

# Les fonctions thermodynamiques

## 1. Conditions d'équilibre

On désire prévoir si une transformation est possible (si elle a lieu spontanément) ou non. Il est évident qu'une transformation spontanée n'est pas réversible, car la réversibilité implique l'équilibre, et un système en équilibre n'a aucune tendance à évoluer spontanément. La recherche d'une position d'équilibre est un problème classique en mécanique. L'énergie mécanique  $E_{méc}$  d'un système, soumis seulement à des forces qui dérivent d'une énergie potentielle  $E_p$ , se conserve, ce que l'on traduit par l'équation :

$$E_{méc} = E_c + E_p$$

On suppose que le système peut être décrit par la seule variable  $x$  par exemple. L'équation précédente permet de connaître le mouvement du système. Pour discuter qualitativement de la nature du mouvement, il est utile de tracer l'allure de l'énergie potentielle en fonction de  $x$ ,  $E_p(x)$ . On sait qu'une position d'équilibre correspond à :

$$\left( \frac{\partial E_p}{\partial x} \right)_{\text{équilibre}} = 0$$

L'équilibre sera stable si l'énergie potentielle est minimale,  $\left( \frac{\partial^2 E_p}{\partial x^2} \right)_{\text{équilibre}} > 0$ , et

instable si elle est maximale,  $\left( \frac{\partial^2 E_p}{\partial x^2} \right)_{\text{équilibre}} < 0$ .

Un potentiel en physique donne le chemin suivi par un système lors d'une évolution spontanée et permet de reconnaître la position d'équilibre stable comme le minimum de ce potentiel. Nous allons généraliser cette notion dans le cadre de la thermodynamique. Pour un système thermodynamique donné, un **potentiel thermodynamique** est une fonction particulière qui atteint un minimum à l'équilibre thermodynamique du système, et à partir de laquelle on peut déduire toutes les propriétés du système à l'équilibre.

L'évolution d'un système thermodynamique est donnée par le deuxième principe de la thermodynamique qui stipule que «**toute transformation d'un système thermodynamique s'effectue avec une augmentation de l'entropie totale (l'entropie du système + du milieu extérieur). On dit alors qu'il y a création d'entropie**». Le deuxième principe de la thermodynamique permet la

distinction entre les transformations idéales réversibles et les transformations réelles irréversibles. À l'irréversibilité est associée une création d'entropie.

Un système thermodynamique thermiquement isolé, hors d'équilibre, évolue vers un équilibre auquel correspond un maximum d'entropie,  $S$ , ou un minimum de **néguentropie**,  $-S$ . La **néguentropie** joue le rôle de potentiel chimique pour un système isolé : tout système isolé (soumis à des transformations internes seulement) évolue vers un état d'équilibre qui correspond à un minimum de néguentropie,  $-S$ .

En pratique, les systèmes sont rarement isolés et souvent, le système en étude est en contact avec un réservoir qui lui impose des contraintes, par exemple de température, de pression ou de potentiel chimique. Il nous faut donc trouver de nouveaux potentiels thermodynamiques pour des systèmes qui échangent de l'énergie, du travail et de la matière avec leur environnement. Un potentiel thermodynamique est associé à des conditions expérimentales données et, pour un système hors d'équilibre, un potentiel thermodynamique est en générale fonction des variables du système et de celles du milieu extérieur. Comme seul le deuxième principe renseigne sur l'évolution d'un système, ces potentiels s'expriment obligatoirement en fonction de l'entropie  $S$ .

Les différents potentiels thermodynamiques correspondent aux différents jeux de variables d'état utilisées. On utilise 4 variables parmi les variables suivantes : l'entropie ( $S$ ), la température ( $T$ ), le volume ( $V$ ), la pression ( $p$ ), le nombre de moles ( $n$ ) et une variable générique  $x$ , qui tient compte de toutes situations où un autre type de travail que celui d'expansion est reçu par le système (par exemple, le travail de la tension superficielle dans la formation d'une goutte d'eau liquide ou d'un cristal se formant à partir d'un minéral à l'état liquide).

Le Tableau 1 montre les fonctions thermodynamiques les plus utilisées. On les choisit selon les processus en étude. Par exemple, pour décrire la transformation d'un système thermodynamique en contact avec l'atmosphère (réservoir de pression et de température), la pression et la température sont mieux adaptées que le volume et l'énergie interne pour choisir les fonctions thermodynamiques.

Tableau 1 : quelques fonctions thermodynamiques

Conditions	Nom	Expression	Variables naturelles
Système isolé	Énergie interne	$U$	$S, V, x, n$
Réservoir de $T$	Énergie libre de Helmholtz	$F = U - TS$	$T, V, x, n$

Conditions	Nom	Expression	Variables naturelles
Réservoir de $p$	Enthalpie	$H = U + pV$	$S, p, x, n$
Réservoir de $T$ et de $p$	Enthalpie libre de Gibbs	$G = U + pV - TS$	$T, p, x, n$
Réservoirs de $T$ et de $\mu$	Le grand potentiel ou énergie libre de Landau	$J = U - TS - \sum \mu_i n_i$	$T, V, x, \mu$

## La relation fondamentale de la thermodynamique

Par définition la variation d'entropie d'un système est donnée par :

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Rightarrow \delta Q_{rev} = TdS$$

Choisissons les variables ( $S, V, n, x$ ), où  $x$  est n'importe qu'elle autre variable nécessaire à la description de l'état du système.

$$dU = \delta Q_{rev} - pdV + \mu dn - Xdx$$

En utilisant le premier principe de la thermodynamique et en supposant les transformations réversibles :

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

Les coefficients  $T, p, \mu$  et  $X$  sont les grandeurs conjuguées aux variables  $S, V, n$  et  $x$ . En physique, on appelle les **variables conjuguées** un couple de deux variables vérifiant les propriétés suivantes : 1) L'une est intensive et l'autre extensive, 2) Leur produit a les unités d'énergie.

- La température,  $T$ , (variable intensive) est la variable conjuguée de l'entropie,  $S$ , (variable extensive).
- La pression  $p$  (variable intensive) est la variable conjuguée du volume  $V$  (variable extensive)
- Le potentiel chimique,  $\mu$  (variable intensive) est la variable conjuguée de la quantité de matière,  $n$  (variable extensive).
- $X$  (variable extensive) est conjuguée à  $x$  (variable intensive) c'est-à-dire, le produit  $Xdx$  a les dimensions d'énergie.

## 2. Construction des autres fonctions

### L'énergie libre ou fonction d'Helmholtz

L'énergie interne est une fonction commode dans les situations où le volume du système est constant (isochore). Cependant S est une variable difficile à mesurer. La température est plus contrôlable. On définit une fonction thermodynamique  $F \equiv U - TS$ , nommée énergie libre ou fonction d'Helmholtz. Sa différentielle est donnée par :

$$\begin{aligned}dF &= dU - TdS - SdT \\dU &= TdS - pdV - Xdx + \mu dn \\dF &= \cancel{TdS} - pdV - Xdx + \mu dn - \cancel{TdS} - SdT \\dF &= -SdT - pdV - Xdx + \mu dn\end{aligned}$$

### L'enthalpie

Nous avons déjà défini la fonction enthalpie, très intéressante dans l'étude des transformations à pression constante :  $H \equiv U + pV$ . Sa différentielle est :

$$\begin{aligned}dH &= dU + pdV + Vdp \\dU &= TdS - pdV - Xdx + \mu dn \\dH &= TdS - \cancel{pdV} - Xdx + \mu dn + \cancel{pdV} + Vdp \\dH &= TdS + Vdp - Xdx + \mu dn\end{aligned}$$

### L'enthalpie libre ou fonction de Gibbs

À partir de l'enthalpie, on définit l'enthalpie libre ou fonction de Gibbs, G, qui est mieux adaptée aux applications dans l'étude des systèmes terrestres où les transformations sont souvent observées à pression constante :  $G \equiv H - TS$ . Sa différentielle prend la forme :

$$\begin{aligned}dG &= dH - SdT - TdS \\dH &= TdS + Vdp - Xdx + \mu dn \\dG &= \cancel{TdS} + Vdp - Xdx + \mu dn - SdT - \cancel{TdS} \\dG &= -SdT + Vdp - Xdx + \mu dn\end{aligned}$$

### 3. Applications

Entre les diverses fonctions d'état et leurs dérivées partielles, on peut établir des dizaines de formules. En réalité, seules certaines ont un intérêt scientifique et pratique. Ce chapitre introduit et montre l'application des fonctions thermodynamiques les plus utiles aux sciences de la Terre et de l'atmosphère dans un contexte simplifié où il n'y a pas l'effet d'un champ externe ni d'échange de matière, c'est-à-dire  $dx = dn = 0$ .

#### Fonction d'énergie interne

La plus simple est l'énergie interne  $U$ , qui est fonction des deux variables extensives  $V$  et  $S$  :  $U = U(S, V)$ . En effet, la différentielle  $dU$  a pour expression :

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

D'autre part, du premier principe de la thermodynamique et pour une transformation réversible :

$$dU = TdS - pdV$$

d'où :

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

Les trois équations ci-dessus sont issues de la propriété de  $dU$  d'être une différentielle exacte. La dernière relation est connue en thermodynamique sous le nom de **relation de Maxwell relative à l'énergie interne** (que nous avons déjà vu).

#### Fonction d'enthalpie

On sait que l'enthalpie d'un fluide homogène est définie par  $H = U + pV$  et la différentiel  $dH$  en fonction de  $p$  et de  $S$  :

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp$$

Aussi, pour une transformation réversible,

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp \\ dH &= TdS + Vdp \end{aligned}$$

D'où :

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_S = V \text{ et } \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

La dernière équation est la **relation de Maxwell relative à l'enthalpie**.

## Fonction d'énergie libre de Helmholtz

On appelle énergie libre ou fonction de Helmholtz, la fonction d'état  $F$ , notée parfois  $A$ , définie par la relation :

$$F \equiv U - TS$$

Dans le cas d'un fluide homogène, la différentielle  $dF$  a pour expression :

$$dF = dU - d(TS) \text{ soit :} \\ dF = -SdT - pdV$$

Sa différentielle en fonction de  $T$  et  $V$  est donnée par :

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

D'où les trois équations suivantes relatives à  $F(T, V)$  :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p \text{ et } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

La dernière équation est la **relation de Maxwell relative à l'énergie libre**.

## Fonction d'enthalpie libre

On appelle fonction d'enthalpie libre  $G$ , ou fonction de Gibbs, la fonction d'état définie par la relation :

$$G \equiv H - TS$$

La variation de l'énergie utilisable  $G$  est fonction de deux des variables fondamentales  $T$ ,  $p$  et  $V$ . Les variables naturelles de l'énergie libre de Gibbs sont la pression et la température :  $G(p, T)$ . La différentielle de  $G$  sera alors :

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp$$

ou encore :

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = \underbrace{dU + pdV}_{\delta Q^{rev}} + Vdp - \underbrace{TdS}_{\delta Q^{rev}} - SdT$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

D'où les deux équations suivantes relatives à  $G(T,p)$  :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \text{ et } \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

Puisque la dérivée de la fonction  $G$  par rapport à la température suivie de la dérivée du résultat par rapport à la pression  $p$  est égale à la dérivée de la même fonction par rapport à  $p$  suivie de la dérivée du résultat par rapport à  $T$ , autrement dit, puisque l'ordre des dérivées peut être permuté,  $dG$  est une différentielle exacte :

$$\left[ \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \right]_T = - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \text{ et } \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \right]_p = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$- \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

On obtient la **relation de Maxwell relative à l'enthalpie libre**

$$- \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

## Relations de Helmholtz

Les relations de Helmholtz permettent d'exprimer  $U$  et  $H$  en fonction uniquement de  $F$  et  $G$  respectivement. En remplaçant, dans la définition de l'énergie libre  $F$ , l'entropie par sa valeur en fonction de  $F$ ,  $S = -(\partial F / \partial T)_V$ , on obtient :

$$U = F + T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

De même, on peut établir une relation analogue entre  $H$  et  $G$  en introduisant dans  $G = H - TS$ , l'expression  $S = -(\partial G / \partial T)_p$  :

$$H = G + T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

Ces équations sont surtout utilisées en géo-thermodynamique.

### Exemple 1

Une mole de gaz parfait se détend de façon isotherme à 27°C, dans le vide, jusqu'à ce que la pression tombe de 10 à 1 atm (autrement dit, il se détend d'un vase de 2,462 litres dans un vase vide de façon que le volume final soit 22,62 litres). Calculer la variation des fonctions thermodynamiques :  $\Delta U$ ;  $\Delta F$ ;  $\Delta H$ ;  $\Delta G$  et  $\Delta S$ ;

**Connaissances** : Puisque la détente se fait dans le vide, le processus est irréversible. Pour le calcul de la variation des fonctions d'état il nous faut imaginer un processus conduisant du même état initial au même état final, par une voie réversible : détendons réversiblement le gaz du volume 2,462 au volume 24,62 litres à température constante.

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température :  $(dU)_T = 0$ .

La variation de l'énergie libre est donnée par  $dF = -SdT - pdV$  et, à température constante,  $(dF)_p = -pdV$ .

La variation d'enthalpie  $dH = dU + d(pV) = dU + d(nRT)$ , donc, pour un gaz parfait à température et à pression constantes  $(dH)_p = 0$ .

La variation d'enthalpie libre  $dG = dH - d(TS) = dU + d(pV) - d(TS) = dF + d(nRT)$  et, à température constante  $(dG)_T = (dF)_T$ .

La variation d'entropie  $dS = \delta Q_{rev} / T$

### Solution symbolique :

Variation de l'énergie interne :  $(dU)_T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$

Variation de l'énergie libre :  $(dF)_p = -pdV \Rightarrow \Delta F = -\int_{V_1}^{V_2} nRT \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

Variation d'enthalpie :  $(dH)_p = 0 \Rightarrow \Delta H = 0$

Variation d'enthalpie libre :  $(dG)_T = (dF)_T \Rightarrow \Delta G = \Delta F = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

Variation de l'entropie :  $(dS)_T = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{1}{T} pdV \Rightarrow \Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1}$

### Solution numérique :

$$\Delta U = 0 ; \quad \Delta F = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -1373 \text{ cal} ; \quad \Delta H = 0 ; \quad \Delta G = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -1373 \text{ cal} ;$$

$$\Delta S = R \ln \frac{V_2}{V_1} = 4,58 \text{ cal K}^{-1}$$

### Fin de l'exemple 1

## Enthalpie libre d'un gaz parfait

Pour un gaz parfait, nous avons :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_p = V = \frac{nRT}{p}$$

En intégrant par rapport à  $p$  :

$$G = G^0 + nRT \ln \frac{P}{p_0}$$

Où  $G^0$  est fonction de  $T$  et de la nature du gaz, mais non de  $p$ . C'est l'enthalpie libre sous la pression de  $p_0 = 1$  bar (enthalpie libre standard).  $G$  étant une propriété extensive (proportionnelle à  $n$ ), il est préférable d'exprimer le potentiel de Gibbs par :

$$G = n \left( \mu^0 + nRT \ln \frac{P}{p_0} \right)$$

où  $G^0 = n\mu^0$  et  $\mu^0$  est le potentiel chimique standard (à  $p_0 = 1$  bar).

## Compilation des relations de Maxwell

Les relations de Maxwell sont des relations entre dérivées partielles. On les utilise en générale quand on a une dérivée partielle de quantités difficiles à mesurer et qu'on veut la transformer en une dérivée partielle directement mesurable.

$$\text{Énergie interne, } U : T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V ; p = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

$$\text{Enthalpie, } H : T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p ; V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$$

$$\text{Énergie libre, } F : S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V ; p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$\text{Enthalpie libre, } G : S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p ; V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad \text{et} \quad - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Les dernières relations sont des conséquences de la définition de variable d'état. Elles doivent être des différentielles exactes ce qui a comme conséquence l'égalité des dérivées croisées. Le nombre de dérivées croisées est donné par  $(N-1)!$  où  $N$  est le nombre de variables indépendantes (les variables indépendantes «ne se parlent pas»). Elles sont orthogonales. Par exemple, si le nombre de variables indépendantes est  $N = 2$ , le nombre de relations croisées sera  $(2-1)! = 1$ . Les relations de Maxwell associées à l'énergie interne montrent que la température peut être définie comme la variation de l'énergie interne avec l'entropie à  $V$ ,  $x$  et  $n$  constants. La pression est la variation de l'énergie interne avec le volume à  $S$ ,  $x$  et  $n$  constants.

## Résumé (système fermé)

Pour un système simple, fermé ( $dn = 0$ ) soumis aux seules forces de pression nous avons déjà obtenu les différentielles des fonctions  $U$ ,  $F$ ,  $H$  et  $G$  pour des transformations réversibles. Pour n'importe quel processus, réversible (égalité) ou irréversible, il faut se rappeler que, dans le cas d'un processus irréversible :

$$TdS > Q$$

Et que :

- 1) L'énergie interne  $U$  ( $dU \leq TdS - pdV$ ) est le potentiel thermodynamique des transformations isentropiques et isochores : Quand l'entropie  $S$  et le volume  $V$  d'un système fermé sont maintenus constants, l'équilibre est atteint quand l'énergie interne  $U$  atteint un minimum. C'est le principe de

l'énergie minimale et est conséquence du premier et du deuxième principe de la thermodynamique.

- 2) L'énergie libre de Helmholtz  $F$  ( $dF \leq -SdT - pdV$ ) est le potentiel thermodynamique des transformations monothermes et isochores : Quand la température  $T$  et le volume  $V$  sont maintenus constants, l'énergie libre de Helmholtz  $F$  diminue et atteint un minimum à l'équilibre.
- 3) L'enthalpie  $H$  ( $dH \leq TdS + Vdp$ ) est le potentiel thermodynamique des transformations isentropiques et monobares. Quand l'entropie  $S$  et la pression  $p$  sont maintenues constantes, l'enthalpie  $H$  diminue et atteint un minimum à l'équilibre.
- 4) L'enthalpie libre de Gibbs  $G$  ( $dG \leq -SdT + Vdp$ ) est le potentiel thermodynamique des transformations monothermes et monobares. Quand la température  $T$  et la pression  $p$  sont maintenues constantes, l'enthalpie libre de Gibbs  $G$  diminue et atteint un minimum à l'équilibre.

Beaucoup de problèmes géophysiques utilisent à priori les variables  $p$  et  $T$ , d'où le grand intérêt de la fonction  $G$ , notamment lorsque la pression et la température sont imposées comme par exemple pendant des changements de phase à l'équilibre, où la variation totale de  $G$  doit être nulle.

# Exercices et questions

D'après le livre : Travaux dirigés de thermodynamique. José-Philippe Pérez/Patrick Laffont : chapitre 8 : Les fonctions thermodynamiques.

Les fonctions thermodynamiques : les fonctions thermodynamiques sont les fonctions adaptées aux variables qu'on souhaite utiliser pour décrire le comportement d'un système

1. Fonction énergie interne : d'après le premier principe, pour une transformation quasi-statique (réversible) :  $dU = TdS - pdV$ . D'où les relations relatives à l'énergie interne

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

2. Fonction enthalpie : l'enthalpie d'un fluide homogène, définie par  $H = U + pV$ , a comme différentielle  $dH = dU + pdV + Vdp = TdS + Vdp$ . C'est la relation thermodynamique associée aux variables S et p. On en déduit les trois relations suivantes :

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p ; \quad V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$$

3. Fonction énergie libre : la fonction d'énergie libre, ou fonction de Helmholtz, est la fonction  $F = U - TS$  dont la différentielle est  $dF = -SdT - pdV$ . Les variables indépendantes sont T et V et on déduit les relations :

$$-S = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V ; \quad -p = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

4. Fonction enthalpie libre : la fonction d'enthalpie libre, ou fonction de Gibbs, est la fonction  $G = H - TS$  dont la différentielle est  $dH = -SdT + Vdp$  . Les variables indépendantes sont T et p et on déduit les relations :

$$-S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p ; \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad \text{et} \quad - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Coefficients calorimétriques :

1. Pour un fluide, on peut écrire en utilisant le couple de variables (T,V) :

$$\delta Q = TdS = C_v dT + l dV \quad \text{où} \quad C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad l = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

2. De même, en utilisant le couple de variables (T,p), on a

$$\delta Q = TdS = C_p dT + k dp \quad \text{où} \quad C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad \text{et} \quad k = T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Les coefficients  $C_v$  et  $C_p$  sont les capacités thermiques à volume constant et à pression constante. On introduit souvent les capacités thermiques massiques :

$$c_v = C_v/m \quad \text{et} \quad c_p = C_p/m$$

où les capacités thermiques molaires :  $c_v = C_v/n$  et  $c_p = C_p/n$ .

On en déduit les expressions des différentielles de l'énergie interne et de l'enthalpie :

$$dU = \delta Q - pdV = C_v dT + (l - p) dV$$

$$dU = C_v dT + \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

et

$$dH = C_p dT + (k + V) dp$$

$$dH = C_p dT + \left[ -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V \right] dp$$

Par conséquent :

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

et :

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \quad \text{et} \quad \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + V$$

$$l = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad \text{et} \quad k = T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Les coefficients  $l$  et  $k$  sont homogènes respectivement à une pression et à un volume.

### Exercice 1

Une mole de dihydrogène se détend, de façon isotherme, à la température de 290 K, de la pression initiale  $p_i = 12$  bars à la pression finale  $p_f = 1$  bar.

1. En supposant que le gaz se comporte comme un gaz parfait, calculer, pour cette transformation, les variations des fonctions thermodynamiques molaires suivantes : énergie interne, enthalpie, énergie libre et enthalpie libre.
2. Même question pour un gaz réel d'équation molaire  $p(V_m - b) = RT$ , dans laquelle  $b = 26,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ .

### Exercice 2

Entre 300 et 1300 K, la capacité thermique molaire de l'ammoniac a pour expression, en fonction de la température  $T$  :  $c_p = a + bT + cT^2$ , où  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont des constantes qui valent :

$$a = 25,44 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \quad b = 36,83 \times 10^{-3} \text{ JK}^{-2} \text{ mol}^{-1} \quad \text{et} \quad c = -6,3 \times 10^{-6} \text{ JK}^{-3} \text{ mol}^{-1}.$$

1. Calculer  $c_p$  aux limites de la plage de température considérée.
2. Trouver la chaleur à apporter pour augmenter, de manière isobare, la température d'une mole d'ammoniac de  $T_i = 300$  K à  $T_f = 1300$  K. En déduire la valeur moyenne de  $c_p$  sur la plage de température considérée.

### Exercice 3

Une masse  $m = 30$  g d'air, gaz diatomique de masse molaire  $29 \text{ g mol}^{-1}$ , évolue d'une température initiale  $T_i = 290$  K à une température  $T_f = 360$  K, en suivant une transformation d'équation  $pV^\delta = \text{cste}$ ,  $\delta$  étant le facteur polytropique.

1. Établir l'expression du travail reçu par la masse  $m$ .
2. La chaleur reçue a pour expression  $Q = mc_\delta \Delta T$ ,  $c_\delta$  étant la capacité thermique massique de l'air. Établir la relation entre  $c_\delta$  et les capacités thermiques massiques à volume et à pression constantes. Tracer la courbe donnant  $c_\delta$  en fonction de  $\delta$  en précisant à quelles transformations correspondent les valeurs limites  $\delta = 0$ ,  $\delta = \gamma$  et  $\delta = \infty$ .
3. La transformation s'effectue au contact d'un thermostat à la température  $T_0 = 293$  K. Effectuer un bilan d'entropie pour  $\delta = 1,3$ .

### Exercice 4

Une mole de gaz, d'équation d'état  $p(V - nb) = nRT$  est contenue dans un cylindre fermé par un piston de masse négligeable et de section  $s = 100 \text{ cm}^2$ . Dans l'état initial, une masse  $m = 204$  kg est posée sur le piston et le gaz est à la température  $T_1 = T_a = 273$  K.

L'atmosphère constitue un thermostat à la pression  $p_a = 1$  bar et à la température  $T_a$ . À son contact on réalise le cycle de transformation suivant :

- détente adiabatique irréversible de l'état ( $T_1 = T_a$ ,  $p_1 = 3p_a$ ) à l'état ( $T_2 = (11/15)T_a$ ,  $p_2 = p_a$ ), par suppression brusque de la surcharge.
- Évolution isobare jusqu'à la température  $T_a$  pendant laquelle le gaz reçoit la chaleur  $Q = 1513$  J.
- Retour à l'état initial de façon isotherme, en surchargeant très lentement le piston. Au cours de cette transformation, le gaz fournit la chaleur  $Q = 2493$  J.

1. Donner l'expression de la chaleur élémentaire  $\delta Q$  en fonction des variables  $T$  et  $p$ . En déduire que  $c_p$  est une constante qui vaut  $5R/2$ .
2. Effectuer le bilan entropique de chaque transformation.
3. En déduire le bilan entropique du cycle. Est-il possible de décrire le cycle en sens inverse?

### Exercice 5

Une mole de dioxygène, gaz parfait diatomique, évolue de l'état 1 ( $p_1 = 1$  bar,  $T_1 = 272$  K) à l'état 2 ( $p_2 = 2$  bar,  $T_2 = 303$  K). Calculer les variations des fonctions énergie libre et enthalpie libre de ce gaz en fonction de l'entropie initiale du dioxygène  $S_1$ . Application numérique :  $S_1 = 83,6$  J K<sup>-1</sup>.