

Approche à l'équilibre thermodynamique

Equilibre : concepts de base

Systèmes fermés

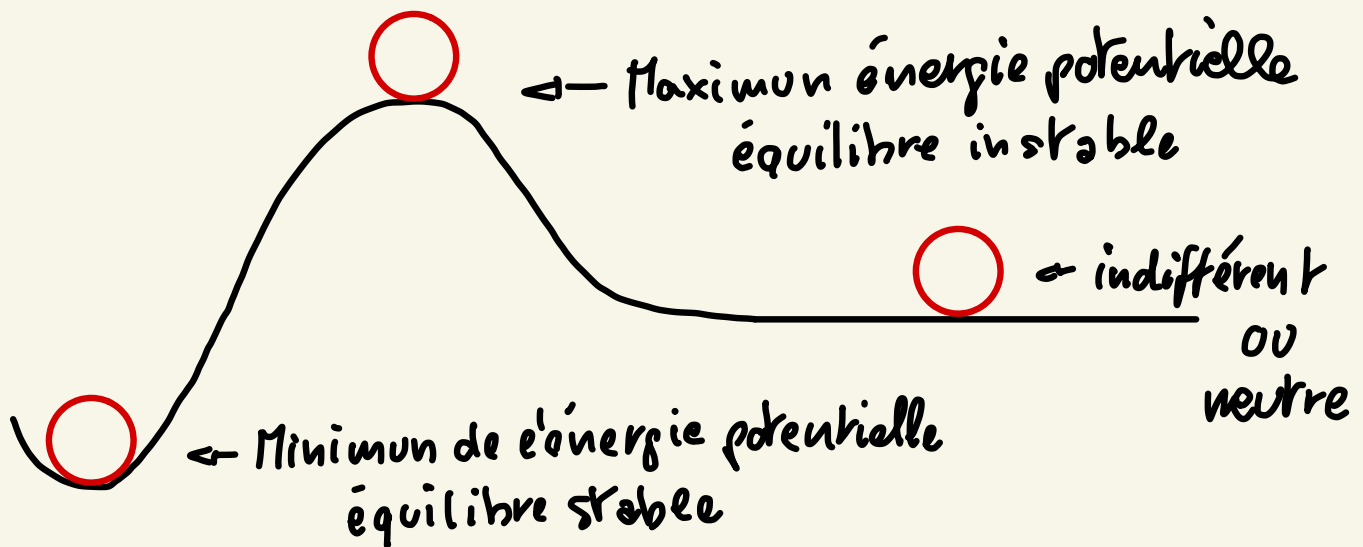
Potentils thermodynamiques

Exemples : la détente de Joule "revisited"

électrolyse de l'eau

Dans un système isolé ($\delta Q = \delta W = 0$) l'entropie doit augmenter ($\Delta S > 0$). $\Delta S = 0$ seulement pour des transformations réversibles, ou si l'on est à l'équilibre ($\equiv$ pas de transformations). Donc l'état d'équilibre correspond à $S = S_{\max}$, compatible avec les autres contraintes du système.

Quel type d'équilibre? En mécanique on a trois types d'équilibre.



En thermodynamique, le grand nombre de particules fait que les équilibres neutre et instable soient statiquement si peu probables que l'on considère qu'ils ne se réalisent jamais $\rightarrow$ équilibre $\equiv$ équilibre stable

Évolution vers l'équilibre $\rightarrow$ Quelle règle?

- système isolé ($\delta Q = 0, \delta W = 0$) et fermé (pas d'échange de matière) $\rightarrow \Delta S_{\text{tot}} > 0$

Donc celle-ci est la règle qu'on cherche.

Quelles sont les règles pour les systèmes non isolés et ouverts? comment ces systèmes vont-ils atteindre l'équilibre?

Idee: $dS \geq \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{irrév.}}$ avec $dS = \frac{\delta Q}{T} \Big|_{\text{rév}}$

donc on peut écrire que $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_i$ pour toutes transformations, où le terme $\delta Q/T$ est la variation d'entropie due aux échanges de chaleur qui peut être ≥ 0 .

$\delta S_i \geq 0$ est la "production d'entropie" qui sera

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta S_i = 0 \text{ transf. réversibles} \\ \delta S_i \rightarrow 0 \text{ à l'équilibre} \end{array} \right.$$

Nous voulons trouver des fonctions d'état dont la minimisation correspond à l'équilibre $\delta S_i \rightarrow 0$.

On appelle ces variables d'état les potentiels thermodyn.

Rappel = dérivée et dérivées partielles

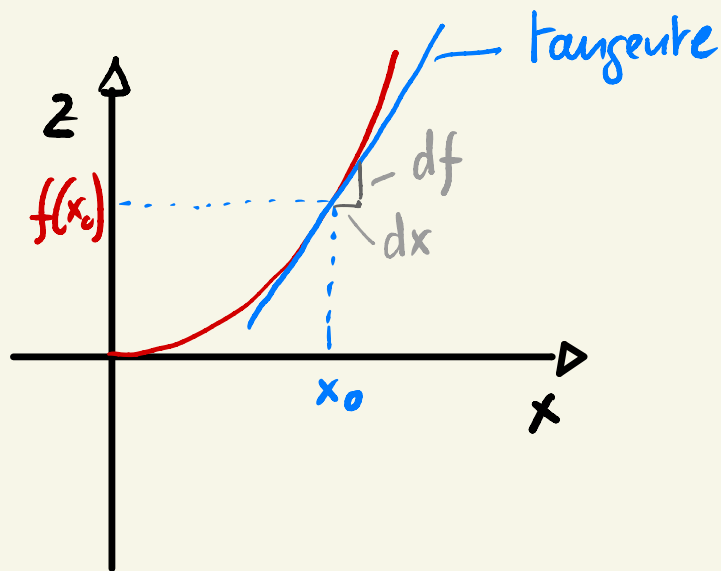
Considérons une fonction $z = f(x)$ qui dépend de la variable x . La dérivée est définie comme

$$\frac{df}{dx}(x_0) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x_0 + h) - f(x_0)}{h}$$

On peut l'indiquer avec f' , f_x , $\frac{d}{dx}$

La dérivée représente le coefficient angulaire de la droite tangente à la fonction en un point

Ex. $z = f(x) = x^2$



La différentielle df

$$df = f_x dx$$

représente l'incrément de la fonction df pour une variation dx infinitésimale

Et si la fonction dépend de plusieurs variables?

On doit introduire les dérivées partielles.

Considérons une fonction de deux variables

$$z = f(x, y)$$

On définit les dérivées partielles selon x et y comme suit

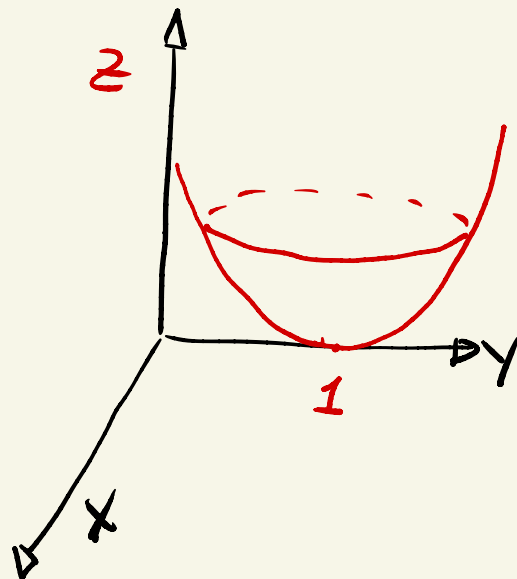
$$\frac{\partial f}{\partial x}(x_0, y_0) = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x_0 + h, y_0) - f(x_0, y_0)}{h}$$

$$\frac{\partial f}{\partial y}(x_0, y_0) = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{f(x_0, y_0 + k) - f(x_0, y_0)}{k}$$

On les indique avec $\frac{\partial}{\partial x}$, f_x , ∂_x et $\frac{\partial}{\partial y}$, f_y , ∂_y

Quelle signifient-elles ?

Regardons avec un exemple : $z = f(x, y) = x^2 + (y-1)^2$



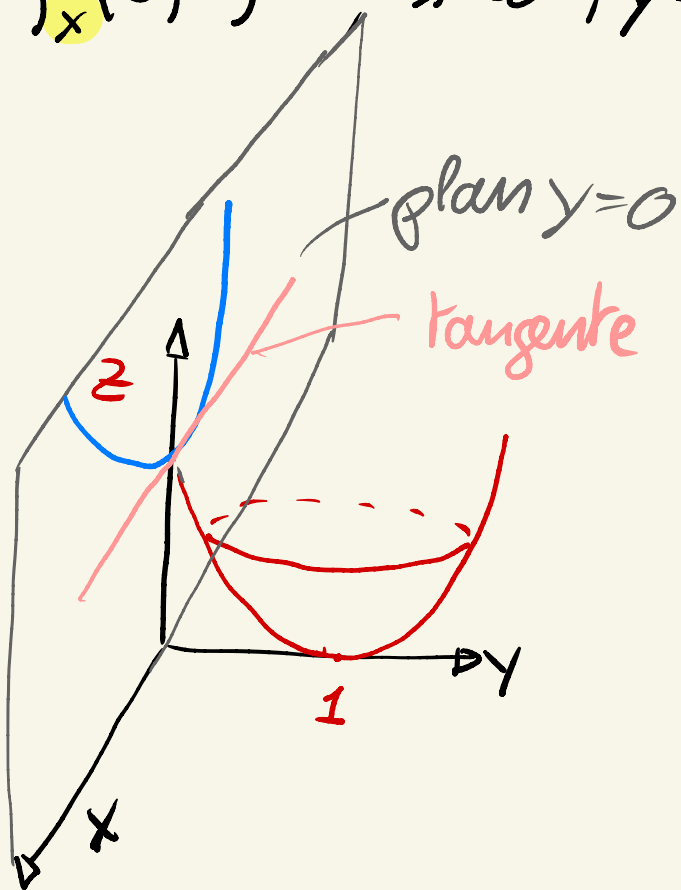
Nous voulons

calculer

$$f_x(0, 0)$$

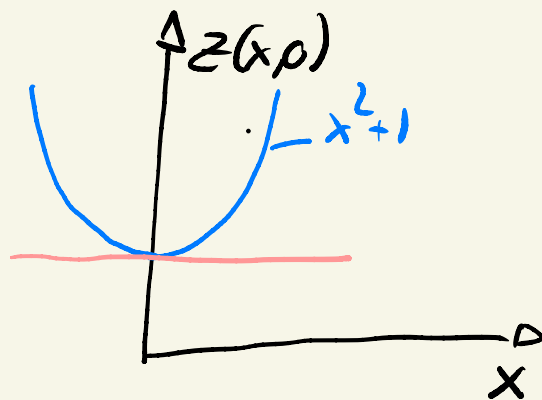
$$f_y(0, 0)$$

$$f_x(0,0) \quad x=0, y=0$$

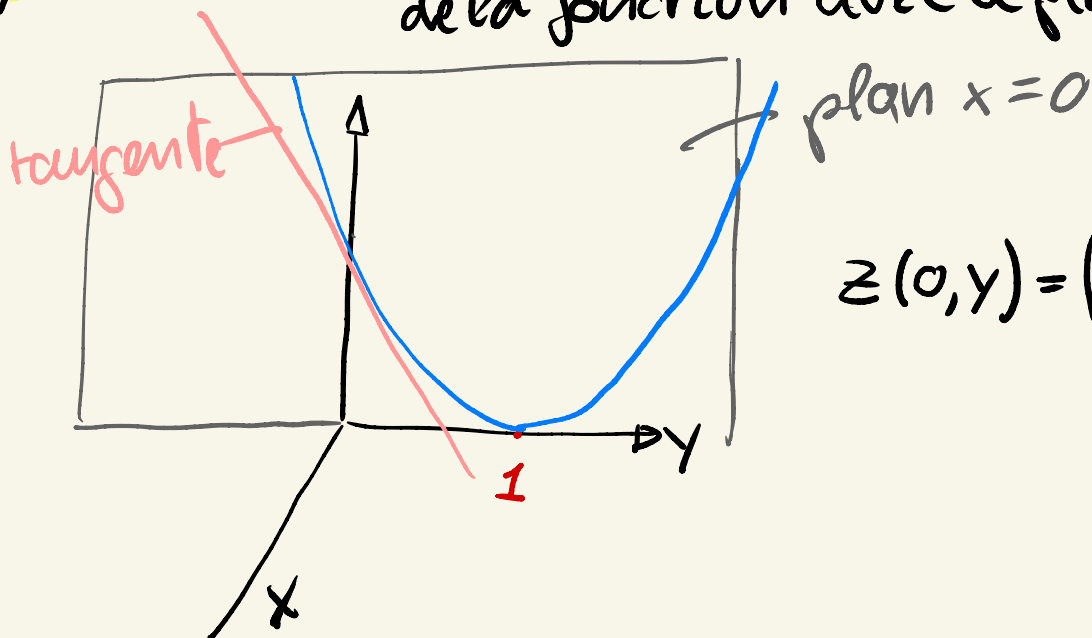


→ on est en train de calculer l'intersection de la fonction avec le plan $y=0$

$$z(x,0) = x^2 + (y-1)^2 = x^2 + 1$$



$f_y(0,0)$ → on est en train de calculer l'intersection de la fonction avec le plan $x=0$



$$z(0,y) = (y-1)^2$$

Donc : $f(x, y) = x^2 + (y-1)^2$

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

à $x=0, y=0$

$$f_x(0,0) = 0$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = 2(y-1)$$

$$f_y(0,0) = -2$$

Le différentiel maintenant doit tenir en compte que l'on peut se déplacer dans deux directions

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

De manière générale :

$$f(x, y, \dots, z) \rightarrow df = f_x dx + f_y dy + \dots + f_z dz$$

- Potentielles thermodynamiques et **systemes fermés** (sans échange de matière avec le monde extérieur)
On considère une seule composante et une seule phase.
Dans ce qui suit, différentes conditions expérimentales (par ex. V , ou p , ou T qui restent constante ou varient) donnent lieu à différents potentiels thermodynamiques

1) Système isolé ($\delta Q = \delta W = 0$)

$dU = 0$, $dS > 0$ (l'entropie augmente jusqu'à sa valeur maximale) et à l'équilibre :

$$\begin{cases} dS = 0 \\ S = S_{\max} \end{cases}$$

2) Systèmes à volume et entropie constants

$$dV = 0 \rightarrow p dV = \delta W = 0 \quad \text{donc} \quad dU = \delta Q$$

$$dU = \delta Q = T dS - T dS_i = -T dS_i \leq 0$$

$$dU \leq 0 \rightarrow U \text{ diminue jusqu'à } U = U_{\min} \text{ qui}$$

donne la condition d'équilibre.

Résultat assez intuitif : comme $\delta W = 0$, l'énergie interne peut uniquement diminuer pour atteindre l'équilibre à S constante.

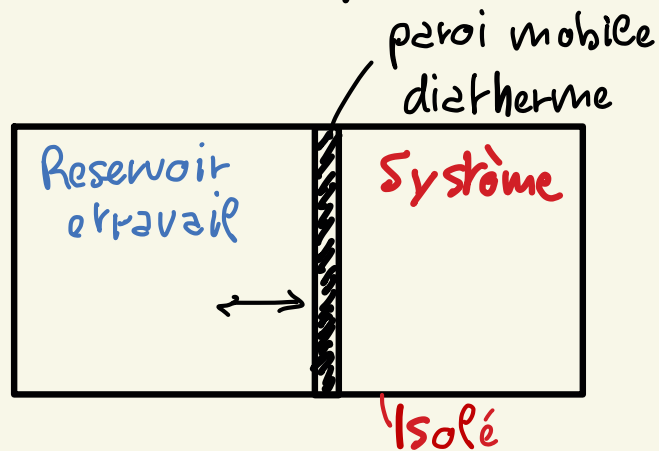
3) Systèmes à pression et entropie constantes

$$dS = 0 = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_i \rightarrow \delta S_i = - \frac{\delta Q}{T} = - \frac{dU + p dV}{T}$$

comme $dU = \delta Q - \delta W$,

mais $p = \text{const}$ donc

$$p dV = d(pV). \quad V dP = 0$$



$$\delta S_i = - \frac{dU + p dV}{T} = \frac{-dU + d(pV)}{T} = - \frac{d(U + pV)}{T} \geq 0$$

Def. Enthalpie : $H = U + pV$

$-dH \geq 0 \rightarrow dH \leq 0 \rightarrow \text{équilibre} = \text{minimisation de } H$

H est une combinaison de variables d'état, donc elle est aussi une variable d'état.

En général (pas des contraintes sur les variations de p, T etc...), pour des variations infinitésimales réversibles:

$$dH = dU + p dV + V dp = \delta Q - p dV + p dV + V dp = T dS + V dp$$

La variation de H est liée à des variations de S et p

S et p sont les "variables naturelles" de H :

$H = H(S, p)$ et donc, en utilisant les dérivées partielles,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right) dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right) dp \rightarrow \begin{cases} T = \frac{\partial H}{\partial S} \\ V = \frac{\partial H}{\partial p} \end{cases}$$

$V, p \rightarrow$ variables mécaniques

$S, T \rightarrow$ variables thermiques

Important: considérons un processus à pression constante (par ex. dans les réactions chimiques)

$$dH = dU + p dV = \delta Q \text{ comme } dU = \delta Q - \delta W = \delta Q - p dV$$

donc dH ou ΔH donne la chaleur échangée.

$\Delta H > 0 \rightarrow$ endothermique (système absorbe de la chaleur)

$\Delta H < 0 \rightarrow$ exothermique (système donne de la chaleur)

H est beaucoup plus simple à traiter que δQ puisque elle est une variable d'état, donc les valeurs sont tabulées!

Ex. 1 Dans une transition de phase ($p = \text{const.}$)

$$\Delta H = m\Delta \quad (\Delta \equiv \text{chaleur latente})$$

Note: On peut considérer que U est l'énergie nécessaire à "créer" un système dans le vide.

$H = U + pV$ peut être interpréter comme l'énergie nécessaire à "créer" un système et lui "faire de la place" (le terme pV de l'enthalpie correspond au travail nécessaire pour "faire de la place")

Autrement dit, si on annéanti un système on obtient une énergie H : la somme de l'énergie interne plus le travail fait par l'environnement autour qui colapse.

4) Système à Température et volume constants.

Ce cas est de grand intérêt pratique, car il est assez facile expérimentalement fixer T et V .

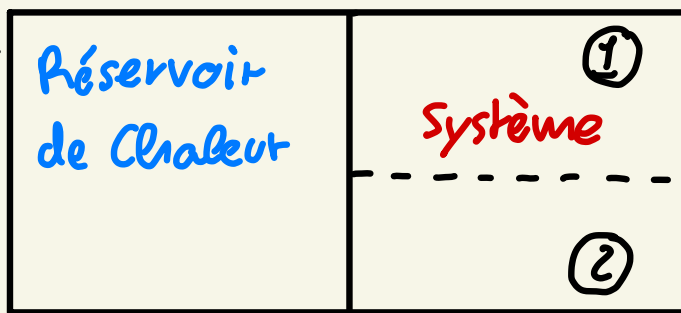
$$\Delta S_i = dS - \frac{\delta Q}{T} = dS - \frac{dU}{T} \quad (\text{car } dV=0 \rightarrow p dV = \delta W = 0)$$

$$\text{donc } \Delta S_i = \frac{T dS - dU}{T} \underset{T=\text{const}}{=} - \frac{dU - d(TS)}{T} \geq 0$$

Déf: Energie libre (de Helmholtz) $F = U - TS$

$dF \leq 0 \rightarrow \text{équilibre} \equiv \text{minimisation de } F$

bain thermique



paroi immobile

F aussi est une fonction d'état. En général, son différentiel pour une transformation réversible peut s'exprimer comme

$$dF = dU - \underbrace{T}_{SQ} dS - S dT = dU - SQ - S dT = -SQ - S dT =$$

$$= -p dV - S dT = -(p dV + S dT).$$

Donc, les "variables naturelles" de F sont V, T

$$F = F(V, T) \quad dF = \frac{\partial F}{\partial V} dV + \frac{\partial F}{\partial T} dT$$

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V}, \quad S = - \frac{\partial F}{\partial T}$$

F est l'énergie libre et correspond à l'énergie (travail) qu'on peut extraire d'un système à $T = \text{const}$:

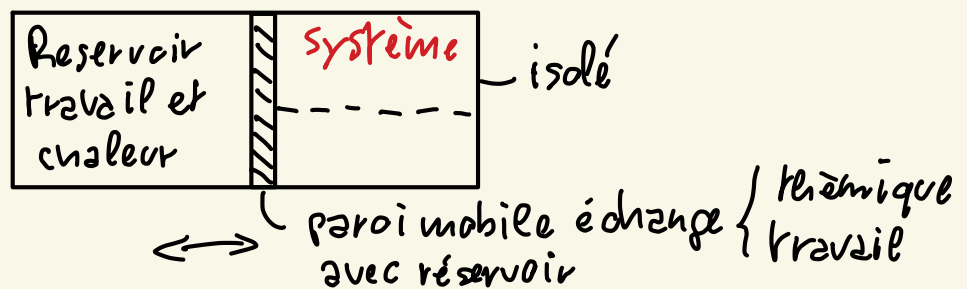
$$\Delta W = p \Delta V = - \Delta F$$

5) Systèmes à pression et température constantes
(Cas pratique très important - Ex. Transition de phase au
polier de liquéfaction)

$$\begin{aligned} \delta S_i &= \frac{Tds - \delta Q}{T} = \frac{\delta Q - dU + p dV}{T} = - \frac{dU + p dV - T ds}{T} = \\ &= - \frac{dU + d(pV) - d(TS)}{T} = \text{comme } \begin{cases} T = \text{const.} \\ p = \text{const.} \end{cases} \\ &= - \frac{d(U + pV - TS)}{T} = - \frac{d(H - TS)}{T} \geq 0 \end{aligned}$$

Déf. : Energie libre de Gibbs (ou enthalpie libre) $G = H - TS$

$dG \leq 0 \rightarrow$ équilibre $\equiv$ minimisation de G



Note: G est très utile en chimie, comme beaucoup de réactions ont lieu à température et pression constantes

G représente l'énergie nécessaire pour créer un système, en tenant en compte du travail pour lui faire de la place et de l'énergie transférée spontanément de l'environnement.

G est aussi une fonction d'état et son différentiel est
pour des transformations réversibles

$$\begin{aligned} dG &= d(U + pV - TS) = \cancel{T dS} - \cancel{p dV} + p dV + V dp - \cancel{T dS} - S dT \\ &= V dp - S dT \end{aligned} \quad dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Donc, les "variables naturelles" de G sont p et T

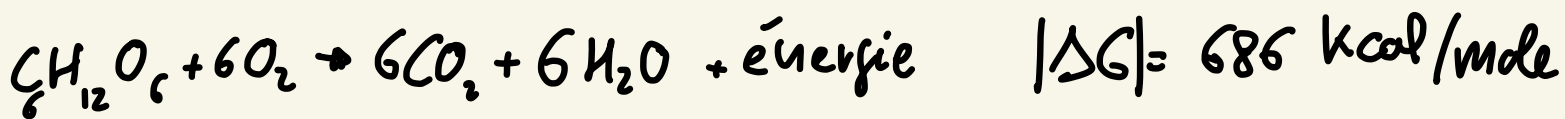
$$G = G(p, T) \quad dG = \frac{\partial G}{\partial p} dp + \frac{\partial G}{\partial T} dT$$

$$V = \frac{\partial G}{\partial p}, \quad S = - \frac{\partial G}{\partial T}$$

Réactions chimiques

ΔG donne l'énergie maximale qu'on peut extraire d'une
réaction en tenant en compte de tout ce qu'il y a autour.

Ex. Oxidation du glucose (métabolisme des cellules)



Si $\Delta G < 0$ la réaction libère de l'énergie et a lieu
spontanément.

Pour la réaction d'oxidation $\Delta G = -686 \text{ kcal/mole}$ (spontanée).

Pour la réaction inverse $\Delta G = +686 \text{ kcal/mole}$ et on a besoin
de l'énergie pour la produire (photosynthèse).

Resumé : 4 fonctions d'état définissent les propriétés d'un système thermodynamique et son approche à l'équilibre.

Fonction d'état	Condition pour l'équilibre	Variation différentielle
U énergie interne	$U \rightarrow U_{\min}$ V, S const.	$dU = TdS - pdV$
$H = U + pV$ enthalpie	$H \rightarrow H_{\min}$ p, S const.	$dH = Vdp + TdS$
$F = U - TS$ énergie libre de Helmh.	$F \rightarrow F_{\min}$ V, T const.	$dF = -(pdV + SdT)$
$G = H - TS$ énergie libre de Gibbs	$G \rightarrow G_{\min}$ p, T const.	$dG = Vdp - SdT$

Approche à l'équilibre thermodynamique

Equilibre : concepts de base

Systèmes fermés

Potentils thermodynamiques

Exemples : la détente de Joule "revisited"

électrolyse de l'eau

La détente de Joule "revisited" d'un gaz réel

Un gaz idéal (parfait) fait une expansion dans un récipient rigide et adiabatique. Nous avons vu que ces deux conditions impliquent $\delta Q = 0$ et $\delta W = 0$.

Ponc en utilisant le premier principe

$dU = \delta Q - \delta W = 0$, mais comme pour un gaz parfait $dU = nC_V dT \rightarrow dU = 0$ implique que la détente est une transformation isotherme $dT = 0$ pour un gaz parfait.

Que se passe-t-il pour un gaz réel?

Analysons le problème avec les potentiels thermodynamiques pour un gaz réel.

$$dU = \delta Q - \delta W = T dS - p dV \quad \text{comme } dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Considérons le système de la détente avec

$$dU = 0 \rightarrow T dS - p dV = 0$$

$$S = S(T, V)$$

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV \quad \text{en substituant}$$

$$T \left[\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV \right] - p dV = 0$$

Mais nous avons vu que

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V} \quad , \quad S = - \frac{\partial F}{\partial T}$$

Si on dérive deux fois :

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = - \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \quad \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = - \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}$$

donc

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T$$

$$\text{Mais } nC_V = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_V = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \quad \text{puisque } dQ = T dS$$

En substituant:

$$nC_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV - P dV = 0$$

$$nC_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV = 0$$

$$\boxed{\left(\frac{dT}{dV} \right)_U = - \frac{1}{nC_V} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right]}$$

Un gaz réel est décrit par l'équation d'état:

$$\left(P + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad v = \frac{V}{n} \rightarrow \text{volume molaire}$$

$$\text{Donc} \quad P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{v-b} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V (v-b) = R$$

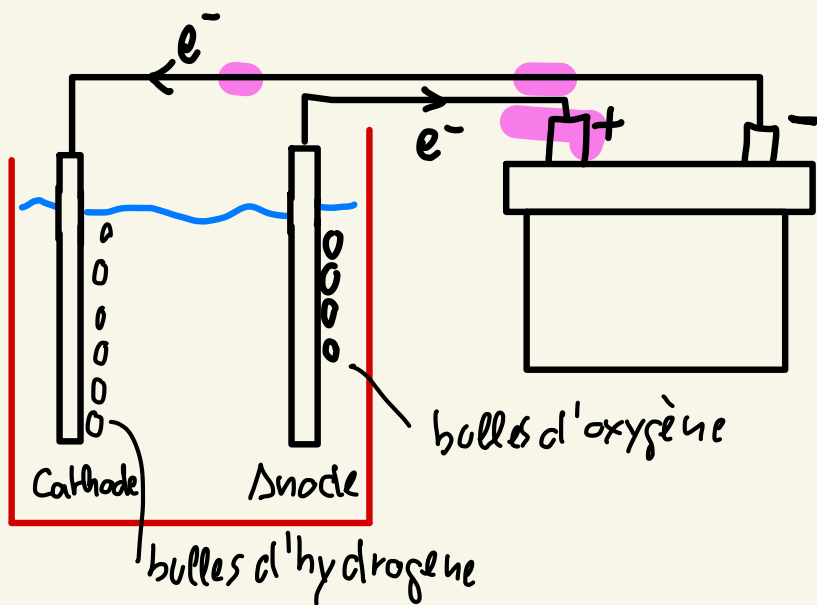
$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{RT}{v-b} = P + \frac{a}{v^2}$$

$$\text{Et donc:} \quad \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = - \frac{1}{nC_V} \frac{a}{v^2} < 0} \rightarrow \text{Refroidissement}$$

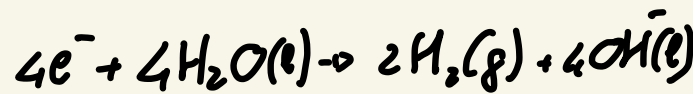
Exemple d'application des potentiels thermodynamiques

Electrolyse de l'eau.

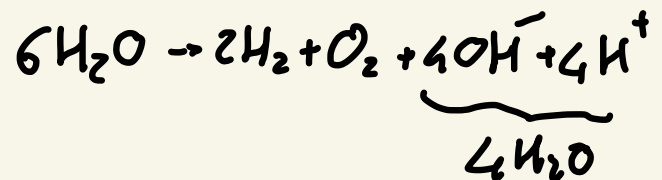
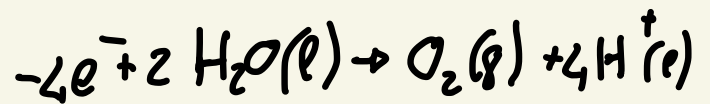
Pour séparer oxygène et hydrogène on peut appliquer un potentiel électrique à deux électrodes d'un métal inerte (platine) immergées dans l'eau.



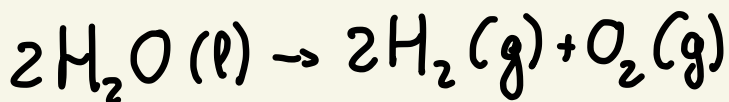
A la cathode



A l'anode



Réaction totale (décomposition de l'eau)



La réaction a lieu à $\left\{ \begin{array}{l} p = \text{const.} \\ T = \text{const.} \end{array} \right.$ $E_x = 1013 \text{ mbar}$
 $E_x = 25^\circ C \approx 298 K$

Question: Combien d'énergie électrique doit être fournie par la batterie pour séparer 1 mole d'eau?

Des tables thermodynamiques nous connaissons les quantités

{	1) ΔH	enthalpie de formation de l'eau
	2) ΔS	entropie dans la dissociation de l'eau

1) Enthalpie de formation de l'eau $\Delta H_{\text{eau}} = -286 \text{ kJ/mole}$

qui est négative et donc la réaction est exothermique (libère de la chaleur) et spontanée. Celle-ci correspond (en valeur absolue) à l'énergie que l'on doit fournir au système pour la dissociation, plus celle pour l'expansion du gaz qui sont produits.

Doit-on fournir toute cette énergie pour l'électrolyse par la batterie?

No, puisque la transformation n'est pas à entropie constante (les gaz sont moins ordonnés que les liquides). L'environnement fournit la quantité d'énergie $T\Delta S$. Donc on doit fournir une énergie équivalente non pas à ΔH mais à $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. La transformation est à T, p constantes et donc c'est ΔG qui compte!

Note: on pourrait calculer la variation d'énergie interne ΔU causée par la dissociation en utilisant la définition $H = U + pV$. On peut calculer pV en négligeant le volume du liquide par rapport au gaz:

$$p \Delta V \approx p \Delta V_{\text{gaz}} = n R T = \underset{n}{1.5} \times \underset{R}{8.3} \times \underset{T}{298} = 3.7 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V \rightarrow \Delta U = \Delta H - p \Delta V_{\text{gaz}} = 286 \text{ kJ} - 3.7 \text{ kJ} = \\ \approx 282 \text{ kJ pour la dissociation d'une mole de } \text{H}_2\text{O}.$$

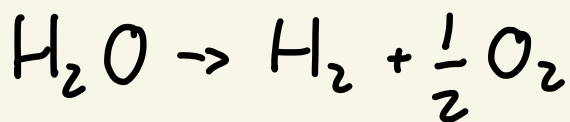
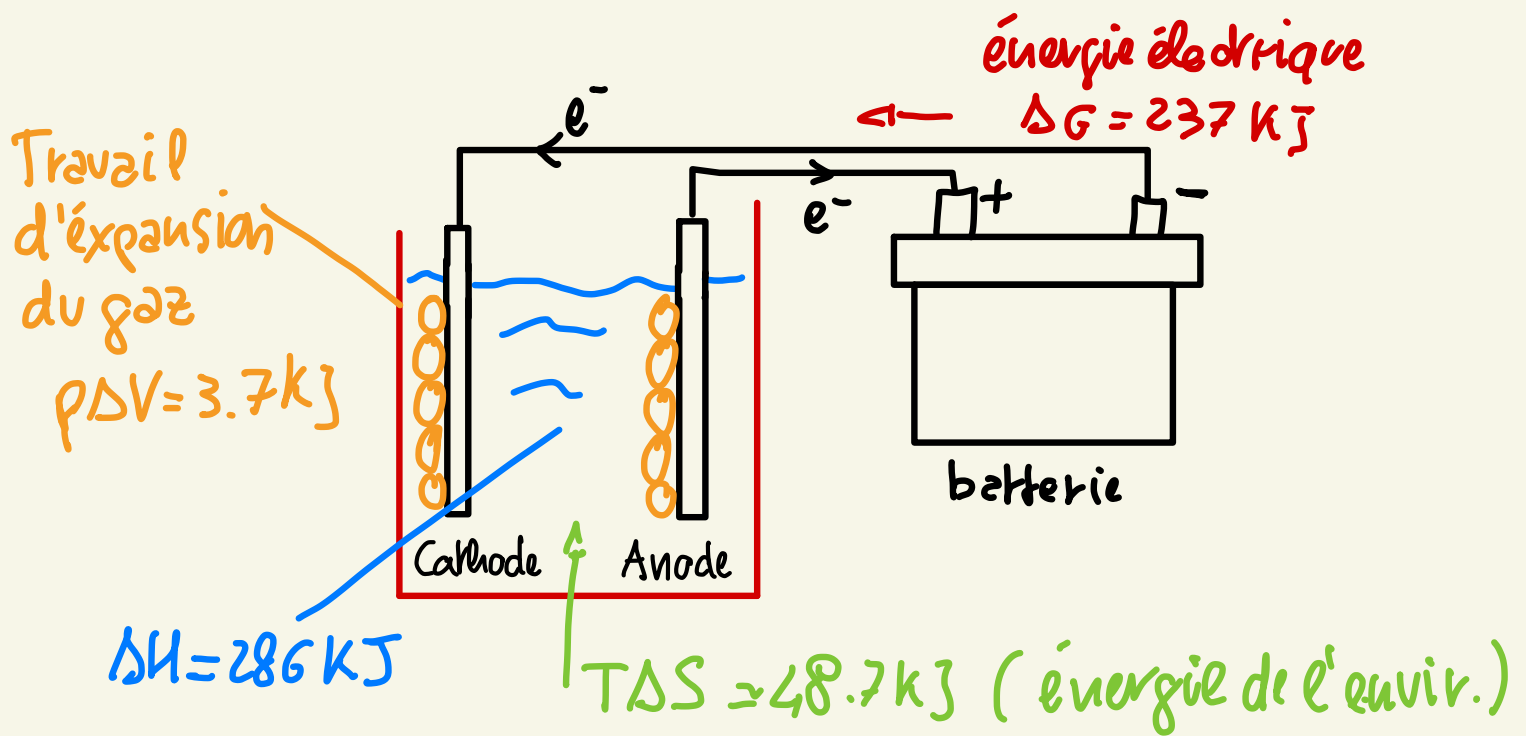
2) Augmentation d'entropie dans la dissociation de H_2O

$$\Delta S = 163 \text{ J/K (per mole)} \rightarrow T \Delta S = 48.7 \text{ kJ}$$

Donc l'énergie électrique à fournir est:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S = 286 \text{ kJ} - 48.7 \text{ kJ} = 237 \text{ kJ (per mole)}$$

Regardons le bilan énergétique globale dans le diagramme



1 mole 1 mole $\frac{1}{2}$ mole

Note : le processus à l'envers produit de l'énergie
(pile à combustible, space shuttle, voitures, etc...)
Voir demo et exercice