta$ . Alors:

$$j_\alpha = \sum_\beta L_{\alpha\beta} \cdot F_\beta \quad (130)$$

On écrira aussi le Gradient thermique et la densité de courant d'entropie pour  $\alpha = s$  comme  $F_s = -\nabla T$  et  $j_s$  puis le gradient électrochimique et densité de courant de substance pour  $\alpha = A$  comme  $F_A = -\nabla \mu_A - q_A \nabla \varphi$  et  $j_A$ . On écrit alors les **Relations linéaires vectorielles** comme:

$$j_s = L_{ss} \cdot (-\nabla T) + \sum_{B=1}^r L_{sB} \cdot (-\nabla \mu_B - q_B \nabla \varphi) \quad (131)$$

$$j_A = L_{As} \cdot (-\nabla T) + \sum_{B=1}^r L_{AB} \cdot (-\nabla \mu_B - q_B \nabla \varphi) \quad (132)$$

ce qui nous donne la **matrice d'Onsager**:

$$\begin{pmatrix} j_s \\ j_1 \\ \vdots \\ j_r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} L_{ss} & L_{s1} & \dots & L_{sr} \\ L_{1s} & L_{11} & \dots & L_{1r} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ L_{rs} & L_{r1} & \dots & L_{rr} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla T \\ -\nabla \mu_1 - q_1 \nabla \varphi \\ \vdots \\ -\nabla \mu_r - q_r \nabla \varphi \end{pmatrix} \quad (133)$$

## 11.2 Réactions chimiques et frottement visqueux

Les **relations phénoménologiques linéaires scalaires** décrivent l'irréversibilité associée aux réactions chimiques entre les substances dans un milieu continu.

Pour un volume constant, on trouve la **relation linéaire scalaire**:

$$\omega_a = \sum_{b=1}^n L_{ab}(s, \{n_A\}, q) \mathcal{A}_b \quad (134)$$

et en absence de réaction chimique ( $\omega_a = 0$ ) on trouve la relation linéaire scalaire:

$$\tau = \eta(s, n_A, q) \nabla \cdot v \quad (135)$$

qui lie alors la contrainte **mécanique scalaire**  $\tau$  décrivant le frottement interne au taux d'expansion  $\nabla \cdot v$  à travers la viscosité volumique.

### 11.3 Transport

les relations phénoménologiques linéaires vectorielles décrivent l'irréversibilité associée au transport de chaleur dans un milieu continu. On peut énoncer la **loi de fourrier** et l'**effet Righi-Leduc** respectivement comme:

$$j_Q = -\kappa(s, n_A, q) \nabla T \quad \rightarrow \quad \nabla T = -\kappa^{-1}(s, n_A, q) j_Q \quad (136)$$

$$\nabla T = \kappa_{RL}^{-1}(s, n_A, q) (j_Q \times \hat{\mathbf{B}}) \quad \text{où} \quad \hat{B} = \frac{\mathbf{B}}{\|\mathbf{B}\|} \quad (137)$$

On note la **diffusivité thermique**  $\lambda = \kappa/c_e$  avec  $c_e = \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_{n_e}$  la **densité de capacité thermique**. Dans un métal homogène avec  $\nabla \kappa = 0$ , on peut écrire la **loi de Fourier**:

$$\nabla j_Q = \nabla \cdot (-\kappa \nabla T) = -\kappa \nabla^2 T \quad (138)$$

On trouve alors **l'équation de la chaleur**:

$$\partial_t T = \lambda \nabla^2 T \quad \text{selon Ox:} \quad \frac{\partial}{\partial t} T(x, t) = \lambda \frac{\partial^2}{\partial x^2} T(x, t) \quad (139)$$

On va regarder un phénomène de **diffusion de chaleur dans une barre** comme montré dans la figure 14. On peut écrire la **température** dans le barreau comme:

$$T(x, T) = \frac{C}{\sqrt{4\pi\lambda t}} \exp -\frac{x^2}{4\lambda t} \quad (140)$$



Figure 14: diffusion de chaleur dans un barreau de métal