

# Potentiels Thermodynamiques

Préparation à l'agrégation interne de physique

## I Posséder les bases

1	Notion de potentiel thermodynamique	2
2	Un potentiel thermodynamique pour les systèmes isolés	2
3	Exemples d'applications	2
	Exercices	3

## II Acquérir l'essentiel

1	Potentiels thermodynamiques usuels	5
2	Lien avec F et G	6
3	Exemples d'application	6
4	Travail maximal récupérable	9
	Exercices	11

## III Approfondir

1	L'atmosphère isotherme	13
2	Relation de Clapeyron	14
3	Potentiels de Nernst	14

---

# Posséder les bases

---

<b>1</b>	<b>Notion de potentiel thermodynamique</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Un potentiel thermodynamique pour les systèmes isolés</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Exemples d'applications</b>	<b>2</b>
3.1	Détente contre un ressort . . . . .	2
3.2	Seul dans l'espace . . . . .	3
	<b>Exercices</b>	<b>3</b>

★      ★      ★

## 1 Notion de potentiel thermodynamique

Par analogie avec l'énergie potentielle de la mécanique, on s'intéresse à l'existence de fonctions qui auraient la propriété d'être minimales à l'équilibre.

De telles fonctions, lorsqu'elles existent sont appelées *potentiels thermodynamiques*.

## 2 Un potentiel thermodynamique pour les systèmes isolés

Le second principe indique que l'état dans lequel se trouve un système isolé à l'équilibre est celui qui rend son entropie maximale, donc

*$-S$  est un potentiel thermodynamique pour les systèmes isolés*

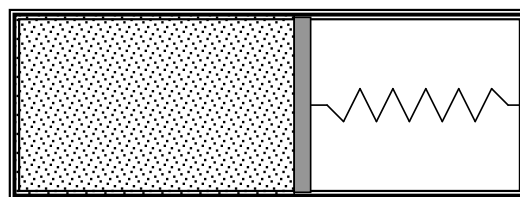
Ainsi, quel que soit l'état  $\zeta$  que l'on considère,

$$S_{\zeta} - S_{eq} \leq 0$$

## 3 Exemples d'applications

### 3.1 Détente contre un ressort

Le compartiment de gauche contient un gaz parfait ; le compartiment de droite contient un ressort baignant dans le vide ; l'ensemble est calorifugé.



Initialement, le ressort est détendu, des butées retiennent le piston, les  $n$  moles de gaz sont à la température  $T_0$  et occupent un volume  $V_0$ .

Le système {gaz ; piston ; ressort} étant isolé, exprimons  $S^{tot}$  :

$S^{tot} = S^{gp}$  car le piston et le ressort évoluent de façon isentropique (quasi-stat. et adia : ce sont les hypothèses de la mécanique).

$$S^{tot} = C_v \ln(U.V^{\gamma-1})$$

Or,  $U = U_0 - \frac{1}{2}kx^2$  avec  $U_0 = C_v T_0$  l'énergie initiale du gaz et  $x$  le déplacement du piston depuis la position initiale (ceci exprime la conservation de l'énergie de ce système isolé.).

En remarquant que  $V = V_0 + sx$  où  $s$  est l'aire de la section du cylindre, il vient<sup>1</sup> :

$$S^{tot} = C_v \left[ \ln \left( U_0 - \frac{1}{2}kx^2 \right) + (\gamma - 1) \ln (V_0 + sx) \right]$$

La détermination de l'état d'équilibre final revient alors, *simplement*, à la détermination du maximum de cette fonction. Celle-ci est définie sur  $[-L_0; \ell_0]$  où  $L_0 = \frac{V_0}{s}$  et  $\ell_0$  est la longueur à vide du ressort.

$$\text{La position d'équilibre est alors : } x_{eq} = \min \left\{ \ell_0 \quad ; \quad \frac{L_0}{\gamma + 1} \left[ \sqrt{1 + \frac{2(\gamma^2 - 1)U_0}{kL_0^2}} - 1 \right] \right\}$$

À mon avis, résoudre ce problème avec la notion de potentiel thermodynamique est élégant et rapide. Essayez avec les méthodes classiques...

### 3.2 Seul dans l'espace

Je considère un système quelconque, isolé et dont le volume n'est pas contraint (un truc perdu au beau milieu de l'espace...).

Ici, je vais exploiter la condition d'extremum de  $S$  sous forme différentielle : si  $S$  est maximale en l'état d'équilibre, tout écart à cet état laisse  $S$  invariante à l'ordre 1 (i.e.  $dS = 0$ ). Or, ici :

$$dS = \frac{dU + p \cdot dV}{T} \text{ et } U \text{ est constante (système isolé), donc :}$$

$$dS = \frac{p}{T} \cdot dV$$

Alors,  $dS = 0$  implique que  $p = 0$ . L'état d'équilibre est un état de pression nulle ; on pouvait s'y attendre, cela est imposé par l'équilibre mécanique.

Pour un gaz parfait, cela correspondra à un volume infini...

---

## EXERCICES

---

### ex 1. Gaz vs ressort

On reprend le dispositif du paragraphe 3.1, page 2, mais le cylindre est disposé verticalement ; on notera  $m$  la masse du piston. Déterminer l'état final dans la situation

1. dans laquelle le ressort est en-dessous et le gaz au-dessus,
2. dans laquelle le ressort est au-dessus et le gaz en-dessous.

---

1.  $(\gamma - 1)C_v = nR$

## ex 2. Van der Waals dans l'espace

Soit un gaz de Van der Waals seul dans l'espace. On donne son équation d'état ainsi que l'expression de son énergie interne :

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right) \cdot (V - nb) = nRT$$

$$U = nRT - \frac{an^2}{V}$$

1. Exprimer son volume et sa température à l'équilibre, en fonction de la valeur  $U_0$  de son énergie interne.
2. Discuter.

---

# Acquérir l'essentiel

---

<b>1 Potentiels thermodynamiques usuels</b>	<b>5</b>
1.1 $F^*$ : Systèmes évoluant au contact d'un thermostat . . . . .	5
1.2 $G^*$ : Systèmes évoluant au contact d'un thermostat et d'un pressostat . . . . .	5
<b>2 Lien avec F et G</b>	<b>6</b>
<b>3 Exemples d'application</b>	<b>6</b>
3.1 Système au contact d'un thermostat . . . . .	6
3.2 Système au contact d'un thermostat et d'un pressostat . . . . .	7
3.3 Équilibre diphasé d'un corps pur . . . . .	8
<b>4 Travail maximal récupérable</b>	<b>9</b>
4.1 Démonstration . . . . .	9
4.2 Application aux systèmes électrochimiques . . . . .	9
<b>Exercices</b>	<b>11</b>

★      ★      ★

## 1 Potentiels thermodynamiques usuels

### 1.1 $F^*$ : Systèmes évoluant au contact d'un thermostat

L'idée : remarquer que la réunion {système ; thermostat} est un système isolé. Dans la suite j'appellerai réservoir de température ce thermostat (abréviation « res »).  $T_e$  désigne la température du réservoir.

Or,  $S^{tot} = S + S^{res}$ . Ainsi,

$$\begin{aligned}
 S_{\zeta}^{tot} - S_{eq}^{tot} &= S_{\zeta} - S_{eq} + \frac{U_{\zeta}^{res} - U_{eq}^{res}}{T_e} \\
 &= S_{\zeta} - S_{eq} - \frac{U_{\zeta} - U_{eq}}{T_e} \quad \text{car } U + U^{res} = c^{te}
 \end{aligned}$$

Donc,

$$S_{\zeta}^{tot} - S_{eq}^{tot} \leq 0 \iff \boxed{F_{\zeta}^* - F_{eq}^* \geq 0}$$

Avec

$$\boxed{F^* = U - T_e \cdot S}$$

La fonction  $F^*$  est définie pour tout état du système et est minimale à l'équilibre. Il s'agit donc d'un potentiel thermodynamique.

### 1.2 $G^*$ : Systèmes évoluant au contact d'un thermostat et d'un pressostat

Typiquement, systèmes évoluant au contact d'une atmosphère : vous, moi, le bécher dans lequel se déroule votre réaction chimique préférée, etc.

L'idée : remarquer que la réunion {système ; thermostat ; pressostat} est un système isolé. Dans la suite j'appellerai réservoir (abréviation « res ») de température et de pression l'ensemble thermostat+pressostat.  $T_e$  et  $p_e$  désignent la température et la pression du réservoir.

Or,  $S^{tot} = S + S^{res}$ . Ainsi,

$$\begin{aligned} S_{\zeta}^{tot} - S_{eq}^{tot} &= S_{\zeta} - S_{eq} + \frac{(U^{res} + p_e \cdot V^{res})_{\zeta} - (U^{res} + p_e \cdot V^{res})_{eq}}{T_e} \\ &= S_{\zeta} - S_{eq} - \frac{U_{\zeta} + p_e V_{\zeta} - U_{eq} - p_e V_{eq}}{T_e} \quad \text{car } U + U^{res} = c^{te} \text{ et } V + V^{res} = c^{te} \end{aligned}$$

Donc,

$$S_{\zeta}^{tot} - S_{eq}^{tot} \leq 0 \iff \boxed{G_{\zeta}^* - G_{eq}^* \geq 0}$$

Avec

$$\boxed{G^* = U + p_e \cdot V - T_e \cdot S}$$

La fonction  $G^*$  est définie pour tout état du système et est minimale à l'équilibre. Il s'agit donc d'un potentiel thermodynamique.

## 2 Lien avec F et G

$$F^* = U - T_e \cdot S \quad \text{alors que} \quad F = U - T \cdot S$$

On peut montrer que

« Chercher, parmi tous les états du système,  
celui qui rend  $F^*$  minimale »

est équivalent à

« Chercher, parmi tous les états de température  $T_e$ ,  
celui qui rend  $F$  minimale »

C'est un problème de minimum contraint ; voir à ce sujet la notion de multiplicateurs de Lagrange... Un résultat similaire vaut pour  $G$ .

Une autre façon de formuler ceci serait de dire :

*L'état qui rend  $F^*$  minimale a pour température  $T_e$   
L'état qui rend  $G^*$  minimale a pour température  $T_e$  et pour pression  $p_e$*

## 3 Exemples d'application

### 3.1 Système au contact d'un thermostat

Soit un système au contact d'un thermostat de température  $T_e$ . À l'équilibre,  $F^* = U - T_e \cdot S$  doit être minimale.

Or,

$$\begin{aligned}
F_{\zeta}^* - F_{eq}^* &= U_{\zeta} - U_{eq} - T_e \cdot (S_{\zeta} - S_{eq}) \\
&= dU - T_e \cdot dS + \text{termes d'ordre 2} \\
&= T \cdot dS - p \cdot dV - T_e \cdot dS + \text{termes d'ordre 2} \\
&= (T - T_e) \cdot dS - p \cdot dV + \text{termes d'ordre 2}
\end{aligned}$$

Si aucune autre contrainte ne lie  $S$  à  $V$ ,  $F^*$  minimale à l'équilibre nécessitera que sa variation soit nulle à l'ordre 1 i.e.  $\forall dS, (T - T_e) \cdot dS = 0$  c'est-à-dire

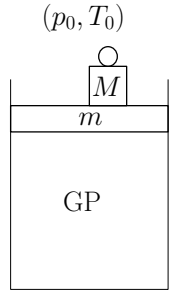
$$T = T_e$$

Vous me direz que le résultat est « évident » ; certes, mais il s'agit d'une évidence expérimentale ! La théorie que nous exposons prédit *même* les évidences expérimentales. Une belle réussite pour un principe (le second) dont la formulation est pour le moins abstraite.

### 3.2 Système au contact d'un thermostat et d'un pressostat

On considère un cylindre fermé par un piston de masse  $m$  et contenant un gaz parfait. Le tout est au contact thermique (parois diathermes) et mécanique (piston libre) avec l'atmosphère de température  $T_0$  et de pression  $p_0$ .

Sur le schéma, apparaît une masse  $M$ . Le cas où elle est absente s'obtient en prenant  $M = 0$  dans ce qui suit...



Le potentiel ici est  $G^* = U + p_0 \cdot V - T_0 \cdot S$ .

Or  $U = C_V \cdot T + (M + m)gz$  et  $S = C_v \ln(T \cdot V^{\gamma-1})$  (piston isentropique)

Choisissons nos variables :  $T$  et  $V$  (essayez-en d'autres<sup>2</sup>). Exprimons alors  $G^*$  :

Pour cela, il nous suffit d'introduire la section  $s$  du cylindre, on exprime  $z$  par  $z = \frac{V}{s}$ . Alors :

$$G^* = C_V \cdot T + \frac{(M + m)g}{s} \cdot V + p_0 \cdot V - T_0 \cdot C_V \ln(T \cdot V^{\gamma-1})$$

L'expression se factorise en<sup>3</sup> :

$$G^* = C_V \cdot (T - T_0 \ln T) + \left( \frac{(M + m)g}{s} + p_0 \right) \cdot V - nRT_0 \ln V$$

$G^*$  extrémale nécessite  $\frac{\partial G^*}{\partial T} = 0$  et  $\frac{\partial G^*}{\partial V} = 0$ , c'est-à-dire :

$$\begin{cases} 1 - \frac{T_0}{T} = 0 \\ \left( \frac{(M + m)g}{s} + p_0 \right) - \frac{nRT_0}{V} = 0 \end{cases}$$

2. Attention toutefois, elles doivent être indépendantes les unes des autres.

3. Notez que  $(\gamma - 1)C_V = nR$

Donc,  $\boxed{T = T_0}$ ,  $\boxed{V = \frac{nRT_0}{p_0 + \frac{(M+m)g}{s}}}$ . L'équation d'état nous donne alors  $\boxed{p = p_0 + \frac{(M+m)g}{s}}$ .

Un traitement « classique » du problème donne bien entendu le même résultat.

On peut aller plus loin en affirmant que cet extremum est un minimum. Cela nécessite (notamment)  $\frac{\partial^2 G^*}{\partial T^2} > 0$ , c'est-à-dire :

$$C_V \cdot \frac{T_0}{T^2} > 0$$

Dont on déduit :  $\boxed{C_V > 0}$ . La positivité des capacités thermiques est une exigence du second principe...

### 3.3 Équilibre diphasé d'un corps pur

Soit un corps pur en contact avec un réservoir de température et de pression. Considérons que le corps puisse exister sous deux phases (pour fixer les idées, je supposerai dans la suite qu'il s'agit soit d'une phase liquide soit d'une phase vapeur ; bien entendu, les résultats obtenus se transposent immédiatement à d'autres phases).

L'équilibre d'un système comme celui-ci est tel que  $G^*$  soit minimale c'est-à-dire tel que relativement à toute modification d'un paramètre,  $dG^*$  soit nulle. Or,

$$\begin{aligned} dG^* &= dU + p_e \cdot dV - T_e \cdot dS \\ &= (T \cdot dS - p \cdot dV + \mu_{liq} \cdot dn_{liq} + \mu_{vap} \cdot dn_{vap}) + p_e \cdot dV - T_e \cdot dS \\ &= (T - T_e) \cdot dS - (p - p_e) \cdot dV + (\mu_{liq} - \mu_{vap}) \cdot dn_{liq} \end{aligned}$$

$$\text{Ainsi, } dG^* = 0 \implies \begin{cases} T = T_e \\ p = p_e \\ \mu_{liq} = \mu_{vap} \end{cases}$$

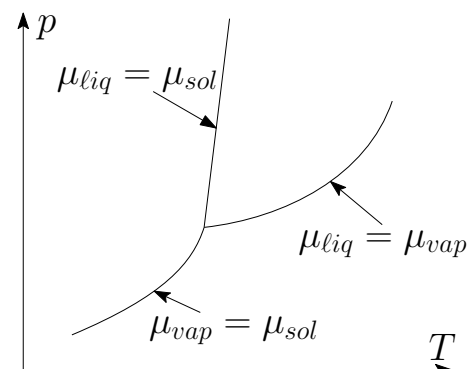
Si de plus, on se souvient (voir relation de Gibbs-Duhem - 1<sup>er</sup> cours) que le potentiel chimique d'un corps pur ne dépend que de la température et de la pression, on obtient la condition d'équilibre diphasé suivante :

$$\mu_{liq}(T, p) = \mu_{vap}(T, p)$$

L'ensemble des points du plan  $(T, p)$  tels que l'équilibre liquide/vapeur soit possible est l'ensemble des solutions de l'équation  $\mu_{liq}(T, p) = \mu_{vap}(T, p)$ . Il s'agit d'une courbe (définie ici implicitement).

On a ici une démonstration du caractère monovariant de l'équilibre diphasé du corps pur :

si je choisis  $T$ , je n'ai plus le choix de  $p$ ...

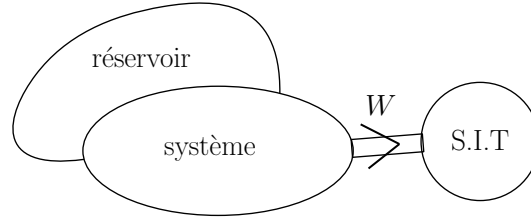




## 4 Travail maximal récupérable

### 4.1 Démonstration

On considère ici un système au contact d'un réservoir lors d'une évolution au cours de laquelle il interagit avec un autre élément extérieur, à savoir une source idéale de travail (S.I.T sur le schéma).



Alors,  $\Delta U + \Delta U^{res} + \Delta U^{SIT} = 0$  ;  $\Delta S^{tot} = \Delta S + \Delta S^{res} + \Delta S^{SIT}$  d'une part, et  $\Delta U^{SIT} = W$  ;  $\Delta S^{SIT} = 0$  d'autre part. Ainsi,

- Si le réservoir est un thermostat,  $\Delta S^{res} = \frac{\Delta U^{res}}{T_e}$  et, en écrivant que  $\Delta S^{tot} \geq 0$ , on montre en suivant une démarche similaire au paragraphe 1 page 5 :

$$\boxed{W \leq -\Delta F} \quad (\Delta F = \Delta F^* \text{ pour une évolution entre deux états d'équilibre.})$$

Ainsi, le travail maximal<sup>4</sup> qu'on peut récupérer d'un tel système est égal à l'opposé de la variation de la fonction d'état  $F$  (appelée « énergie libre de Helmholtz » ou « énergie libre » pour cette raison).

- Si le réservoir est un thermostat+pressostat,  $\Delta S^{res} = \frac{\Delta U^{res} + p_e \cdot \Delta V^{res}}{T_e}$  et, en écrivant que  $\Delta S^{tot} \geq 0$ , on montre en suivant une démarche similaire au paragraphe 1 page 5 :

$$\boxed{W \leq -\Delta G} \quad (\Delta G = \Delta G^* \text{ pour une évolution entre deux états d'équilibre.})$$

Ainsi, le travail maximal qu'on peut récupérer d'un tel système est égal à l'opposé de la variation de la fonction d'état  $G$  (appelée « énergie libre de Gibbs » ou « enthalpie libre » pour cette raison).

### 4.2 Application aux systèmes électrochimiques

On considère ici le cas d'un système électrochimique (typiquement, une pile ou un électrolyseur). Il s'agit d'un système qui usuellement évolue au contact de l'atmosphère et échange un travail électrique avec l'extérieur (modélisé par une S.I.T).

On a alors  $W \leq -\Delta G$ , ou encore<sup>5</sup>  $\delta W \leq -dG$ , avec<sup>6</sup>

$$\delta W = u \cdot i \cdot dt \quad \text{et} \quad dG = \Delta_r G d\xi$$

4. De même, pour provoquer l'évolution du système d'un état d'énergie libre  $F$  à un état d'énergie libre  $F + \Delta F$ , le travail  $-W$  à fournir vérifie  $-W \geq \Delta F$ . Alors  $\Delta F$  est le travail minimal à fournir...

5. Attention, il y a une hypothèse d'ARQS dans ce dernier cas...

6. Si on choisit une convention générateur (pas forcément très heureux pour un électrolyseur ; dans ce cas, on écrira  $\delta W = -u \cdot i \cdot dt$  et la convention sera récepteur.)

Dans toute la suite,  $i$  désigne l'intensité entrant à l'anode (ainsi,  $i \geq 0$ ) et je noterai  $E_1$  et  $E_2$  les potentiels de Nernst des deux couples intervenant,  $E_1$  étant systématiquement le potentiel le plus élevé (ainsi,  $E_1 - E_2 \geq 0$ ). Enfin,  $\xi$  est l'avancement de la réaction qui se déroule effectivement (ainsi,  $d\xi \geq 0$ ).

Alors, on a  $idt = n\mathcal{F}d\xi$  et

$$\boxed{n\mathcal{F}u \leq -\Delta_r G} \quad (\star)$$

### 4.2.1 Pile

Une pile est un système *générateur* dans lequel se déroule une réaction *spontanée*<sup>7</sup>.

Alors,  $\Delta_r G = -n\mathcal{F}(E_1 - E_2)$  et  $(\star)$  devient :

$$\boxed{u \leq E_1 - E_2}$$

La tension maximale aux bornes d'une pile est inférieure à la différence des potentiels de Nernst. Je vous laisse voir votre cours de chimie pour plus d'info, notamment comment cette inégalité se retrouve dans les courbes intensité-potentiel.

L'inégalité que nous manipulons depuis le début de ce paragraphe est issue du second principe. Elle devient égalité pour un processus réversible. Or, la réversibilité est obtenue à la limite d'une évolution infiniment lente, dans laquelle le système serait quasiment en équilibre avec l'extérieur. On comprend que cette limite est aussi celle d'une intensité tendant vers 0. Mais alors,

$$\lim_{i \rightarrow 0} u = E_1 - E_2$$

donc,

$$e = E_1 - E_2$$

où  $e$  est la *force électromotrice* (par définition  $\lim_{i \rightarrow 0} u = e$ ).

On verra dans la partie Approfondir, page 13, comment cette relation conduit à l'expression des potentiels de Nernst.

### 4.2.2 Électrolyseur

Un électrolyseur est un système *récepteur* dans lequel se déroule une réaction *non-spontanée*<sup>8</sup>.

Alors,  $\Delta_r G = n\mathcal{F}(E_1 - E_2)$  et  $(\star)$  devient<sup>9</sup> :

$$\boxed{u \geq E_1 - E_2}$$

L'électrolyse n'est possible que si la tension à laquelle est soumise la cellule d'électrolyse est suffisante. Je vous laisse voir votre cours de chimie pour plus d'info, notamment comment cette inégalité se retrouve dans les courbes intensité-potentiel.

7. De la même manière que pour les machines thermiques, on ne peut extraire de l'énergie d'un système que s'il s'y déroule une évolution spontanée (écoulement de chaleur du chaud vers le froid pour un moteur thermique).

8. De la même manière que pour les machines thermiques, on ne peut réaliser une évolution non-spontanée d'un système (écoulement de chaleur du froid vers le chaud) qu'en lui apportant de l'énergie.

9. Attention, la convention a changé, et  $-n\mathcal{F}u \leq -\Delta_r G$

---

EXERCICES

---

**ex 1. Extrait Agrégation interne 2015**

Thermodynamique de la transition liquide-vapeur

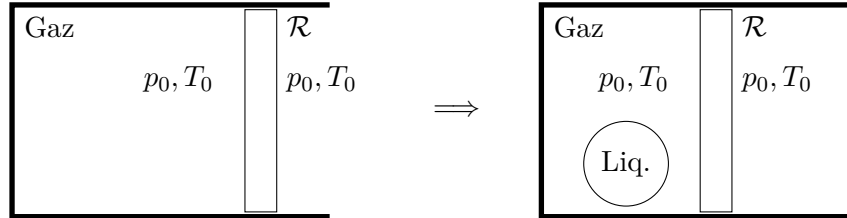
On considère un système ( $\Sigma$  fermé, caractérisé par une entropie  $S$ , un volume  $V$ , une énergie interne  $U$ ).  $\Sigma$  est en contact avec un réservoir  $\mathcal{R}$  avec lequel il peut échanger du volume et de la chaleur.  $\mathcal{R}$  est supposé très grand, de sorte que sa température  $T_0$  et sa pression  $p_0$  sont constantes.

1.  $\Sigma$  subit une transformation pendant laquelle  $V$  varie de  $\Delta V$ ,  $S$  de  $\Delta S$  et  $U$  de  $\Delta U$ . On définit le potentiel thermodynamique  $\Phi$  par :

$$\Phi = U - T_0 S + p_0 V,$$

Montrer que pour une transformation spontanée :  $\Delta\Phi = \Delta U - T_0\Delta S + p_0\Delta V \leq 0$ . On pourra raisonner par exemple sur l'ensemble isolé  $\{\Sigma \cup \mathcal{R}\}$ .

2. On considère la transformation de  $\Sigma$  schématisée sur la figure ci-dessous. Dans son état initial, le système  $\Sigma$  est homogène, composé de  $N_{tot}$  moles d'un corps pur en phase gaz à la pression  $p_0$  et à la température  $T_0$ . Dans son état final,  $\Sigma$  est composé de  $N_{tot} - N$  moles de gaz (toujours à  $p_0$  et à  $T_0$ ) et d'une goutte de  $N$  moles de liquide de volume  $V_1$ , à la température  $T_0$ , et la pression  $p_1$ . On note  $V_0$  le volume de gaz occupé initialement par les  $N$  moles ayant subi la transformation.



Montrer que  $\Delta\Phi = G_L(T_0, p_1, N) - G_G(T_0, p_0, N) + (p_0 - p_1)V_1$ , où  $G_L$  et  $G_G$  désignent les enthalpies libres des phases liquide et gaz.

À l'expression ci-dessus, on admettra qu'il faut ajouter une contribution due à la création d'interface, de sorte que :

$$\Delta\Phi = G_L(T_0, p_1, N) - G_G(T_0, p_0, N) + (p_0 - p_1)V_1 + \gamma A$$

Dans la suite de cette partie (à l'exception de la question 12.), on suppose que le liquide est incompressible de volume molaire  $V_L$  et que le gaz est parfait. On note  $p_V$  la pression d'équilibre liquide-vapeur à la température  $T_0$ . Enfin, on fait l'hypothèse que toutes les pressions sont proches de  $p_V$ .

3. Montrer que le potentiel chimique  $\mu_L(T_0, p_1)$  est donné par :

$$\mu_L(T_0, p_1) = \mu_L(T_0, p_V) + V_L(p_1 - p_V)$$

Montrer que le potentiel chimique  $\mu_G(T_0, p_0)$  est donné par :

$$\mu_G(T_0, p_0) = \mu_G(T_0, p_V) + RT_0 \ln(p_0/p_V)$$

4. En déduire que :

$$\Delta\Phi = \frac{4\pi}{3}r^3 \left[ (p_0 - p_V) - \frac{RT_0}{V_L} \ln(p_0/p_V) \right] + 4\pi r^2 \gamma$$

où  $r$  est le rayon de la goutte de liquide.

5. À quelle condition peut-on négliger  $(p_0 - p_V)$  devant  $\frac{RT_0}{V_L} \ln(p_0/p_V)$ ? On supposera cette condition réalisée dans la suite.

6. Représenter  $\Delta\Phi$  en fonction de  $r$  dans les deux cas suivants :  $p_0 > p_V$  et  $p_0 < p_V$ . En déduire dans chaque cas quelle est la phase (liquide ou gaz) la plus stable. Ce résultat était-il prévisible?

Dans la suite de cette partie sur la condensation, on s'intéresse uniquement au cas  $p_0 > p_V$ .

7. On note  $r_C$  le rayon critique pour lequel  $\Delta\Phi(r)$  est maximal. Donner l'expression de  $r_C$ .

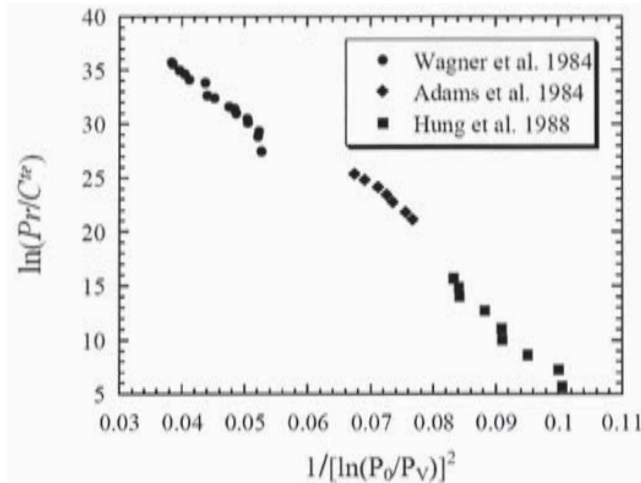
8. Initialement,  $\Sigma$  n'est formé que de vapeur. Une petite fluctuation amène  $\Sigma$  dans l'état { vapeur + goutte de liquide de rayon  $r$  }.

Discuter l'évolution ultérieure de  $\Sigma$  suivant la valeur de  $r$ . Comment qualifie-t-on l'état initial du système?

9. Donner l'expression de la barrière d'énergie  $E_b$  que doit franchir le système pour passer de l'état initial à l'état thermodynamiquement stable.

10. Par analogie avec le cas d'une réaction chimique dont le cinétique est limitée par une étape dont l'énergie d'activation est grande devant  $k_B T$ , proposer une expression pour la probabilité que le gaz se liquéfie entièrement (à un facteur multiplicatif près).

11. Des expériences menées sur le nonane à température constante  $T_0$  ont permis de mesurer la probabilité de liquéfaction  $Pr$  à une constante multiplicative  $C^{te}$  près en fonction de la pression initiale  $p_0$ . Les résultats sont regroupés sur la figure ci-après.



adapté de J.L. Katz *et al.*,  
*Atmospheric Aerosols and Nucleation*,  
 1988

Discuter qualitativement et quantitativement ces données expérimentales à la lumière des calculs précédents. Pour le nonane à  $T_0 = 238$  K :  $V_L = 0,167 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>,  $p_V = 3$  mbar,  $\gamma = 28$  mN/m.

12. Pour l'instant, on s'est intéressé exclusivement au cas de la condensation.

Le retard à la transition de phase peut-il s'observer dans le cas inverse de la nucléation d'une bulle de gaz (ou *cavitation*) dans du liquide sous tension?

Donner un exemple de retard à une transition de phase qui ne soit pas la transition liquide-vapeur.

---

# Approfondir

---

1 L'atmosphère isotherme	13
2 Relation de Clapeyron	14
3 Potentiels de Nernst	14

\*       \*       \*

## 1 L'atmosphère isotherme

On traite ici le problème de l'atmosphère isotherme. On peut l'envisager en considérant un modèle de gaz parfait au contact d'un thermostat.

Par commodité, j'introduis la densité volumique molaire  $n(z)$  à l'altitude  $z$ . Je raisonnerai sur une colonne d'air de section  $\Sigma$ .

Alors, l'énergie de ce système est :  $U = \int_0^\infty \left( \frac{RT(z)}{(\gamma - 1)} + Mgz \right) n(z) \Sigma dz$

De même, son entropie<sup>10</sup> s'écrit :  $S = \int_0^\infty \left( \frac{R}{\gamma - 1} \ln \left( \left( \frac{p(z)}{p_0} \right)^{1-\gamma} \cdot \left( \frac{T(z)}{T_0} \right)^\gamma \right) \right) n(z) \Sigma dz$

Les variables  $n, T$  et  $p$  sont liées par l'équation d'état  $p(z) = n(z)RT(z)$ . En travaillant avec  $n$  et  $T$ , le potentiel thermodynamique s'écrit :

$$F^* = \frac{R\Sigma}{\gamma - 1} \int_0^\infty n(z) \cdot \left( T(z) - T_e \ln \left( \frac{T(z)}{T_0} \right) + (\gamma - 1) \cdot \left( \frac{Mgz}{R} + T_e \ln \left( \frac{n(z)}{n_0} \right) \right) \right) \cdot dz$$

Il reste à chercher quelles *fonctions*  $n$  et  $T$  rendent  $F^* = \Sigma \cdot \int_0^\infty \mathcal{L}(n(z), T(z), z) dz$  minimale. Il s'agit ici d'un problème d'extremum d'une fonctionnelle (comme en mécanique lagrangienne!). L'outil adéquat est la notion de *dérivée fonctionnelle*.

Par ailleurs, une contrainte doit être prise en compte, celle du nombre de particules. Ainsi, on cherche un minimum de  $F^*$  sous la contrainte  $\Sigma \cdot \int_0^\infty n(z) dz$  fixée. Je noterai  $\lambda$  le multiplicateur de Lagrange associé.

$$\text{À l'équilibre on a donc : } \begin{cases} \frac{\partial(\mathcal{L} - \lambda n)}{\partial T} = 0 \\ \frac{\partial(\mathcal{L} - \lambda n)}{\partial n} = 0 \end{cases}$$

La première de ces équations donne :  $n(z) \cdot \left( 1 - \frac{T_e}{T(z)} \right) = 0$  c'est-à-dire  $T(z) = T_e$ . Le contact avec le thermostat impose la même température à toute altitude.

L'autre équation s'écrit :

$$\lambda = \left( T_e - T_e \ln \left( \frac{T_e}{T_0} \right) + (\gamma - 1) \cdot \left( \frac{Mgz}{R} + T_e \ln \left( \frac{n(z)}{n_0} \right) \right) \right) + (\gamma - 1) \cdot T_e$$

---

10.  $n_0, T_0$  et  $p_0$  sont relatives à un état particulier du gaz.

si on décide que  $n_0$  est la densité en  $z = 0$ , alors cela fixe  $\lambda$  et on a

$$0 = (\gamma - 1) \cdot \left( \frac{Mgz}{R} + T_e \ln \left( \frac{n(z)}{n_0} \right) \right)$$

donc,

$$n(z) = n_0 \cdot \exp \left( -\frac{Mgz}{RT_e} \right)$$

Et finalement,

$$p(z) = p_0 \cdot \exp \left( -\frac{Mgz}{RT_e} \right)$$

Ce qui est le résultat « classique ».

## 2 Relation de Clapeyron

L'exploitation de la condition d'équilibre diphasé

$$\mu_{liq}(T, p) = \mu_{vap}(T, p)$$

permet de démontrer la relation de Clapeyron. En effet, considérons la fonction qui à la température  $T$  associe la pression de vapeur saturante  $p_s(T)$ . Elle est définie par :

$$\mu_{liq}(T, p_s(T)) = \mu_{vap}(T, p_s(T))$$

En dérivant par rapport à  $T$ , on obtient :

$$\frac{\partial \mu_{liq}}{\partial T} + \frac{\partial \mu_{liq}}{\partial p} \cdot \frac{dp_s}{dT} = \frac{\partial \mu_{vap}}{\partial T} + \frac{\partial \mu_{vap}}{\partial p} \cdot \frac{dp_s}{dT}$$

Or (encore Gibbs-Duhem),  $\frac{\partial \mu}{\partial T} = s$  (entropie molaire) et  $\frac{\partial \mu}{\partial p} = v$  (volume molaire) d'où :

$$\begin{aligned} s_{liq} + v_{liq} \cdot \frac{dp_s}{dT} &= s_{vap} + v_{vap} \cdot \frac{dp_s}{dT} \\ \frac{dp_s}{dT} &= \frac{s_{vap} - s_{liq}}{v_{vap} - v_{liq}} \end{aligned}$$

Comme enfin,  $s_{vap} - s_{liq} = \frac{h_{vap} - h_{liq}}{T}$ , on a  $\frac{dp_s}{dT} = \frac{h_{vap} - h_{liq}}{T \cdot (v_{vap} - v_{liq})}$

## 3 Potentiels de Nernst

On a démontré au paragraphe 4.2.1 page 10 l'expression suivante de la tension à vide d'une pile obtenue avec un couple de potentiel de Nernst  $E_1$  et un couple de potentiel de Nernst  $E_2$ .

$$e = E_1 - E_2$$

Par ailleurs,  $-n\mathcal{F}(E_1 - E_2) = \Delta_r G$ , où  $\Delta_r G$  est relatif à la réaction de l'oxydant du couple 1 avec le réducteur du couple 2...

Introduisons un couple (pourquoi pas  $H^+/H_2$  dans son état standard...) qui servira de référence de potentiel (ou plus simplement dont on fixera arbitrairement le potentiel à 0). Alors, la tension à vide entre un couple ox/red quelconque et ce couple de référence sera simplement :

$$e = E_{ox/red}$$

qu'on pourra mesurer à l'aide d'un voltmètre<sup>11</sup>. De plus,

$$\begin{aligned} E_{ox/red} &= -\frac{\Delta_r G\left(ox + \frac{n}{2}H_2 \rightleftharpoons red + nH^+\right)}{n\mathcal{F}} \\ &= -\frac{1}{n\mathcal{F}} \left( \Delta_r G^0 + RT \ln \left( \frac{a(ox)}{a(red)} \right) \right) \end{aligned}$$

ou encore

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left( \frac{a(ox)}{a(red)} \right)$$

C.Q.F.D.

---

11. Il suffit (!) de disposer d'une électrode mettant en œuvre ce couple de référence (E.N.H.) et d'une électrode inerte.