IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres

Prof. Cécile Hébert

2 mars 2025

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 λ, en gardant ses variables intensives constantes, toutes les variables extensives sont multipliées par λ

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

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 exprimme une dérivée partielle !

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

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

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

$$\left.\frac{\partial x(y, z, t, ...)}{\partial y}\right|_{z,t,...} \cdot \left.\frac{\partial y(x, z, t, ...)}{\partial x}\right|_{z,t,...} = 1$$

$$\left.\frac{\partial x(y, z, t, ...)}{\partial y}\right|_{z,t,...} \cdot \left.\frac{\partial y(x, z, t, ...)}{\partial z}\right|_{x,t,...} \cdot \left.\frac{\partial z(x, y, t, ...)}{\partial x}\right|_{y,t,...} = -1$$

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

4. Potentiels thermodynamiques

4.a Energie libre F

4.b Enthalpie H

4.c Enthalpie libre ou energie libre de Gibbs G

Résumé

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

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

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

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

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

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

5. Equilibres

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

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

5.c Système fermé maintenu à T et p constant, parroi poreuse

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

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

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

Résumé :

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

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

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

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

Coefficients calorimétriques dépendant de p et T

Résumé :

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

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

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

Coefficients massiques et molaires

Coefficient adiabatique, relation de Mayer et de Reech

Résumé :

Par définition, le coefficient adiabatique γ 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, $C_p = C_V$