

## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres

Prof. Cécile Hébert

2 mars 2025

- I - Introduction
- II - Premier principe
- III - Second principe
- IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres
- V - Gaz parfait et gaz de van der Waals ; théorie cinétique des gaz
- VI - Changement d'états
- VII - Machines thermiques
- VIII - Thermochimie
- IX - Transport
- X - Physique statistique

1. Introduction et outils mathématiques
2. Relations de Gibbs, Euler et Gibbs-Duhem
3. Transformations de Legendre
4. Potentiels thermodynamiques
5. Equilibres
6. Signification physiques des potentiels thermodynamiques
7. Relations de Maxwell
8. Application : détente de Joule ou Gay -Lussac
9. Coefficients calorimétriques

## 1. Introduction et outils mathématiques

Dans ce chapitre, nous allons beaucoup "jouer" avec les fonctions d'états, et en créer de nouvelles, puis voir leur signification et utilité...

Le second principe impose que l'entropie d'un système isolé augmente. Trouver la condition pour laquelle l'entropie est maximale permet de trouver la condition d'équilibre.

Mais qu'en est-il d'un système non isolé ? On sait qu'un système laissé en contact thermique avec l'univers va aussi atteindre un équilibre. On va chercher des fonctions d'état du système dont l'extremeum caractérise un équilibre.

Mais d'abord, un peu de maths...

$U(S, V, \{N_A\})$  fonction d'état extensive exprimée comme une fonction de variables extensives

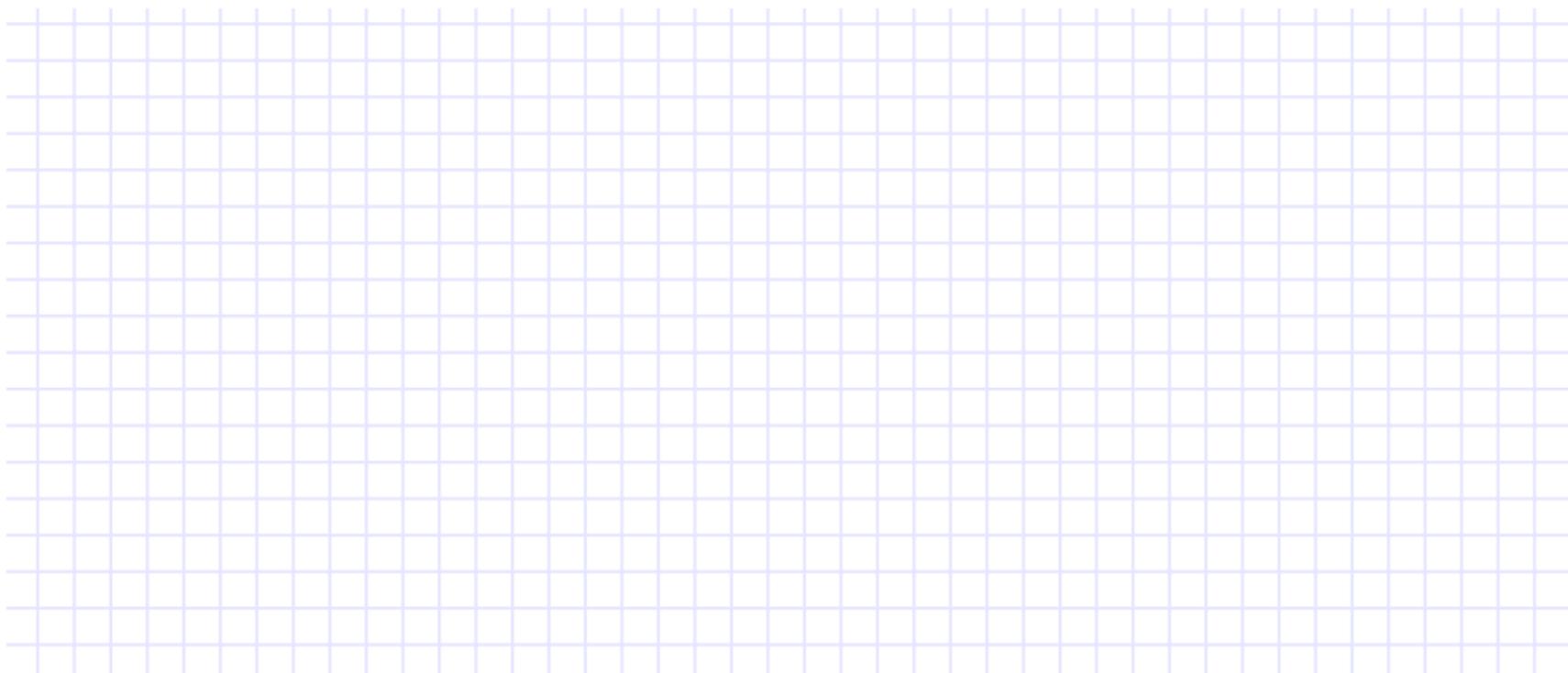
si on multiplie le système par  $\lambda$ , en gardant ses variables intensives constantes, toutes les variables extensives sont multipliées par  $\lambda$

$$U(\lambda S, \lambda V, \{\lambda N_A\}) = \lambda U(S, V, \{N_A\})$$

Par ailleurs, on peut exprimer toute fonction d'état en fonction d'autres. Par exemple, système fermé

$U(S, V)$  mais aussi  $S(U, V)$  ou  $V(U, S)$

Attention, bien noter quelles sont les variables quand on exprime une dérivée partielle !



$f(x, y)$  telle que  $f(\lambda x, \lambda y) = \lambda f(x, y)$

## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 1. Introduction et outils mathématiques

---

Conclusion :

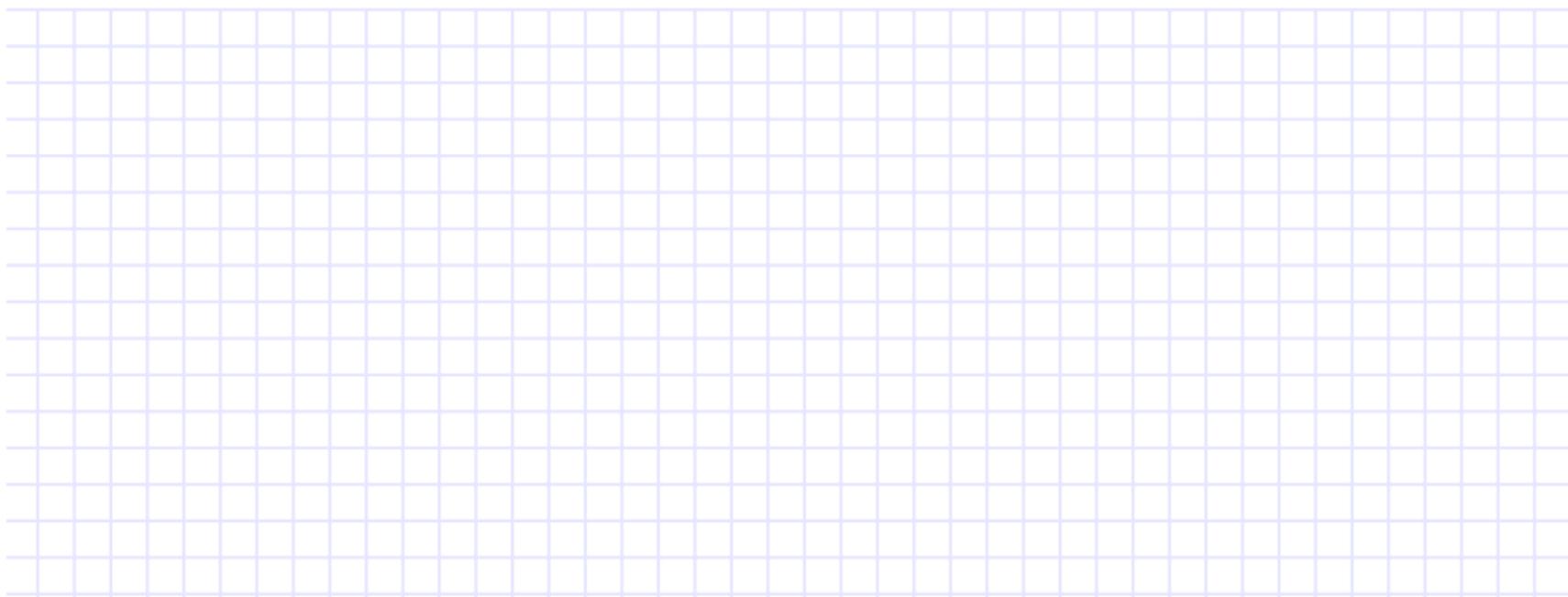
Soit  $f(x, y, z)$  telle que  $f(\lambda x, \lambda y, \lambda z) = \lambda f(x, y, z)$

Alors on a :

$$f(x, y, z) = \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} \cdot x + \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial y} \cdot y + \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial z} \cdot z$$

## Relation cyclique des dérivées partielles

Soient  $x, y, z, t, \dots$  fonctions d'état thermodynamiques. On peut exprimer  $x(y, z, t, \dots)$ ,  $y(z, x, t, \dots)$ ,  $z(x, y, t, \dots)$ . On s'intéresse aux variables  $x, y$  et  $z$ .



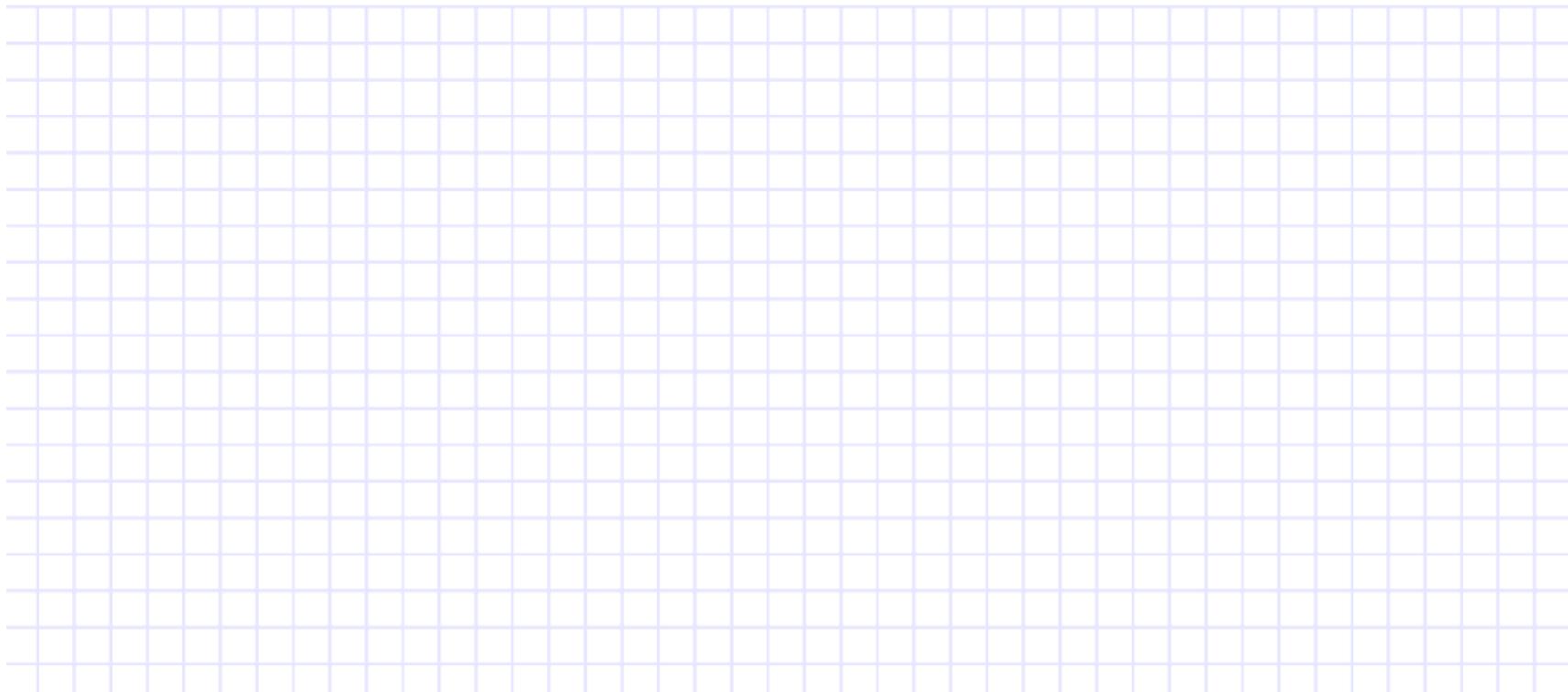


Soient  $x, y, z, t, \dots$  grandeurs d'état d'un système thermodynamique. On peut donc exprimer  $x(y, z, t, \dots)$ ,  $y(z, x, t, \dots)$ ,  $z(x, y, t, \dots)$

$$\frac{\partial x(y, z, t, \dots)}{\partial y} \Big|_{z, t, \dots} \cdot \frac{\partial y(x, z, t, \dots)}{\partial x} \Big|_{z, t, \dots} = 1$$

$$\frac{\partial x(y, z, t, \dots)}{\partial y} \Big|_{z, t, \dots} \cdot \frac{\partial y(x, z, t, \dots)}{\partial z} \Big|_{x, t, \dots} \cdot \frac{\partial z(x, y, t, \dots)}{\partial x} \Big|_{y, t, \dots} = -1$$

## 2. Relations de Gibbs, Euler et Gibbs-Duhem



## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 2. Relations de Gibbs, Euler et Gibbs-Duhem

---

## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 2. Relations de Gibbs, Euler et Gibbs-Duhem

---

## Résumé

Gibbs

$$dU = TdS - pdV + \{\mu_A dN_A\}$$

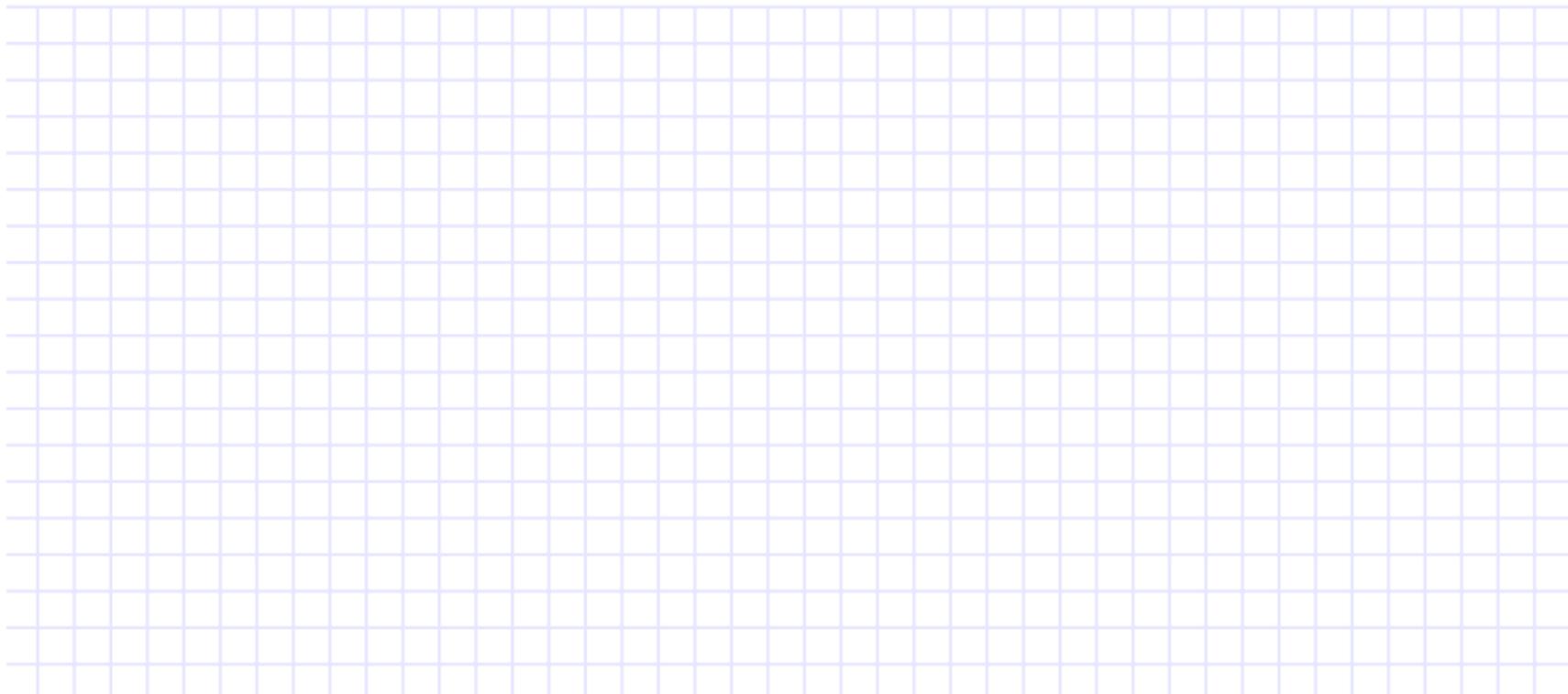
Euler

$$U = TS - pV + \{\mu_A N_A\}$$

Gibbs-Duhem

$$SdT - Vdp + \{N_A d\mu_A\} = 0$$

### 3. Transformations de Legendre

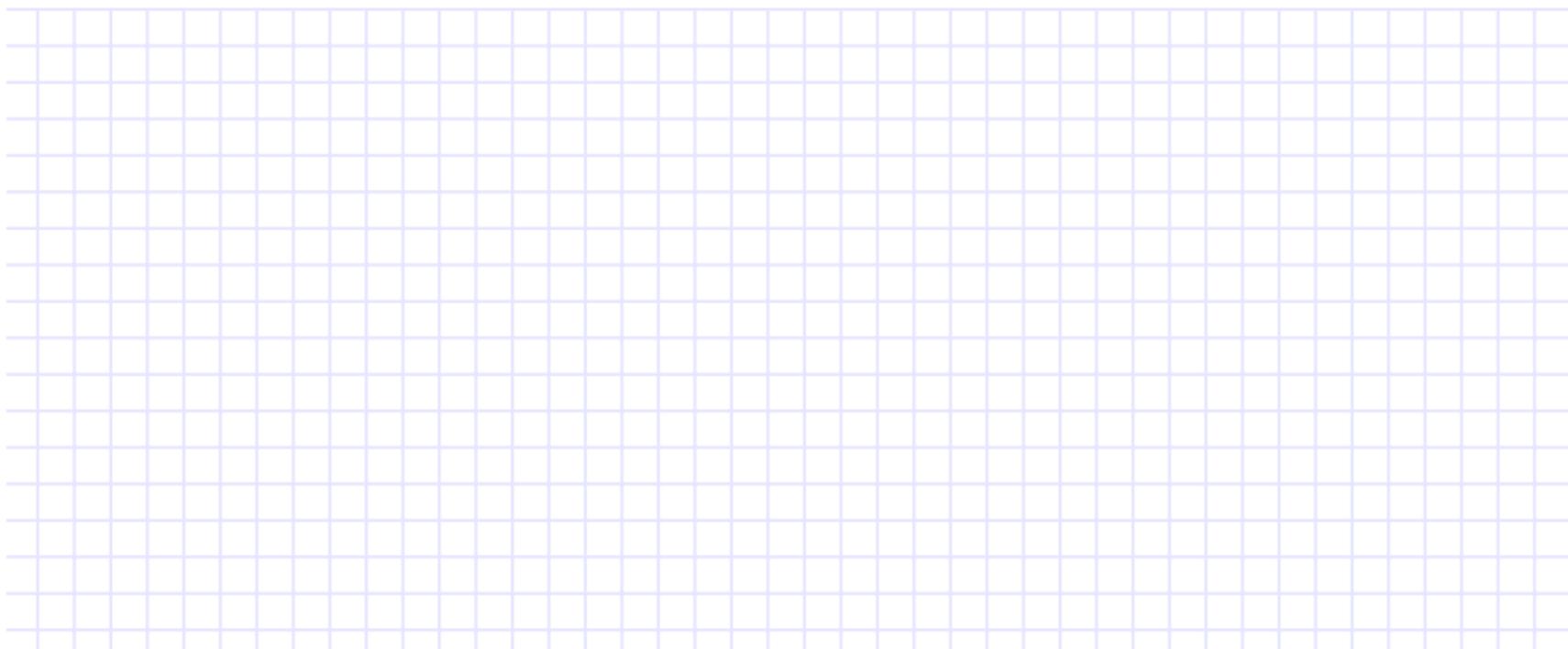


## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 3. Transformations de Legendre

---

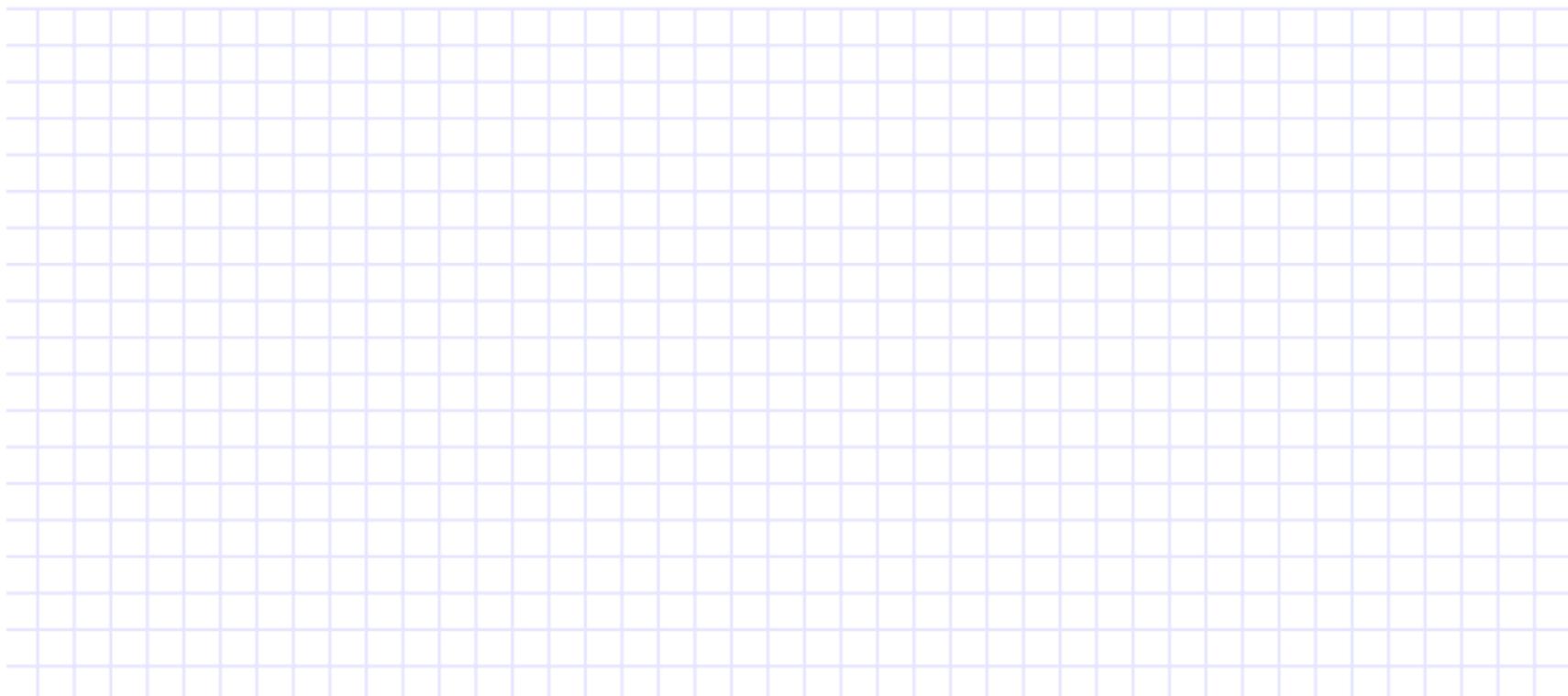
## 4. Potentiels thermodynamiques

### 4.a Energie libre $F$



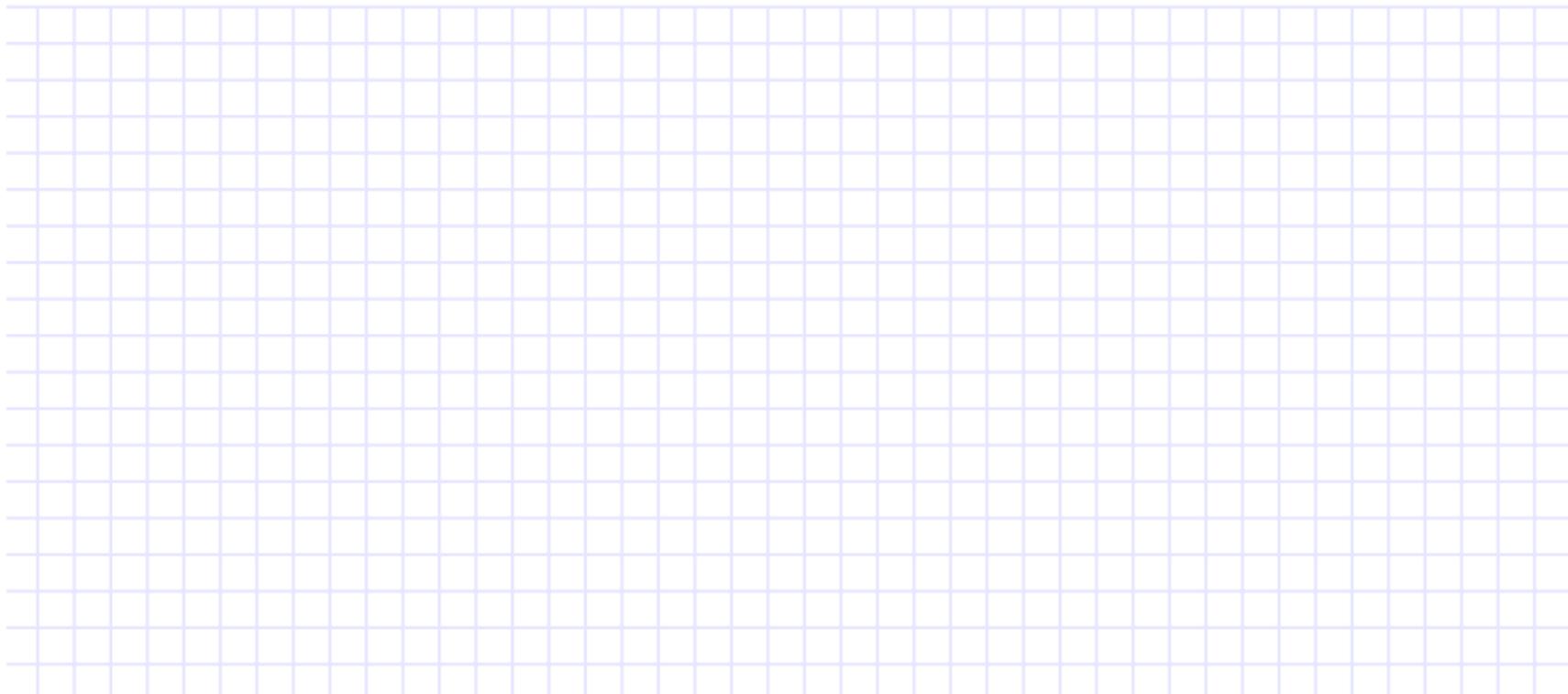
## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 4. Potentiels thermodynamiques

#### 4.b Enthalpie $H$



## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 4. Potentiels thermodynamiques

#### 4.c Enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs $G$



## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 4. Potentiels thermodynamiques

## Résumé

Energie libre,  $F(T, V, \{N_A\})$

$$F = U - TS; \quad dF = -SdT - pdV + \{\mu_A dN_A\}$$

Enthalpie,  $H(S, p, \{N_A\})$

$$H = U + pV; \quad dH = TdS + Vdp + \{\mu_A dN_A\}$$

Energie libre de Gibbs ou enthalpie libre,  $G(T, p, \{N_A\})$

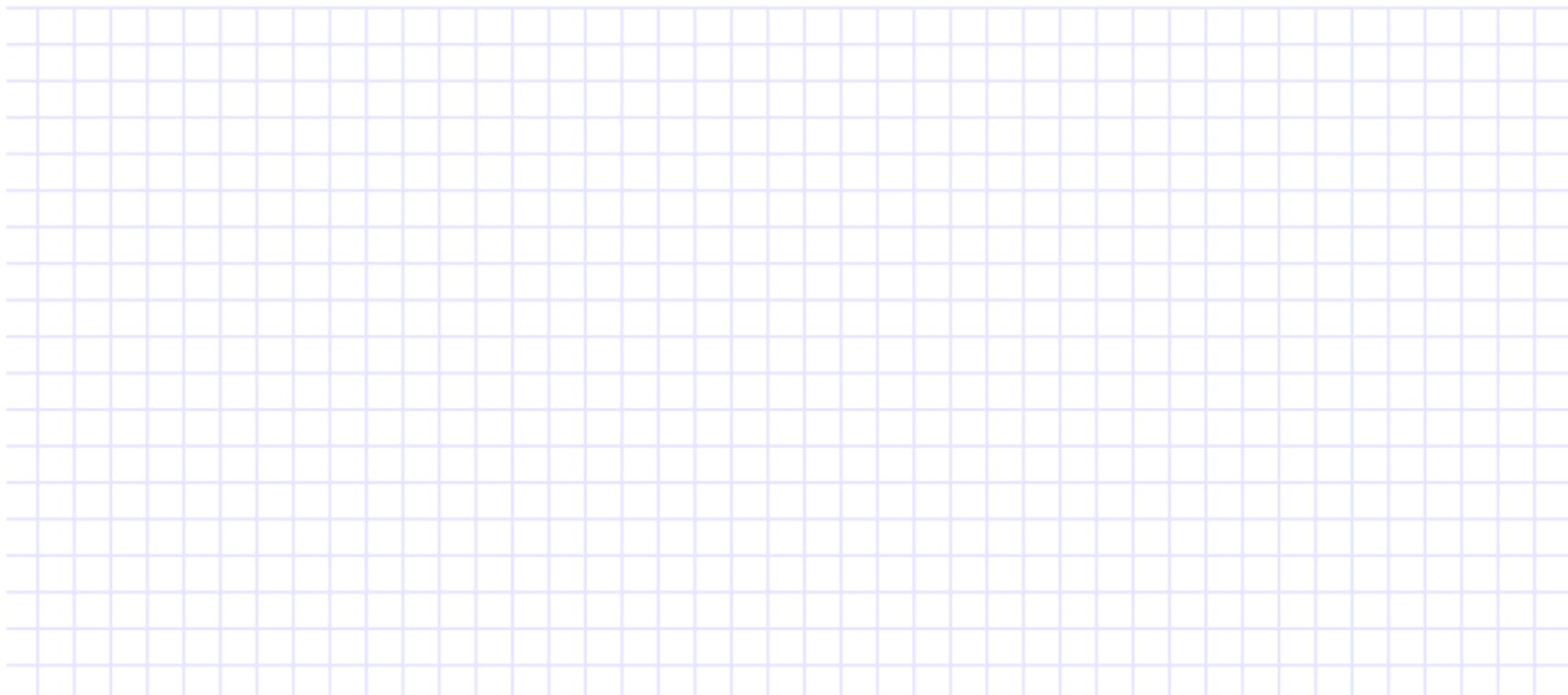
$$G = U - TS + pV; \quad dG = -SdT + Vdp + \{\mu_A dN_A\}$$

## 5. Equilibres

### 5.a Système fermé maintenu à $T$ constant, et $V_{\text{tot}}$ constant

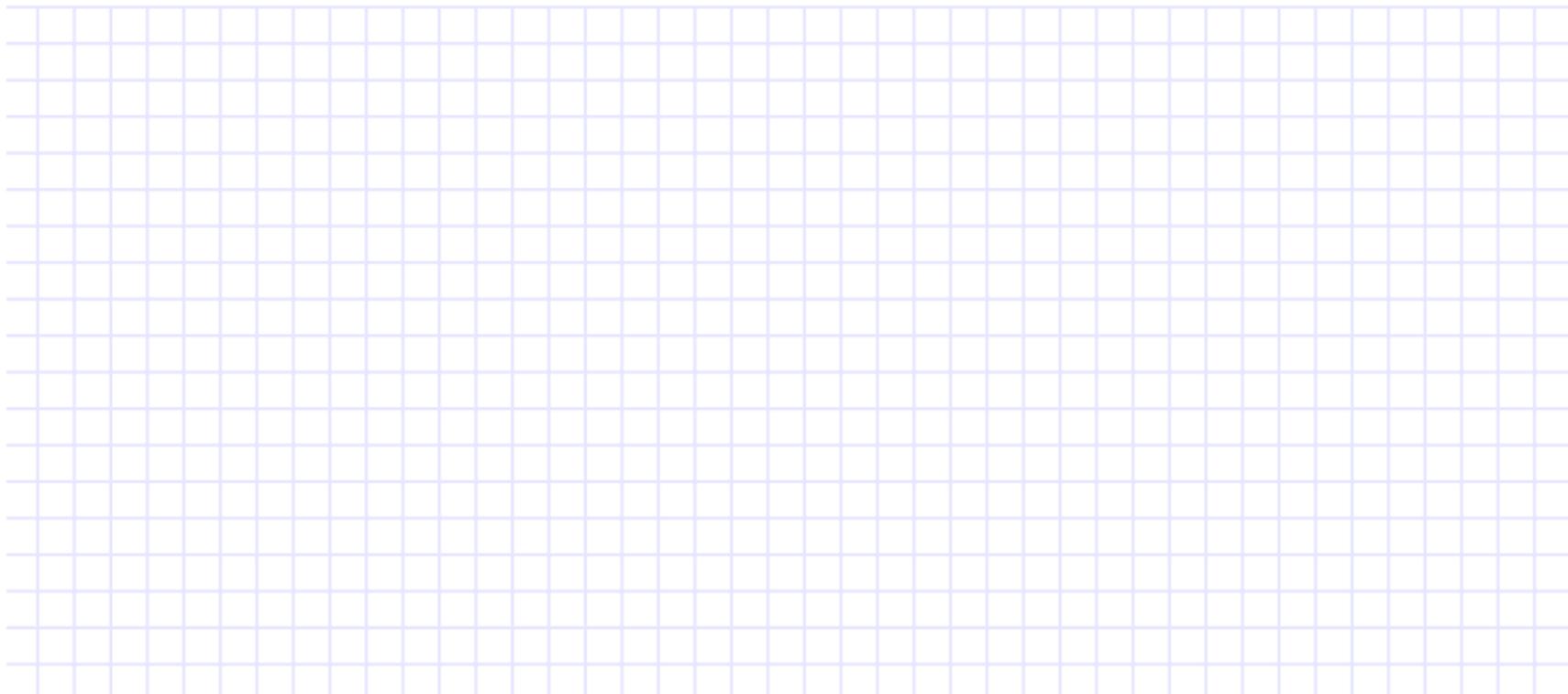
## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 5. Equilibres

### 5.b Système fermé maintenu à pression et entropie totale constante



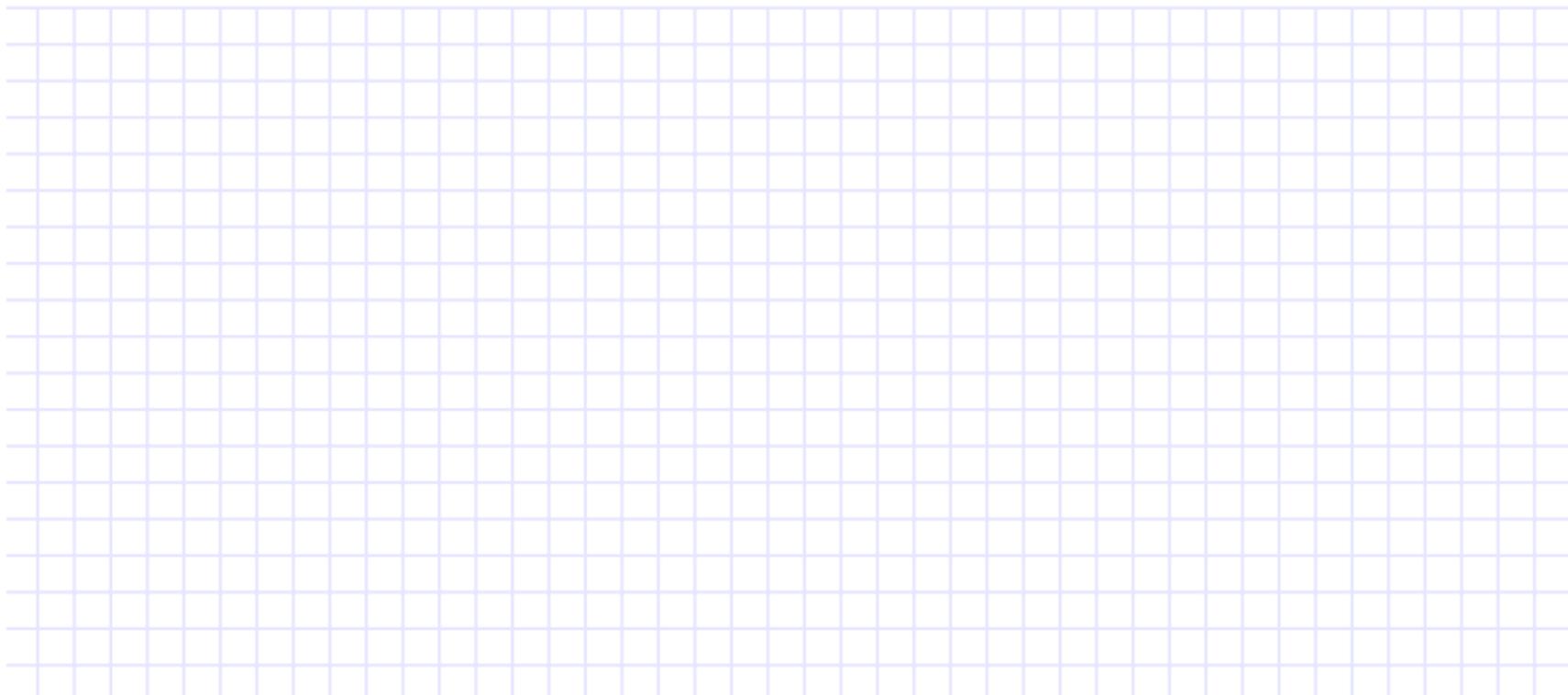
## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 5. Equilibres

### 5.c Système fermé maintenu à $T$ et $p$ constant, paroi poreuse



## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 5. Equilibres

### 5.d Système fermé maintenu à volume total et entropie totale constants



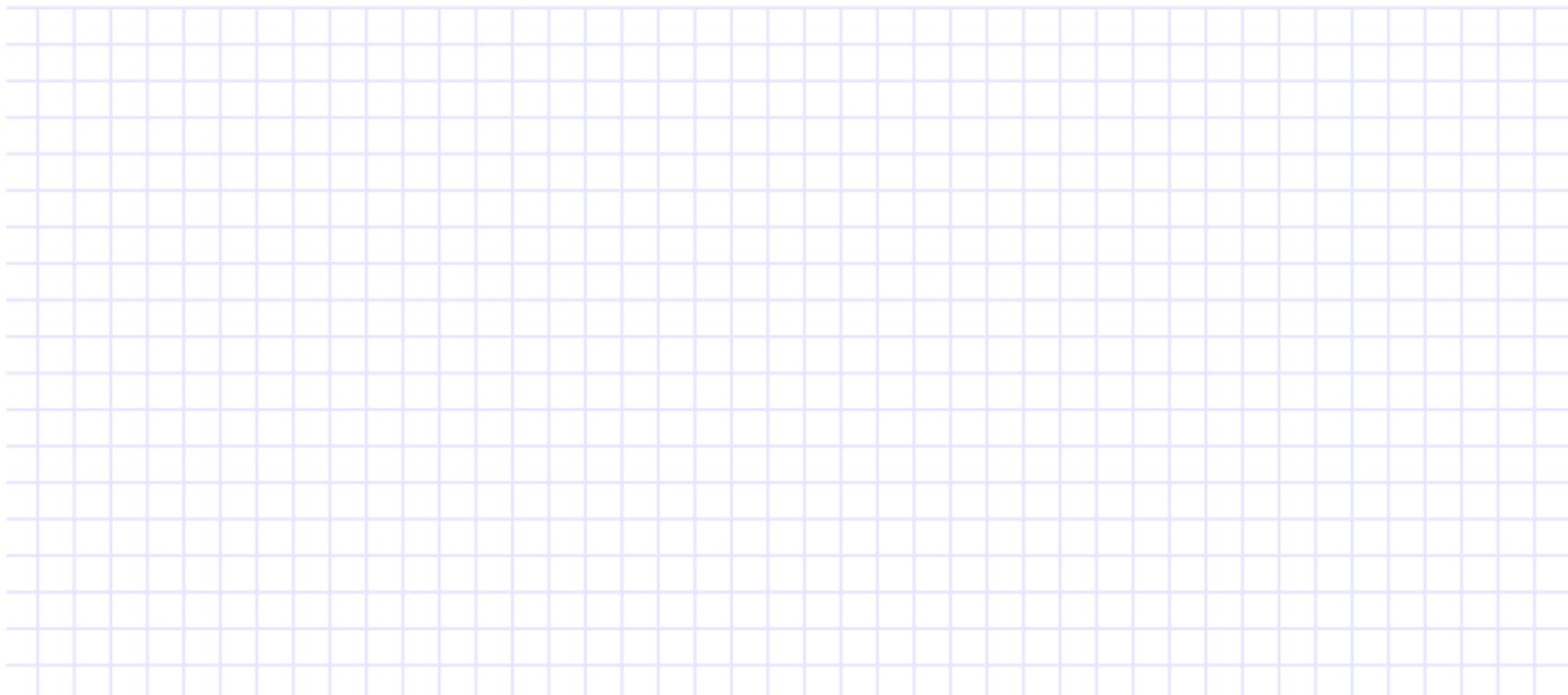
### Résumé (systèmes fermés)

Potentiel thermodynamique pour un système dont deux variables "naturelles" sont constantes

	$p$	$V$
$T$		
$S$		

---

## 6. Signification physiques des potentiels thermodynamiques



## 6. Signification physiques des potentiels

### IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres thermodynamiques

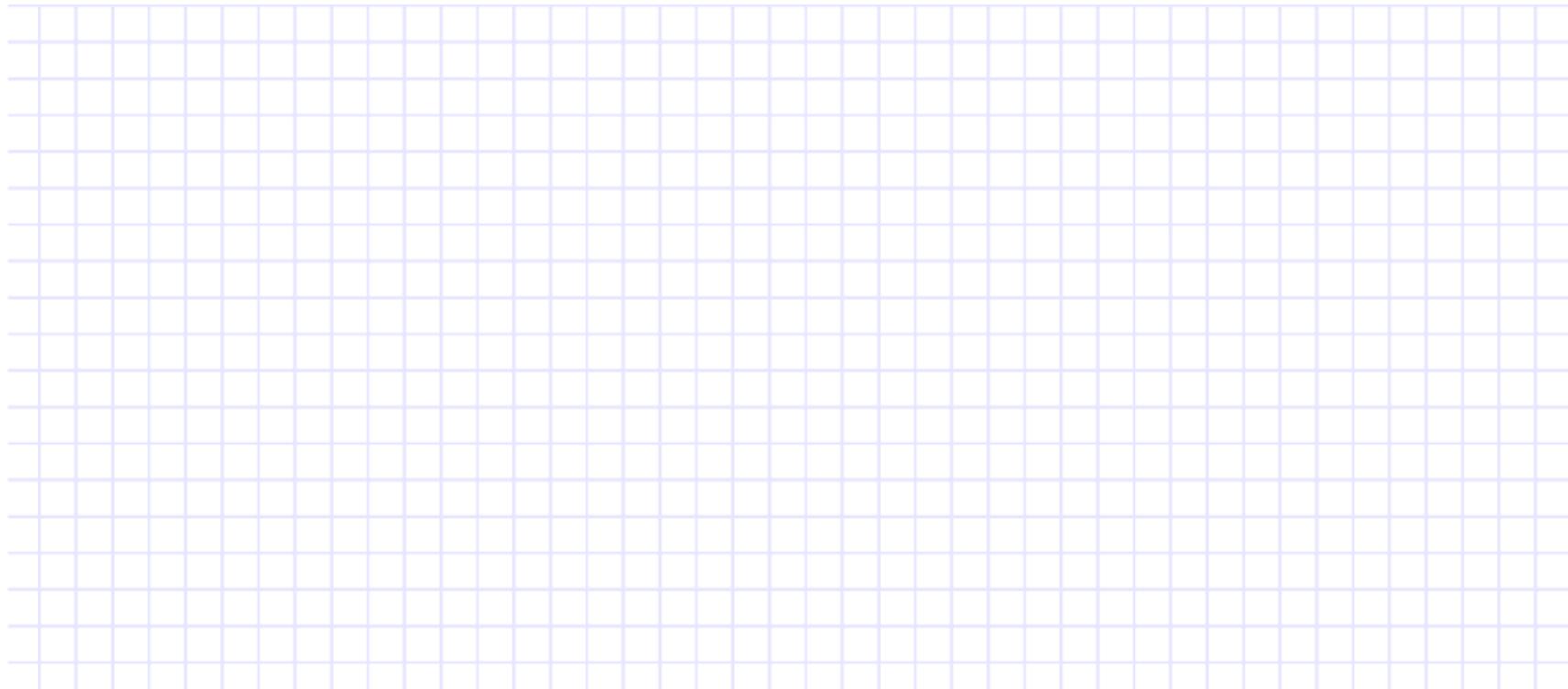
Système fermé, échange de chaleur à volume constant :  $dU = \delta Q$

Système fermé, échange de chaleur à pression constante :  $dH = \delta Q$

Système fermé, échange de travail à température constante :  $dF = \delta W$

Système ouvert, échange de matière à pression et températures constantes :  
 $dG = \delta C$

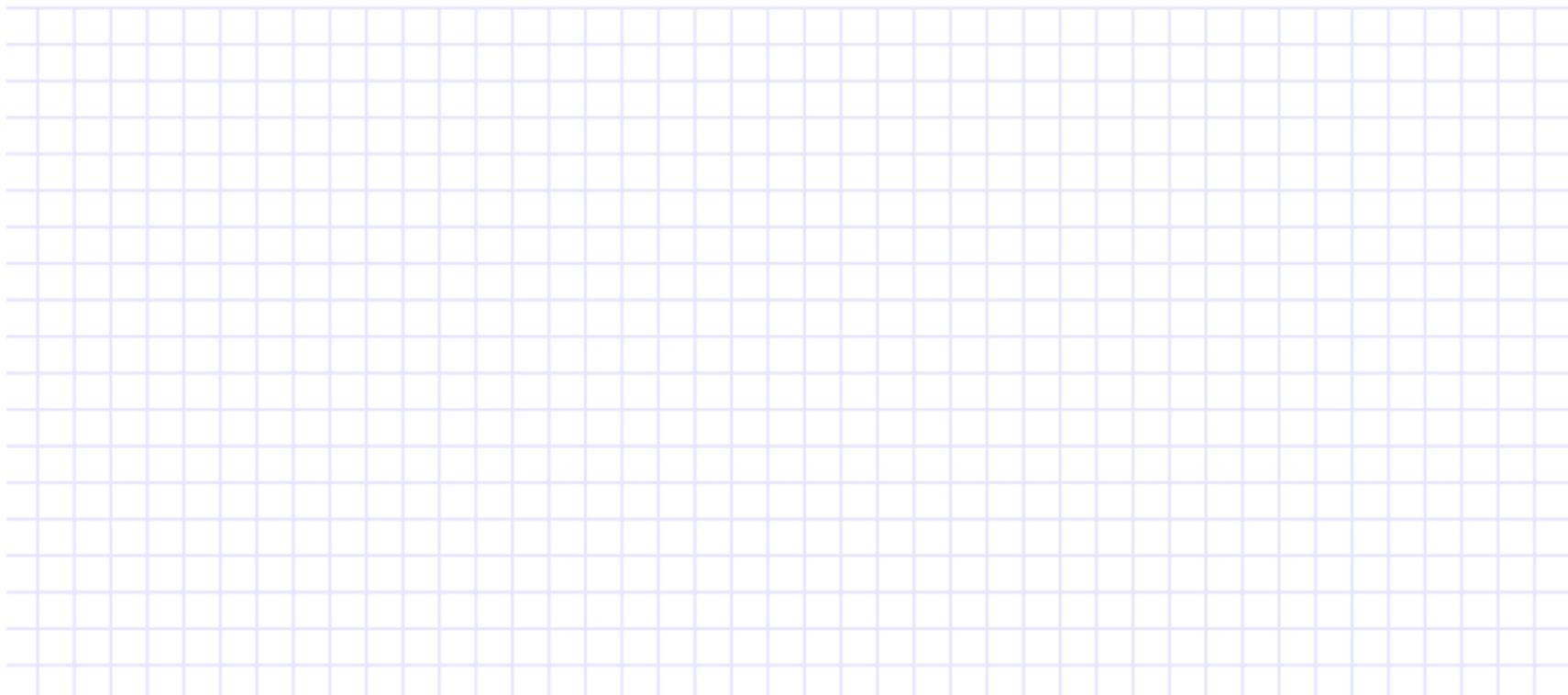
## 7. Relations de Maxwell



## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 7. Relations de Maxwell

## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 7. Relations de Maxwell

## 8. Application : détente de Joule ou Gay -Lussac



## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 8. Application : détente de Joule ou Gay -Lussac

---

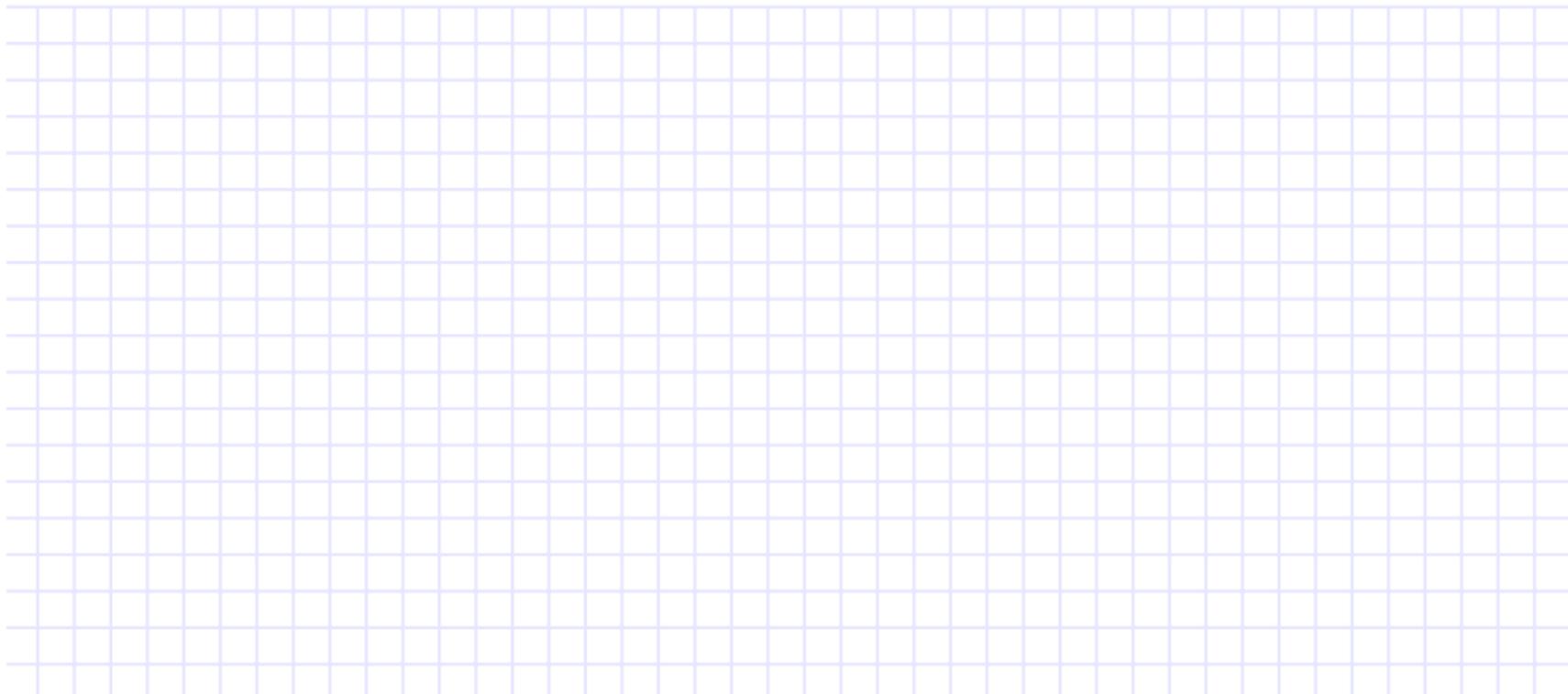
## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 8. Application : détente de Joule ou Gay -Lussac

## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 8. Application : détente de Joule ou Gay -Lussac

## 9. Coefficients calorimétriques

La calorimétrie est l'étude des échanges de chaleur. Elle s'est développée de manière très empiriques, en regardant les relations entre changement de température et échanges d'énergie. Nous allons prendre une approche plus formelle dans laquelle nous définissons les coefficients calorimétriques à partir des fonctions d'état du système. Puis nous ferons le lien avec l'expérience.

## **Coefficients calorimétriques dépendant de V et T**



## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 9. Coefficients calorimétriques

---

## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 9. Coefficients calorimétriques

---

Résumé :

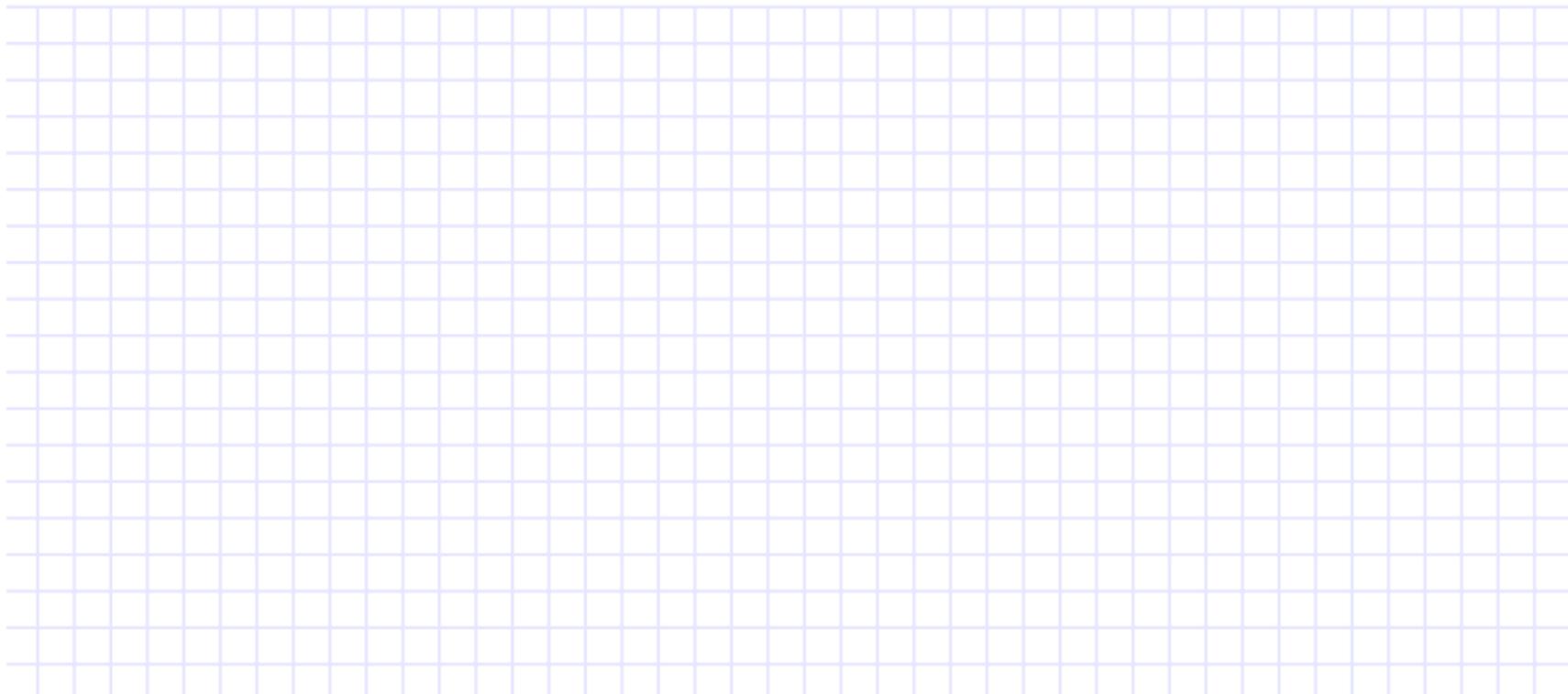
$$\delta Q = C_V dT + T \frac{\alpha_p}{\kappa_T} dV$$

$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V \quad \text{Capacité thermique isochore du système}$$

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \quad \text{Coefficient de dilatation isobare}$$

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T \quad \text{Coefficient de compressibilité isotherme}$$

## **Coefficients calorimétriques dépendant de p et T**



## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 9. Coefficients calorimétriques

---

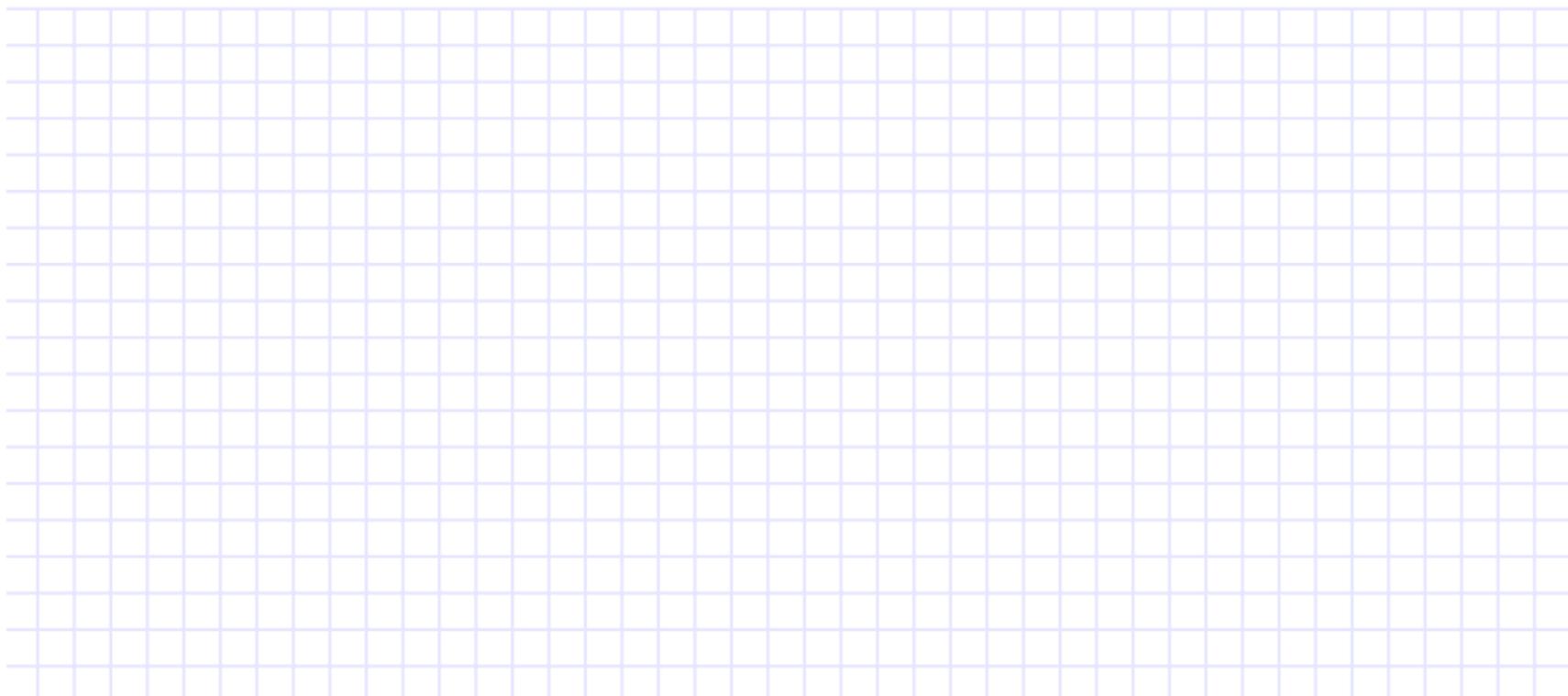
Résumé :

$$\delta Q = C_p dT - \alpha_p TV(T, p) dp$$

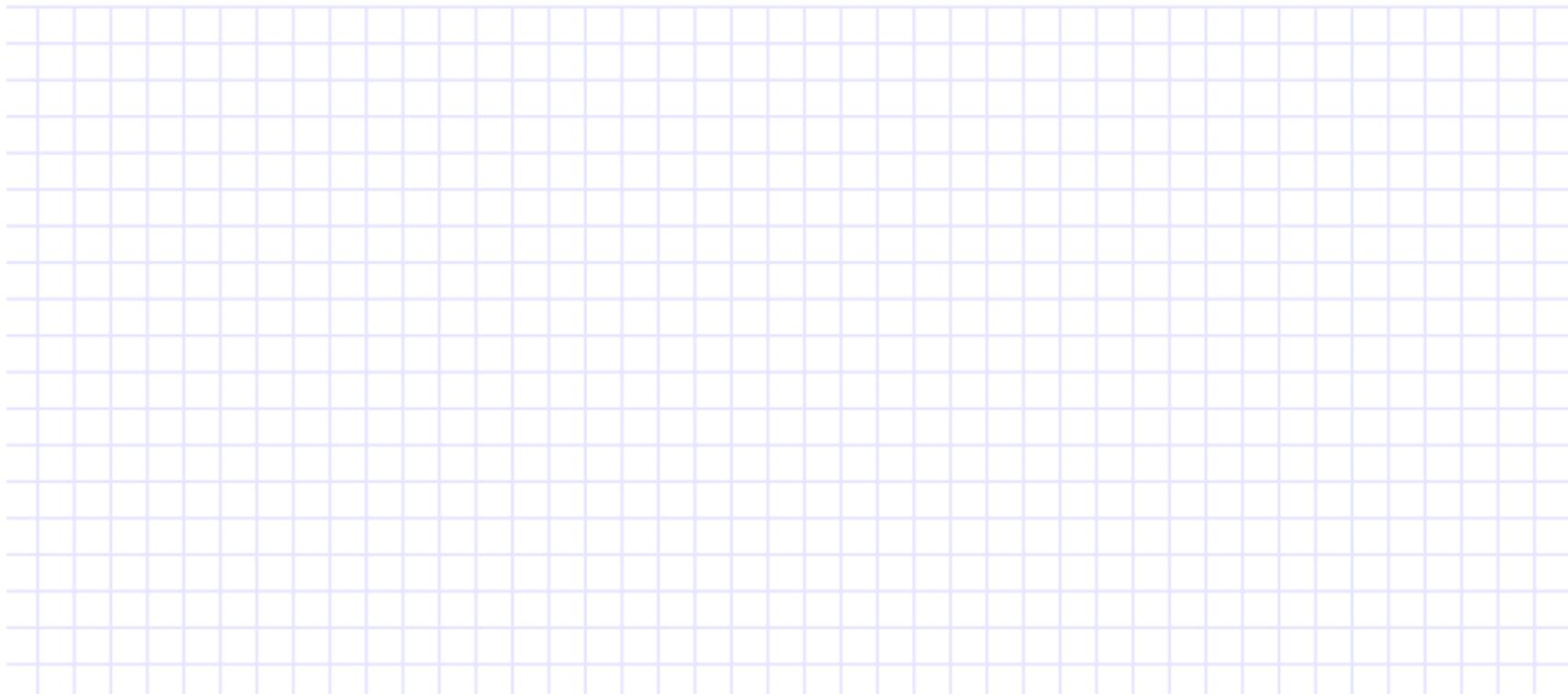
$$C_p = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_p \quad \text{Capacité thermique isobare du système}$$

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p \quad \text{Coefficient de dilatation isobare}$$

## **Coefficients massiques et molaires**



## **Coefficient adiabatique, relation de Mayer et de Reech**



## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 9. Coefficients calorimétriques

---

## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 9. Coefficients calorimétriques

---

**Résumé :**

Par définition, le coefficient adiabatique  $\gamma$  est

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

**Relation de Mayer**

$$C_p - C_v = \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T} T V$$

**Relation de Reech**

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$$

## Coefficients calorimétrique d'un solide

Pour un corps incompressible et sans dilatation thermique,  $C_p = C_V$