

# Questions de thermodynamique

1. Quelle est la relation logique entre une transformation quasi statique et la différentielle totale d'une fonction d'état (typiquement  $U$ ) ? Est-ce une relation d'équivalence ou juste une implication ?

Autrement dit, si on a une transformation, est ce que la possibilité d'écrire la différentielle de la fonction d'état  $U(V, n, S)$  signifie que la transformation est quasi statique ?

## Encadré 1.6 : Transformation quasistatique

Une transformation est dite *quasistatique* quand elle se déroule suffisamment lentement pour que le système puisse être décrit par une succession continue d'états d'équilibre (internes).

Au cours d'une transformation quasistatique, toutes les variables d'états  $X_1, X_2, \dots$  du système sont définies et varient de manière continue. On peut alors exprimer la différentielle de toute fonction d'état  $\Phi(\{X_n\})$  sous la forme

$$d\Phi = \sum_n \left. \frac{\partial \Phi}{\partial X_n} \right|_{X_{m \neq n}} dX_n = \sum_n Y_n dX_n, \quad \text{avec} \quad Y_n = \frac{\partial \Phi}{\partial X_n},$$

ainsi que la variation

$$\Delta\Phi = \Phi_f - \Phi_i = \int_i^f d\Phi.$$

Le fait que  $\Delta\Phi$  ne dépend pas du chemin suivi est assuré par le fait que  $d\Phi$  est la différentielle d'une fonction d'état. En mathématiques, on montre que l'expression de  $d\Phi$  ci-dessus est une différentielle si et seulement si sont vérifiées l'ensemble des relations

$$\frac{\partial Y_n}{\partial X_m} = \frac{\partial Y_m}{\partial X_n}$$

(égalité des « dérivées croisées », théorème de Schwarz). L'application de ces relations à une fonction d'état  $\Phi$  constitue en thermodynamique les relations de Maxwell, nous y reviendrons dans le chapitre 4.

2. Il est écrit que les variables primitives caractérisent l'état d'équilibre macroscopique d'un système thermodynamique (page 8). Or, les variables primitives ont la particularité d'être définies hors de l'équilibre (page 9), elles caractérisent donc un état quelconque d'un système (même hors de l'équilibre) ?
3. L'existence des variables primitives est postulée dans le formalisme de la thermodynamique classique (page 8). Ainsi, les variables d'états découlent de ce postulat car elles sont définies comme les grandeurs conjuguées de ces variables primitives (page 13). Or, elles ne sont définies qu'à l'équilibre tandis que les variables primitives sont définies à l'équilibre mais aussi hors équilibre. Doit-on comprendre que l'entropie est définie, par axiome, uniquement à l'équilibre ?

4. Quelle est la preuve qui relie la définition d'un état d'équilibre thermodynamique interne avec l'uniformité et la constance des variables intensives ?

On donne la définition de l'équilibre interne : « En équilibre thermodynamique, il n'y a pas de flux macroscopiques nets de matière ni d'énergie au sein d'un système. » Comment, à partir de la supposition de l'absence de flux, prouver que  $T, P$  sont uniformes et constantes ?

$$\emptyset \text{ flux} \Rightarrow \begin{array}{l} T \text{ uniforme et constante en temps} \\ P \text{ constante en temps} \end{array}$$

5. Est-ce que les postulats de la thermodynamique au complet sont les suivants :

Postulat 1 : Un état d'équilibre est un état pour lequel il n'y a pas de flux macroscopiques nets de matière ni d'énergie au sein d'un système

Postulat 2 : il existe des variables primitives caractérisant complètement les états d'équilibre.

Postulat 3 (fondamental) : Pour tout système thermodynamique, il existe une fonction continue et différentiable des variables d'états primitives, appelée entropie, notée  $S$ , qui vérifie les 3 propriétés suivantes :

- La connaissance de l'entropie d'un système en fonction de l'ensemble des variables primitives détermine les propriétés macroscopiques du système à l'équilibre

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

- L'état d'équilibre d'un système isolé est atteint lorsque son entropie est maximale
  - L'entropie est une fonction positive ou nulle, croissante de l'énergie et additive pour les systèmes à faibles couplage
6. Je ne comprends pas la remarque faire à la page 25 sur l'impossibilité pour les variables intensives d'être des variables internes.

Ces considérations amènent une *remarque importante*. La variable interne  $y$  figurait parmi les variables d'état primitives lorsqu'une contrainte supplémentaire imposait sa valeur. Toute variable interne doit par conséquent partager les *propriétés caractéristiques des variables d'état primitives*. C'est pourquoi les grandeurs conjuguées définies ci-dessus (température, pression, potentiel chimique,...) ne sont *jamais* des variables internes.

7. Je n'arrive pas à généraliser la démonstration faite à la section B du chapitre 2 sur l'établissement de l'équilibre final pour  $k$  systèmes en contact simultané

J'ai pris pour exemple trois systèmes que l'on met en contact et qui peuvent échanger du volume et de l'énergie. On tombe, si on suit la démonstration faite dans le manuel, sur cette expression :

$$dS = \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right) dU_2 + \left(-\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_3}\right) dU_3 + \left(-\frac{p_1}{T_1} + \frac{p_2}{T_2}\right) dV_2 + \left(-\frac{p_1}{T_1} + \frac{p_3}{T_3}\right) dV_3 = 0$$

Je ne peux rien conclure sur cette expression sur les températures et les pressions.