

4 Potentiels en thermodynamique

4.1 Relations fondamentales

Dans ce chapitre, nous commencerons tout d'abord par vous donner quelques relations fondamentales pour l'étude de la thermodynamique en prenant comme point de départ l'équation 14.

On relève alors la **relation de Gibbs**:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A \quad (37)$$

On rappelle qu'on peut exprimer la **température**, la **pression** et le **potentiel chimique** comme:

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} \quad p = -\frac{\partial U}{\partial V} \quad \mu_A = \frac{\partial U}{\partial N_A} \quad (38)$$

Ensuite en intégrant la relation 14 et après quelques simples modifications, nous obtenons la **relation d'Euler**:

$$U = TS - pV + \sum_{A=1}^r \mu_A N_A \quad (39)$$

Enfin, en dérivant cette équation et en la comparant à l'équation 14, il est alors possible de trouver la **relation de Gibbs-Duhem**:

$$SdT - Vdp + \sum_{A=1}^r N_A d\mu_A = 0 \quad (40)$$

4.2 Transformations de Legendre

La **transformation de Legendre** permet de passer d'un potentiel thermodynamique à un autre en utilisant la **transformation de Legendre**. En notant Fonction d'état d'une variable extensive $F(X)$ qui est strictement monotone et dérivable (bijective et inversible). On note alors la **grandeur intensive conjuguée** comme :

$$Y(X) = \frac{dF(X)}{dX} \quad \rightarrow \quad Y = \frac{F - G}{X} \quad (41)$$

Où $Y(X)$ est la pente de la tangente de la fonction $F(X)$ au point X . La tangente l'axe des ordonnées à l'origine au point G . La **transformée de Legendre** s'écrit alors:

$$G(Y) = F(X(Y)) - YX(Y) \quad (42)$$

Pour la suite, on notera $Y_i(X_1 \dots) = \frac{\partial F(X_1 \dots)}{\partial X_i}$ ce qui simplifiera la notation.

On définit ensuite la **courbure**:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial Y_i^2} = - \left(\frac{\partial^2 F}{\partial X_i^2} \right)^{-1} \quad (43)$$

4.3 Les potentiels thermodynamiques

En se rappelant des équations 37 et 38, il est possible de calculer ce que nous allons appeler **l'énergie libre** $F(T, V, \{N_A\})$ qui est la transformée de l'énergie interne $U(S, V, \{N_A\})$ par rapport à l'entropie S . On obtient alors:

$$F = U - \frac{\partial U}{\partial S} S = U - TS \quad (44)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A \quad (45)$$

et on peut alors calculer les variables d'état comme:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \quad p = -\frac{\partial F}{\partial V} \quad \mu_A = \frac{\partial F}{\partial N_A} \quad (46)$$

De la même façon, on pourra définir une variable appelée **Enthalpie** $H(S, p, \{N_A\})$ qui est la transformée de Legendre de $U(S, V, \{N_A\})$ par rapport au volume V . On obtient alors:

$$H = U - \frac{\partial U}{\partial V} V = U + pV \quad (47)$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A \quad (48)$$

et on peut donc calculer les variables d'état comme:

$$T = \frac{\partial H}{\partial S} \quad V = \frac{\partial H}{\partial p} \quad \mu_A = \frac{\partial H}{\partial N_A} \quad (49)$$

Enfin, on définira une variable appelée **l'énergie libre de Gibbs** $G(T, p, \{N_A\})$ qui est la transformée de Legendre de $U(S, V, \{N_A\})$ par rapport au volume V et à l'entropie S . On obtient alors:

$$G = U - \frac{\partial U}{\partial S} S - \frac{\partial U}{\partial V} V = U + pV - TS \quad (50)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A \quad (51)$$

et on peut donc calculer les variables d'état ainsi:

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} \quad V = \frac{\partial G}{\partial p} \quad \mu_A = \frac{\partial G}{\partial N_A} \quad (52)$$

4.4 Équilibre de sous-systèmes couplés à un réservoir

un **réservoir** (ou **bain**) peut être compris comme un grand système dont les variables d'état qui les caractérisent restent fixes lorsqu'ils sont couplés à un autre système. Par exemple, un réservoir de chaleur aura toujours une température constante. Un système couplé à un réservoir de chaleur aura alors une température d'équilibre égale à la température du réservoir. On peut considérer l'extérieur d'un système comme un réservoir.

En regardant quelques systèmes spécifiques, nous donnerons ici les conclusions auxquelles nous avons pu aboutir. En gros c'est un peu de l'étude de cas du coup je vous conseillerai d'aller directement voir dans les slides si vous voulez.

- Si un système rigide et diatherme est maintenu à température constante à l'aide d'un réservoir de chaleur, l'état d'équilibre mécanique entre ses sous-systèmes est celui qui minimise l'énergie libre du système.
- Si un système déformable et diatherme est maintenu à pression constante à l'aide d'un réservoir de travail, et que les transferts de chaleur entre les sous-systèmes et avec le réservoir de travail ont lieu à entropie constante, l'état d'équilibre thermique entre ses sous-systèmes est celui qui minimise l'enthalpie du système.
- Si un système déformable et diatherme est maintenu à température et pression constantes à l'aide d'un réservoir de chaleur et de travail, l'état d'équilibre chimique entre ses sous-systèmes est celui qui minimise l'énergie libre de Gibbs du système.
- La chaleur fournie à un système maintenu à pression constante par un réservoir de travail est égale à la différence d'enthalpie entre l'état initial et l'état final
- Le travail effectué sur un système maintenu à température constante par un réservoir de chaleur est égal à la différence d'énergie libre entre l'état initial et l'état final.
- L'apport énergétique de matière fournie à un système maintenu à température et pression constantes par un réservoir de chaleur et de travail est égal à la différence d'énergie libre de Gibbs entre l'état initial et l'état final.

4.5 Théorème de Schwartz et relations de Maxwell

Premièrement, le **théorème de Schwartz** nous dit que pour une fonction (d'état) continue et dérivable $f(x, y)$ dont les dérivées partielles sont continues et dérivables, on a alors:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f(x, y)}{\partial x} \right) \quad (53)$$

Ensuite, en appliquant ce théorème aux potentielles thermodynamiques, on obtient alors les **relations de maxwell** correspondantes. Par exemple, pour l'énergie interne $U(S, V)$ la relation de Schwartz et de maxwell correspondante sont (respectivement):

$$\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial V} \right) = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial u(S, V)}{\partial S} \right) \quad \text{et} \quad - \frac{\partial p(S, V)}{\partial S} = \frac{\partial T(S, V)}{\partial V} \quad (54)$$

Il est aussi possible d'utiliser le même principe en utilisant les autres potentielles thermodynamiques vu dans la section 4.3 pour avoir d'autres relations.

Nous noterons simplement ici qu'il existe une relation appelée **relation cyclique** qui est très utile et se déduit de la même façon:

$$\frac{\partial x(y, z)}{\partial x} \frac{\partial y(x, z)}{\partial z} \frac{\partial z(x, y)}{\partial x} = -1 \quad (55)$$

Nous vous laisserons voir par vous même les applications de cours directement dans les slides.