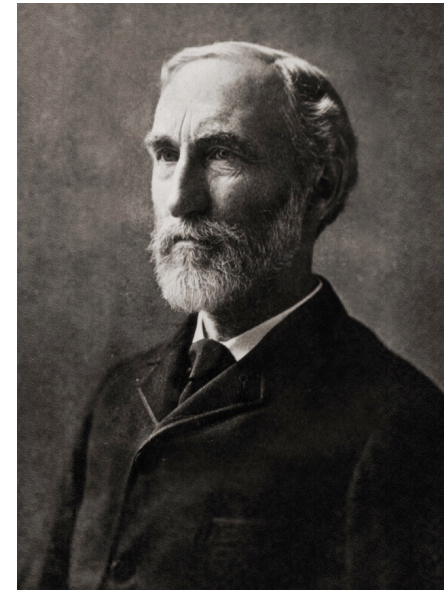


- Fonctions thermodynamiques.
 - Coefficients calorimétriques
 - Potentiels thermodynamiques



François Massieu
1832 - 1896



Willard Gibbs
1839 - 1903

1

Y a-t'il un choix de variables d'états et de fonction d'état, mieux adapté qu'un autre à un problème donné ?

2

Choix des coefficients élastiques et calorimétriques ?

3

Que peut on dire dans un cas plus général quand :

- Le système peut échanger de la matière*
- Le travail prend d'autres formes que $-pdV$*
- On a affaire à autre chose qu'un gaz parfait*

Différentielle d'une fonction de plusieurs variables

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

- Les dérivées partielles croisées du second ordre sont égales (théorème de Schwartz)

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

$$df = P(x,y)dx + Q(x,y)dy \quad \left(\frac{\partial Q}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial P}{\partial y} \right)_x \Rightarrow \text{relations de Maxwell}$$

(voir suite du chapitre)

- Si il y a n variables x_i avec $i = 1 \dots n$

$$f(x_1, \dots, x_n)$$

$$df = X_1(x_1, \dots, x_n)dx_1 + \dots + X_i(x_1, \dots, x_n)dx_i + \dots + X_n(x_1, \dots, x_n)dx_n$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i} \quad \frac{\partial X_i}{\partial x_j} = \frac{\partial X_j}{\partial x_i} \quad \forall (i,j)$$

Différentielle d'une fonction de plusieurs variables

- Variables liées par une relation (fonction d'état) $f(x,y,z)=0$

$f(x,y,z)=0$ implique qu'il existe des relations entre une variable et les deux autres :
 $x(y,z)$; $y(x,z)$ et $z(x,y)$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \quad dy = \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz + \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx$$

$$dx = \left(\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right) dz + \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 1 \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

Remarque : \Rightarrow relations entre coefficients calorimétriques (voir suite du chapitre)

- **Fonction d'état**

Fonction qui ne dépend que des variables d'état d'un système

- Conséquence importante : sa valeur est *indépendante* du procédé utilisé pour arriver dans cet état, elle ne dépend que de l'état du système considéré

Exemples : énergie interne U

entropie S

enthalpie H

- **Variable d'état ou bien fonction d'état ?**

- Equation d'état.

$$f(p, V, T) = 0 \Rightarrow p(V, T); V(p, T); T(p, V)$$

- La distinction entre variable et fonction d'état est arbitraire.
 - P est une fonction d'état de T et V
 - ou bien T est une fonction d'état de P et V .

- **Variable d'état ou bien fonction d'état ?**

- Idem pour les autres fonctions d'état.

$$U(V,T) \text{ ou } U(p,T) \text{ ou } U(p,V) \text{ etc.}$$

$$H(V,T) \text{ ou } H(p,T) \text{ etc.}$$

$$S(V,T) \text{ ou } S(p,T) \text{ etc.}$$

- Mais on pourrait tout aussi bien choisir U, H ou S comme variables d'état. Par exemple en choisissant S et p :

$$T(S,p) ; U(S,p) ; V(S,p) ; H(S,p) \text{ etc..}$$

- Quel choix de variables et de fonction d'état est le mieux adapté au problème que l'on veut étudier ?

- **Energie interne, U**

- Relation fondamentale de la thermodynamique : $dU = TdS - pdV$

- Avec cette écriture, U apparaît comme une fonction des deux variables d'état S et V. $U(S,V)$

Avec les grandeurs conjuguées :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

Relation de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$$

- **Autres choix de variables**

Il est commode de choisir des fonctions d'états qui dépendent de variables d'états qui sont constantes ou bien sur lesquelles on peut agir (dans le contexte du phénomène que l'on veut étudier).

- **Enthalpie, H , fonction d'état adaptée aux variables S et p**

C'est ce que l'on a fait en définissant l'enthalpie pour changer de la variable V à p .

$$\begin{aligned} H &= U + pV \\ dH &= TdS + Vdp \end{aligned}$$

Avec les grandeurs conjuguées :

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S$$

Relation de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S$$

Mathématiquement parlant, la technique utilisée pour créer ces nouvelles fonctions dépendant des variables désirées, s'appelle une transformation de Legendre.

- **Energie libre, F , fonction d'état adaptée aux variables T et V**

$$F = U - TS$$
$$dF = -SdT - pdV$$

Avec les grandeurs conjuguées :

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$$

Relation de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

Déterminé uniquement par
l'équation d'état du système.

- Enthalpie libre, G , fonction d'état adaptée aux variables T et p

$$G = H - TS$$
$$dG = -SdT + Vdp$$

Avec les grandeurs conjuguées :

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

Relation de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Déterminé uniquement par
l'équation d'état du système.

1

Y a-t'il un choix de variables d'états et de fonction d'état, mieux adapté qu'un autre à un problème donné ?

2

Choix des coefficients élastiques et calorimétriques ?

3

Que peut on dire dans un cas plus général quand :

- Le système peut échanger de la matière*
- Le travail prend d'autres formes que $-pdV$*
- On a affaire à autre chose qu'un gaz parfait*

Cours 1, coefficients thermoélastiques de dilatation et de compression

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \alpha_P = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Ces coefficients ne sont pas indépendants, la connaissance de deux suffit

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -1 \quad \Rightarrow \quad \alpha_V = P \alpha_P \kappa_T$$

$$\begin{cases} V(P, T) & dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT = -V \kappa_T dP + V \alpha_V dT \\ P(V, T) & dV = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT = -\frac{1}{V \kappa_T} dV + \frac{\alpha_V}{\kappa_T} dT \\ T(P, V) & dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV = \frac{\kappa_T}{\alpha_V} dP + \frac{1}{V \alpha_V} dV \end{cases}$$

Q n'est pas une fonction d'état. δQ n'est pas une différentielle totale. **On ne peut pas écrire :**

$$\delta Q = \left(\frac{\partial Q}{\partial P} \right)_V dP + \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_P dV$$



Par contre on peut écrire avec les variable T,V ou T,P ou P,V:

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta Q_{\text{rev}} = TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + l dV \\ \delta Q_{\text{rev}} = TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = C_P dT + k dP \\ \delta Q_{\text{rev}} = TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V dP + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P dV = \lambda dP + \mu dV \end{array} \right. \quad \text{avec}$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V & l = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \\ C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P & k = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \\ \lambda = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_V & \mu = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P \end{array} \right.$$

l et k sont appelées chaleur latente, chaleur nécessaire pour faire varier S à V ou T constant (Ne pas confondre avec chaleur latente de changement d'état.

À nouveau ces coefficients ne sont pas indépendants, la connaissance de deux suffit. On choisit en général C_P et C_V . Exercice : avec l'aide des relations de Maxwell, exprimer l, k, λ et μ en fonction de C_P , C_V et les coefficients thermoélastiques.

Ce qui justifie et généralise maintenant pleinement les expressions de C_p et C_v du cours 6.

$$dU = (\delta Q_{\text{rev}}(T, V)) - p dV = C_v dT + (l - p) dV$$

$$dH = (\delta Q_{\text{rev}}(T, P)) + V dp = C_p dT + (k + V) dP$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

Les relations de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Permettent d'écrire les première et deuxième relations de Clapeyron :

$$l = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

$$k = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

C'est à dire $l = T p \alpha_p$ et $k = -T V \alpha_v$

l et k dépendent uniquement de l'équation d'état du milieu

Exemple : analyse thermodynamique d'un fil élastique

Expérience du quotidien :

- Quand on tire avec une force f sur un fil élastique, sa longueur l change
- Quand on chauffe ou refroidit le fil, la température T et sa longueur l change

Il y a deux manières de faire varier l : en agissant avec T ou bien avec f

- Les deux phénomènes doivent être liés par des coefficients communs
- On a identifié les variables d'état T , f et l

Le fil a une longueur l déterminée par T et f

- Il existe une fonction d'état du fil : $g(l, T, f) = 0$

$$\begin{cases} dl = \left(\frac{\partial l}{\partial f} \right)_T df + \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_f dT \\ df = \left(\frac{\partial f}{\partial l} \right)_T dl + \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_l dT \\ dT = \left(\frac{\partial T}{\partial l} \right)_f dl + \left(\frac{\partial T}{\partial f} \right)_l df \end{cases}$$

Exemple : analyse thermodynamique d'un fil élastique

Six coefficients thermoélastiques reliés entre eux par les relations entre dérivées partielles. Deux seulement suffisent car on a :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_f \left(\frac{\partial l}{\partial f}\right)_T = -1 \quad \left(\frac{\partial l}{\partial f}\right)_T \left(\frac{\partial f}{\partial l}\right)_T = 1 \quad \text{etc..}$$

On utilise souvent les coefficients de dilatation thermique, α_l , et le module d'élasticité en traction du matériau (module de Young), E_T , (s : section du fil)

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f \quad E_T = \frac{l}{s} \left(\frac{\partial f}{\partial l}\right)_T$$

$$\begin{cases} dl = \frac{l}{sE_T} df + l\alpha_l dT \\ df = \frac{sE_T}{l} dl - sE_T\alpha_l dT \\ dT = \frac{1}{l\alpha_l} dl - \frac{1}{sE_T\alpha_l} df \end{cases}$$

Exemple : analyse thermodynamique d'un fil élastique

- Coefficients calorimétriques.

$dU = TdS + fdl$		Energie interne
$dH = TdS - ldf$	$H = U - fl$	Enthalpie
$dF = -SdT + fdl$	$F = U - TS$	Energie libre
$dG = -SdT - ldf$	$G = H - TS$	Enthalpie libre

- Les variables sur lesquelles on peut agir facilement sont T et f : La fonction thermodynamique la mieux adaptée est l'enthalpie libre, G(T,f).
- Autrement dit on est intéressé à la variation de l avec T ou f, c'est à dire $(\partial l / \partial T)_f$ ou $(\partial l / \partial f)_T$ donc il faut choisir la fonction d'état dont les variables naturelles sont T et f : c'est G.

Relation de Maxwell à partir de G : $\left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f = l\alpha_l$

- Fil métallique : le désordre cristallin augmente quand f et l croissent
Un fil métallique s'allonge quand on le chauffe, à f constant. $\left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f = l\alpha_l > 0$
- Fil polymère : le désordre diminue quand f et l croissent
Un fil en caoutchouc rétrécit quand on le chauffe, à f constant. $\left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_T = \left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f = l\alpha_l < 0$

Exemple : analyse thermodynamique d'un fil élastique

- Coefficients calorimétriques.

Autre expérience de cours où on mesure la force, f , à longueur constante, on prend l'énergie libre, $F(T, l)$ dont les variables naturelles sont T et l .

Energie libre $dF = -SdT + fdl$

Relation de Maxwell à partir de F : $-\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l = -sE_T\alpha_l$

donc $\left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_T = \frac{l}{sE_T}\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T$ Donc si S croît ou décroît de manière similaire avec f et l alors $E_T = \frac{l}{s}\left(\frac{\partial f}{\partial l}\right)_T > 0$

- Fil métallique : le désordre cristallin augmente quand f et l croissent

- f diminue quand on chauffe à l constant

Le poids indiqué par la balance $P = mg - f$ augmente.

- Fil polymère : le désordre diminue quand f et l croissent

- f augmente quand on chauffe à l constant

Le poids indiqué par la balance $P = mg - f$ diminue.



$$-\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l = -sE_T\alpha_l < 0$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_l = -sE_T\alpha_l > 0$$

Exemple : analyse thermodynamique d'un fil élastique

- Coefficients calorimétriques.
 - Capacité calorifique pratique : dT à force de traction constante
 - On s'intéresse à la fonction d'état qui s'apparente le plus à δQ , c'est TdS
 - Choix des variables pour TdS : on cherche sa variation avec T et f qui sera constant, donc on veut exprimer TdS avec les variables T et f . Cela va nous donner une première expression de C_f .
 - Pour une autre expression de la capacité calorifique C_f , on le reporte dans la fonction thermodynamique qui a du TdS et du df , c'est H . Cela va nous donner une deuxième expression de C_f .

$$\delta Q_{\text{rev}} = TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_f dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial f} \right)_T df = C_f dT + T \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_f df = C_f dT + Tl\alpha_l df$$

$$dH = TdS - ldf = C_f dT + l(T\alpha_l - 1)df$$

$$C_f = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_f = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_f$$

Exemple : analyse thermodynamique d'un fil élastique

- Coefficients calorimétriques.

Suggestion d'exercice : établir des relations semblables pour C_l

Indication :

- Pour C_l , on va exprimer TdS en fonction de dT et dl , ce qui donne une première expression de C_l .
 - On le reporte dans la fonction thermodynamique qui a du TdS et du dl , c'est U , ce qui donne une deuxième expression de C_l .
 - On peut aussi écrire une relation de Maxwell impliquant $(\partial S/\partial l)_T$, et les coefficients thermoélastiques du matériau, pour cela il faut choisir la fonction thermodynamique qui a l et T comme variables naturelles, c'est F .
-
- Traction adiabatique réversible d'un fil élastique. $dS = 0$:

$$C_f dT + T l \alpha_l df = 0 \Rightarrow \frac{dT}{T} = -\frac{l \alpha_l}{C_f} df$$

Un fil métallique se refroidit quand on l'allonge ($\alpha_l > 0$)

Un fil en caoutchouc se réchauffe quand on l'allonge ($\alpha_l < 0$)

On pourrait faire le même genre d'analyse avec :

- Une pile
- Un milieu magnétique
- Une membrane élastique
- Des spins dans un champs magnétique
- Un écosystème
- L'économie
- Une étoile
- ...

1

Y a-t'il un choix de variables d'états et de fonction d'état, mieux adapté qu'un autre à un problème donné ?

2

Choix des coefficients élastiques et calorimétriques ?

3

Que peut on dire dans un cas plus général quand :

- Le système peut échanger de la matière*
- Le travail prend d'autres formes que $-pdV$*
- On a affaire à autre chose qu'un gaz parfait*

Fonctions homogènes (rappel exercice cours d'Analyse II)

- Définition, fonction homogène d'ordre k :

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2 \dots \lambda x_n) = \lambda^k f(x_1, x_2 \dots x_n)$$

- Théorème d'Euler : une fonction est homogène d'ordre k si et seulement si :

$$\sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = k f(x_1, x_2 \dots x_n)$$

- Pour $k = 1$:

$$f(\{x_{i=1 \dots n}\}) = \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial f}{\partial x_i}$$

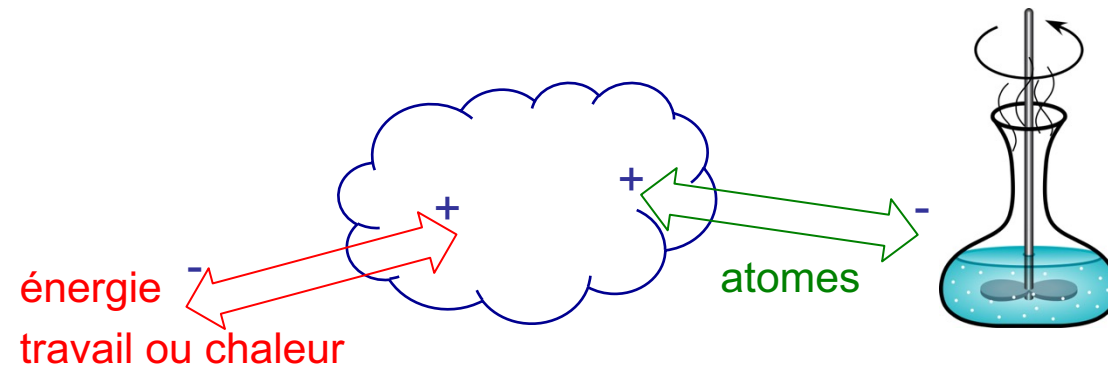
Il devient important de bien compter *toutes* les variables d'états :

$dU = TdS - pdV$ Les variables extensives "naturelles" pour l'énergie interne, U , sont l'entropie S et le volume V : $U(S, V)$

En toute généralité, le système est aussi matériel, donc U dépend aussi nécessairement de la quantité de matière (masse, m ou nombre de particules, n ou nombre de moles, N) : $U(S, V, n)$

Cours 1 :

Système ouvert : le système échange de la *matière* et de l'*énergie* avec l'extérieur.



- **Energie interne, U**

- L'échange de matière avec l'extérieur ou bien du même corps entre deux phases différentes a un coût énergétique proportionnel à la quantité de matière échangée, dn . Le coefficient de proportionnalité s'appelle le **potentiel chimique**, μ :

- La différentielle de l'énergie interne s'écrit :

$$dU = TdS - pdV + \mu dn$$

- Lorsqu'il y a plusieurs espèces chimiques (qui entrent/sortent du système ou bien qui apparaissent/disparaissent dans le cas de changements de phase ou de réactions chimiques) :

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k$$

Equation de Gibbs

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_k} \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_k} \quad \mu_k = \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_{l \neq k}}$$

Note : attention aux unités. Selon les domaines μ est exprimé par moles μdN , par molécules μdn ou par unité de masse μdm

- **Energie interne, U**

- $U(S,V,n)$ est une fonction homogène de degré 1.

$$\text{U(S,V,n)} + \text{U(S,V,n)} = \text{U(2S,2V,2n)} = 2 \times \text{U(S,V,n)}$$

Théorème d'Euler :

$$U = S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_k} + V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_k} + \sum_k n_k \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n_{l \neq k}}$$

$$U = TS - pV + \sum_k \mu_k n_k \quad \text{Equation entière ou Equation entière de Gibbs}$$

- **Energie interne, U**

En différentiant l'équation entière de Gibbs :

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_k \mu_k dn_k + \sum_k n_k d\mu_k$$

Or : $dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k$

\Rightarrow $SdT - Vdp + \sum_k n_k d\mu_k = 0$ Equation de Gibbs-Duhem

$$U = TS - pV + \sum_k \mu_k n_k$$

Equation entière de Gibbs

$$SdT - Vdp + \sum_k n_k d\mu_k = 0$$

Equation de Gibbs-Duhem

Jusque ici on s'intéressait uniquement à des variations d'entropie ΔS . L'équation entière nécessite de définir une valeur absolue pour l'entropie :

Troisième principe de la thermodynamique (Postulat de Nernst-Planck) :
L'entropie d'un corps pur tend vers 0 quand la température tend vers 0 K.

Remarque 1 : Pour que l'entropie ne diverge pas quand la température tend vers 0, cela implique que la capacité calorifique de tout système tend vers 0 avec T.

$$\int_{T_i}^0 \frac{\delta Q}{T} = \int_{T_i}^0 \frac{C(T)dT}{T} \text{ converge} \Rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} C(T) = 0$$

Remarque 2 : L'impossibilité d'atteindre la température du 0 absolu est une conséquence du troisième principe de la thermodynamique.

Et avec la même démarche :

Forme entière

Forme différentielle

Energie interne

$$U = TS - pV + \sum_k \mu_k n_k$$

$$dU = TdS - pdV + \sum_k \mu_k dn_k$$

Enthalpie

$$H = U + pV = TS + \sum_k \mu_k n_k$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_k \mu_k dn_k$$

Energie libre

$$F = U - TS = -pV + \sum_k \mu_k n_k$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_k \mu_k dn_k$$

Enthalpie libre

$$G = H - TS = \sum_k \mu_k n_k$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_k \mu_k dn_k$$

Grand potentiel

$$\Phi_G = U - TS - \sum_k n_k \mu_k$$

$$d\Phi_G = -SdT - pdV - \sum_k n_k d\mu_k$$

Entropie

$$S = \frac{U}{T} - \frac{pV}{T} + \frac{1}{T} \sum_k \mu_k n_k$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{1}{T} \sum_k \mu_k dn_k$$

Potentiel chimique :

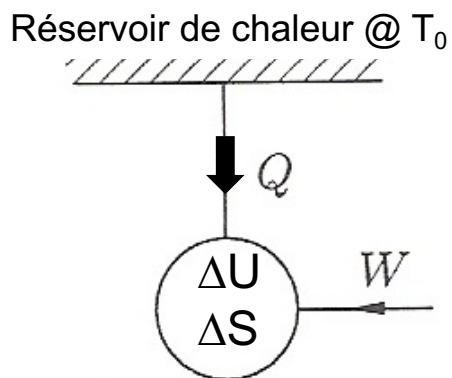
$$\begin{aligned}\mu_k &= \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S,V,n_{l \neq k}} & \mu_k &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_k} \right)_{T,V,n_{l \neq k}} & \mu_k &= \left(\frac{\partial H}{\partial n_k} \right)_{P,S,n_{l \neq k}} \\ \mu_k &= \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right)_{P,T,n_{l \neq k}} & \mu_k &= -T \left(\frac{\partial S}{\partial n_k} \right)_{U,V,n_{l \neq k}}\end{aligned}$$

Relations de Maxwell :

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,n_k} &= - \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,n_k} & \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial V} \right)_{S,n_k} &= - \left(\frac{\partial p}{\partial n_k} \right)_{S,V,n_{l \neq k}} \\ \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial p} \right)_{T,n_k} &= \left(\frac{\partial V}{\partial n_k} \right)_{p,T,n_{l \neq k}} & \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial T} \right)_{p,n_k} &= - \left(\frac{\partial S}{\partial n_k} \right)_{p,T,n_{l \neq k}}\end{aligned}$$

... et beaucoup d'autres ...

Système fermé, en contact avec un thermostat *unique* à la température T_0 , échangeant un travail W lors d'une transformation. Les températures initiales et finales sont T_0 , mais peuvent être différentes durant la transformation.



$$\Delta U = Q + W$$

$$\Delta S_{Th} = \frac{-Q}{T_0} = \frac{W - \Delta U}{T_0}$$

$$\Delta S_{Tot} = \Delta S_{Th} + \Delta S = \frac{W - \Delta U}{T_0} + \Delta S \geq 0$$

$$W = \Delta U - T_0 \Delta S + T_0 \Delta S_{Tot}$$

$$W = \Delta F + T_0 \Delta S_{Tot}$$

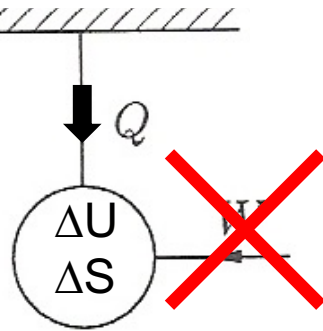
$$W \geq \Delta F$$

$$W_{moteur} = -W \leq -\Delta F$$

- Lors d'une transformation *isotherme*, ΔF est le travail *minimum* nécessaire pour effectuer la transformation.
- Lors d'une transformation *isotherme*, ΔF est le travail *maximum* que peut fournir le système lors de la transformation.
- Lors d'un cycle $\Delta F=0$, on retrouve l'interdit de Kelvin : $W_{monotherme} \geq 0$

Evolution *spontanée* d'un système fermé à *volume* et *température* constants.

Réservoir de chaleur @ T_0



$$\delta W = dF + T_0 dS_{Tot}$$

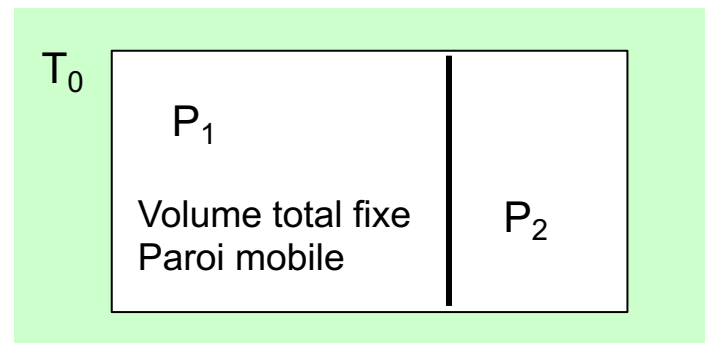
$$\delta W \geq dF$$

$$\delta W = 0$$

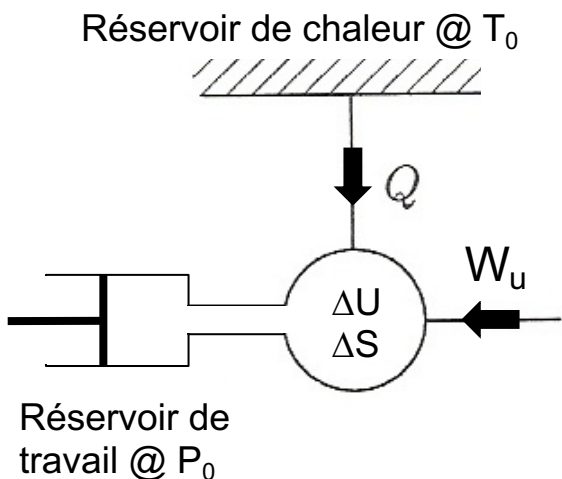
$$dF_{\text{Spontanée}} \leq 0$$

Un système fermé à *volume* et *température* constants évolue spontanément de sorte à *minimiser* son énergie libre. L'énergie libre joue le rôle d'une énergie *potentielle*.

Exemple :



Système fermé, en contact avec un *unique* réservoir de chaleur (thermostat) à la température T_0 , et un réservoir de travail (isobare, P_0) échangeant un travail utile W_u lors d'une transformation. Les températures et pression initiales et finales sont P_0 et T_0 , mais peuvent être différentes durant la transformation.



$$\Delta U = Q + W_u - P_0 \Delta V$$

$$\Delta S_{Th} = \frac{-Q}{T_0} = \frac{W_u - P_0 \Delta V - \Delta U}{T_0}$$

$$\Delta S_{Tot} = \Delta S_{Th} + \Delta S = \frac{W_u - P_0 \Delta V - \Delta U}{T_0} + \Delta S \geq 0$$

$$W_u = \Delta U + P_0 \Delta V - T_0 \Delta S + T_0 \Delta S_{Tot}$$

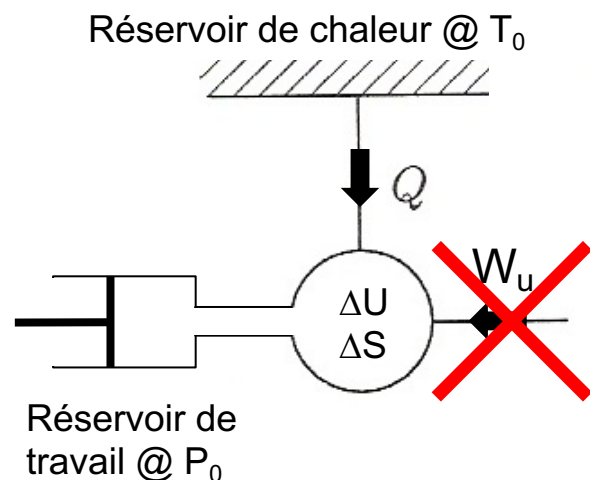
$$W_u = \Delta G + T_0 \Delta S_{Tot}$$

$$W_u \geq \Delta G$$

$$W_{u,moteur} = -W_u \leq -\Delta G$$

- Lors d'une transformation *isotherme* et *isobare*, ΔG est le travail nécessaire *minimum* à fournir pour effectuer la transformation.
- Lors d'une transformation *isotherme* et *isobare*, ΔG est le travail *maximum* que peut fournir le système lors de la transformation. Exemple : une pile électrique, une réaction chimique à P et T constant

Evolution *spontanée* d'un système fermé à *pression* et *température* constants.



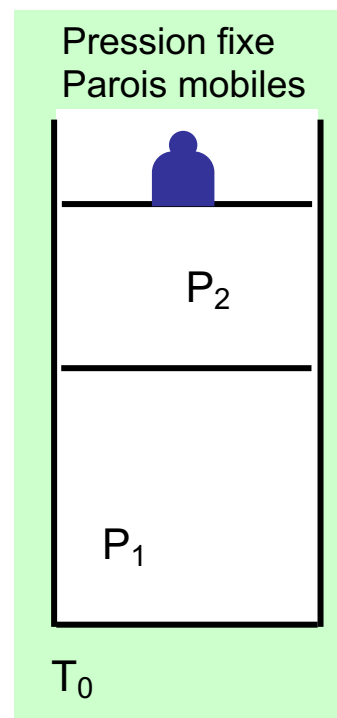
$$\delta W_u = dG + T_0 dS_{Tot}$$

$$\delta W_u \geq dG$$

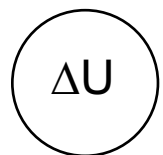
$$\delta W_u = 0$$

$$dG_{\text{spontanée}} \leq 0$$

Un système fermé à *pression* et *température* constants évolue spontanément de sorte à *minimiser* son enthalpie libre. L'enthalpie libre joue le rôle d'une énergie *potentielle*.

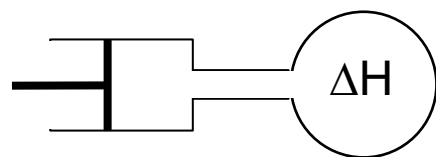
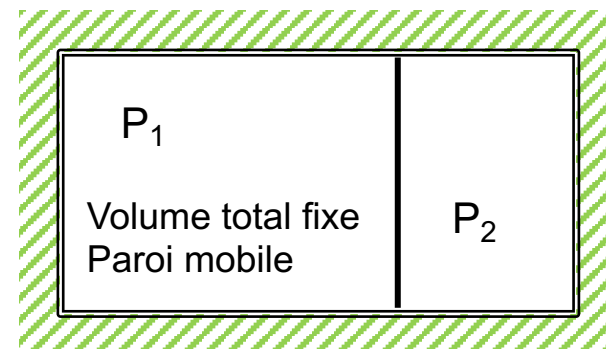


De la même manière :



$$dU_{\text{spontanée}} \leq 0$$

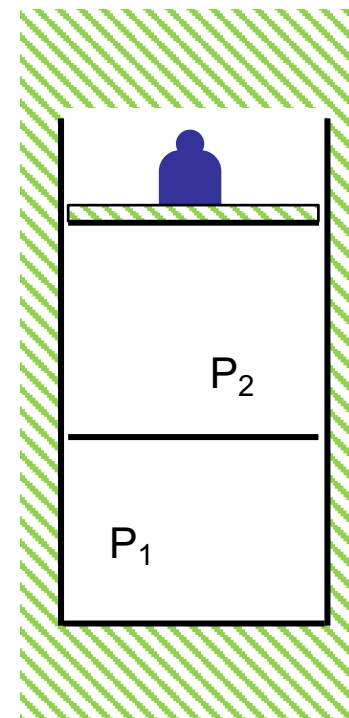
Un système fermé à *volume* et *entropie* constants évolue spontanément de sorte à *minimiser* son énergie interne. L'énergie interne joue le rôle d'une énergie *potentielle*.



Réservoir de travail @ P_0

$$dH_{\text{spontanée}} \leq 0$$

Un système fermé à *pression* et *entropie* constants évolue spontanément de sorte à *minimiser* son enthalpie. L'enthalpie joue le rôle d'une énergie *potentielle*.



• Résumé :

Variables "naturelles"
Potentiel thermodynamique pour un système fermé
quand ses variables "naturelles" sont constantes.

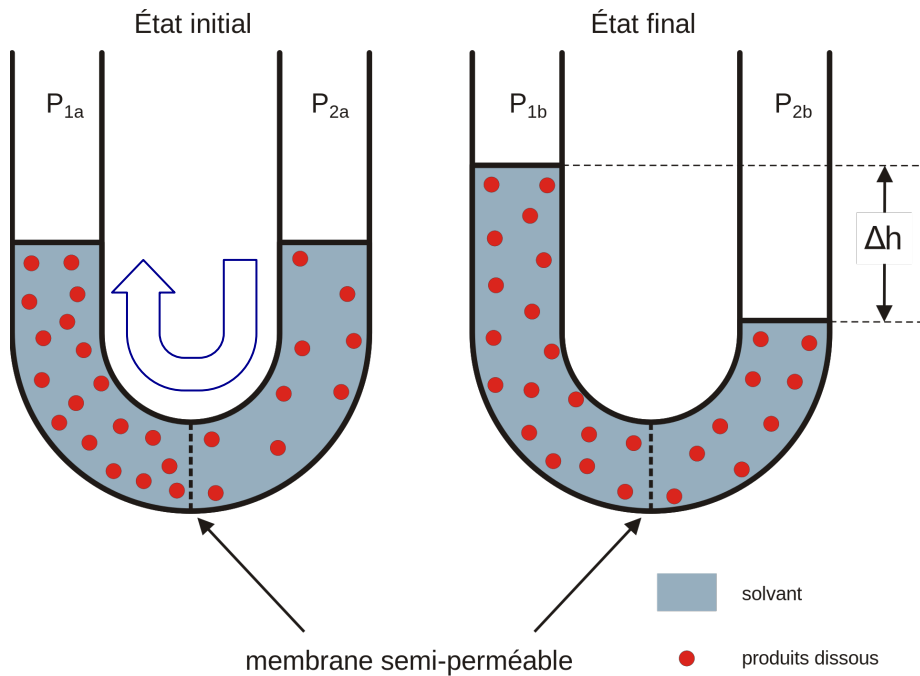
Variables conjuguées

Intensive	Extensive
P	V
T	S
μ	n

	P	V
T	Enthalpie libre G $dG_{\text{spontané}} \leq 0$ G minimum	Energie libre F $dF_{\text{spontané}} \leq 0$ F minimum
S	Enthalpie H $dH_{\text{spontané}} \leq 0$ H minimum	Energie interne U $dU_{\text{spontané}} \leq 0$ U minimum

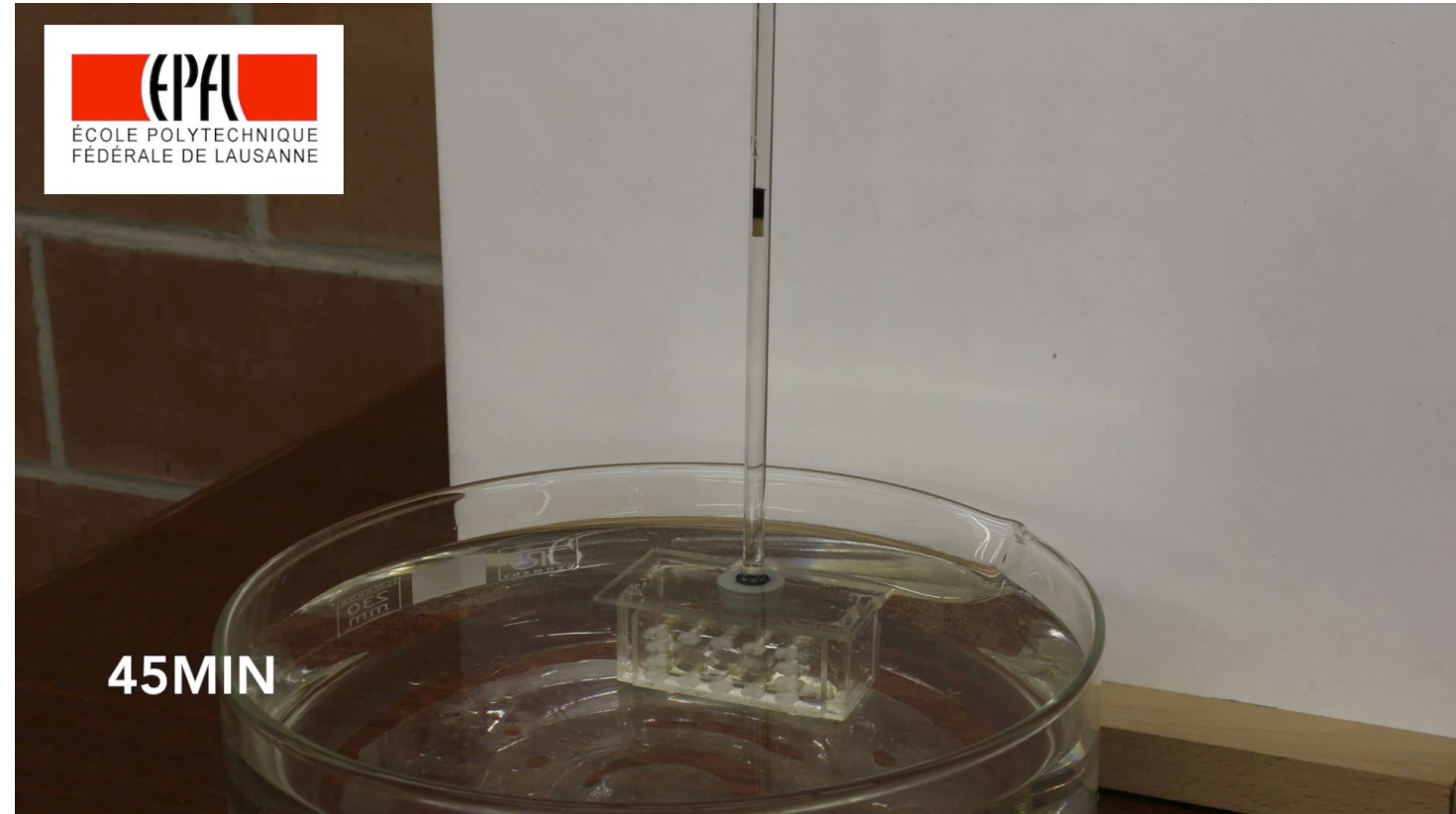
Pour un **système ouvert**, quelque soit les conditions opératoires la condition d'évolution spontanée devient : $\sum_k \mu_k dn_k \leq 0$

Exemple : osmose



$$\mu = \mu(0) + RT \ln(1 - x)$$

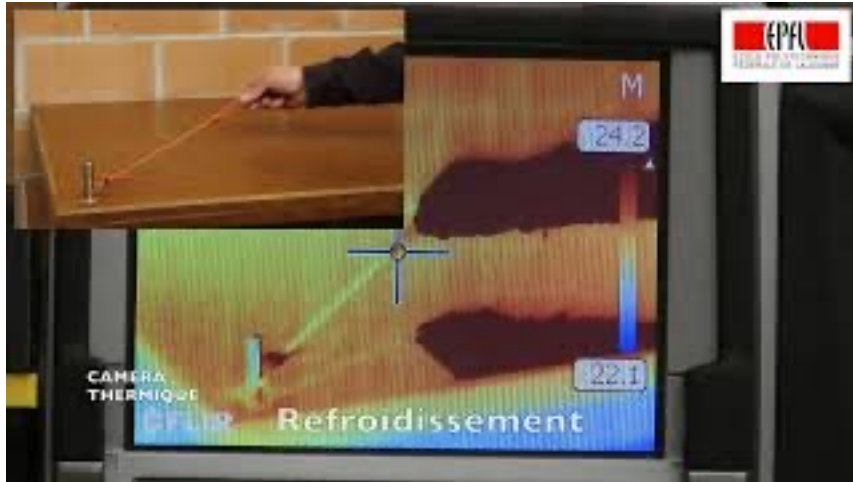
x : concentration molaire du soluté



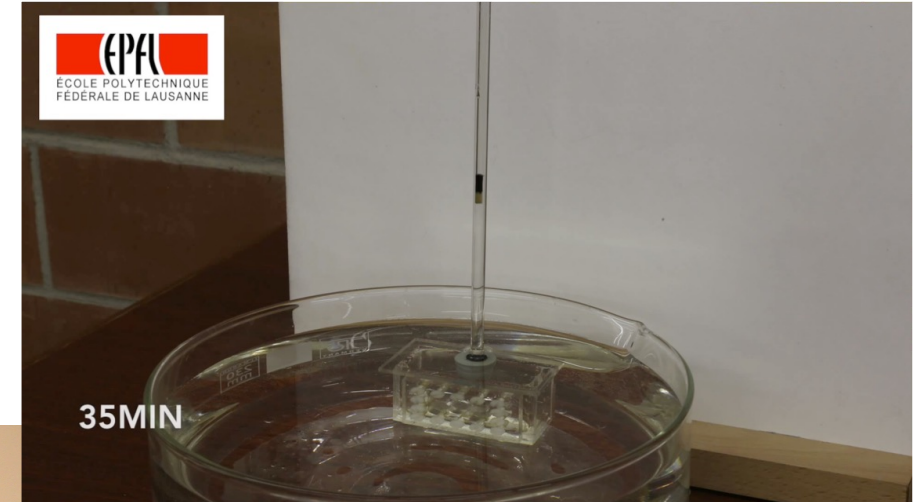
- 1 *Fonctions thermodynamiques*
- 2 *Relations de Maxwell*
- 3 *Potentiel chimique*
- 4 *Equation entière de Gibbs*
- 5 *Equation de Gibbs-Duhem*
- 6 *Potentiel thermodynamique*

Expériences auditoires EPFL : auditoires-physique.epfl.ch

Chaine YouTube : www.youtube.com/channel/UC4htKGfCRRkFylqAo8DGocg



Effet thermo-élastique



Osmose



Contraction du caoutchouc

C'est fini !

*Bonne chance et tous mes vœux de
réussite pour l'examen*

A theory is the more impressive the greater the simplicity of its premises, the more different kinds of things it relates, and the more extended its area of applicability. Therefore the deep impression that classical thermodynamics made upon me. It is the only physical theory of universal content which I am convinced will never be overthrown, within the framework of applicability of its basic concepts.

Albert Einstein