

## Remarques générales

Pierre a présenté une bonne leçon. Les exemples choisis pour appuyer son propos sont pertinents et la leçon s'est déroulée avec un rythme fluide et agréable à suivre. Les calculs lourds ont été évités à bon escient.

Un reproche général est de ne pas avoir assez mis l'accent sur l'**évolution** d'un système.

## I Système isolé

Dans cette partie, la détente de Joule-Gay-Lussac sert de point d'appui pour introduire la notion de potentiel thermodynamique, ce qui est très bien. Cependant, la notion de **variable d'état** n'est pas bien définie alors qu'elle est essentielle pour exprimer un potentiel thermodynamique approprié à une situation donnée.

Une variable d'état est une variable qui permet de caractériser le système. Elle est définie même lorsque celui-ci n'est pas à l'équilibre thermodynamique (exemples : énergie, volume). La pression et la température sont de mauvaises variables d'état car ces grandeurs ne sont définies qu'à l'équilibre thermodynamique.

L'interprétation microscopique de l'entropie est bien introduite et le lien avec le nombre de configurations accessibles au système souligné avec un exemple simple mais pertinent. Attention, il faut rester au taquet pour d'éventuelles questions sur la thermodynamique statistique (ensembles micro-canonique, canonique, grand canonique).

## II Potentiels et leur construction

L'exemple des alliages est pertinent et intéressant. Attention, ce qui est ici

$$U = \epsilon_{AA}N_{AA} + \epsilon_{BB}N_{BB} + \epsilon_{AB}N_{AB}$$

ne correspond clairement pas à l'énergie interne mais à une énergie potentielle d'interaction ! Le problème peut toujours être traité, mais le potentiel thermodynamique que l'on utilise ne s'apparente alors pas à une énergie libre au sens usuel du terme.

Le calcul de l'entropie est bien mené et il est intéressant car il fait ressortir le lien avec le nombre de configurations accessibles au système.

L'étude de la fonction  $F$  (d'expression assez hostile) aurait été plus appréciée en ayant recours à l'outil informatique (dont la démonstration de la maîtrise au cours d'une leçon est appréciée du jury).

## III Travail récupérable

Le lien entre la fonction enthalpie libre  $G$  et le potentiel thermodynamique  $G^*$  doit être mise plus en valeur.

De manière assez générale, la condition  $\Delta G^* \leq 0$  (mais cela vaut pour les autres potentiels thermo) ne contient pas toute l'information sur la condition d'évolution et d'équilibre (on doit avoir  $G^*$  minimum à la fin!).

L'application numérique est une bonne chose car on se rend compte de la signification de travail récupérable.

## Quelques questions

- Un équilibre thermodynamique est-il toujours la recherche d'un état stationnaire ?
- Dans quelles situations la recherche d'un état d'équilibre pour un système non homogène est-elle pertinente ?
- Qu'est-ce qu'une variable d'état ? Une variable primitive ?
- Qu'est-ce qu'un micro-état ?
- Quel est le lien entre une fonction d'état et un potentiel thermodynamique ?
- La formule de Boltzmann de l'entropie est-elle toujours valable ? Quelles sont les hypothèses permettant sa formulation ?
- À partir de quand peut-on considérer qu'un système de particules peut être traité par la thermodynamique ?
- Historiquement, pourquoi Gibbs a-t-il nommé  $F$  l'énergie « libre » ?

## Quelques ouvrages

- *Thermodynamique* – DGLR : la bible de la thermo. Propre et net.
- *Comprendre la thermodynamique* – G. Gonczi
- *Physique statistique* – DGLR : c'est un complément intéressant mais non indispensable si on n'est pas à l'aise avec la thermo.
- *Dictionnaire de la physique* – Taillet : c'est un ouvrage indispensable pour connaître à fond les définitions. Le jury aime bien vérifier si on connaît les objets qu'on manipule.

## Quelques suggestions

Cette leçon est l'occasion de discussions très riches sur des systèmes que l'on n'a pas l'habitude de voir en classe prépa. On peut traiter par la thermodynamique des phénomènes très intéressants comme la nucléation, les gaz de photons (attention à la mécanique quantique), les interfaces, la chimie ! Cela permet d'introduire des potentiels thermodynamiques où les variables ne sont pas « seulement » l'énergie et le volume. Possibilité d'être original.