

POTENTIELS THERMODYNAMIQUES

I - RAPPEL SUR LES BILANS ÉNERGÉTIQUE ET ENTROPIQUE

I - 1 - bilan énergétique

- Le **1^{er} principe** de la thermodynamique permet de faire le bilan énergétique d'un système fermé.
- Considérons un système **fermé au repos**. Lors d'une transformation de l'état d'équilibre **I** à l'état d'équilibre **F**, le 1^{er} principe s'écrit : $\Delta U = W + Q$
où W est le travail échangé avec le milieu extérieur et Q le transfert thermique.

- Dans le cas des forces de pression $\delta W = -P_{ext}dV \Rightarrow W = \int_1^2 -P_{ext}dV$
Si $P_{ext} = Cte \Rightarrow W = P_{ext}(V_2 - V_1)$
- Si la transformation est réversible $\delta W = -PdV \Rightarrow W = \int_1^2 -PdV$

I - 2 - bilan entropique

- Le **2nd principe** permet de faire le bilan entropique :

$$\delta S = \delta S_{échange} + \delta S_{créée} \Rightarrow \Delta S = S_F - S_I = S_{échange} + S_{créée}$$

$$\delta S_{créée} \geq 0 \quad \delta S_{créée} > 0 \text{ si irréversible} \quad \delta S_{créée} = 0 \text{ si réversible}$$

- Si le système est en contact thermique avec une **source de chaleur** idéale (**thermostat**) à la température T_e , alors : $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_e} \Rightarrow S_e = \frac{Q}{T_e}$

- Pour un système **isolé**, $\Delta S = S_{créée} > 0 \Rightarrow$ un système isolé évolue vers l'état d'entropie maximale (ou vers **-S minimale**) : c'est un critère d'évolution.

Par contre pour un système quelconque (non isolé) le seul critère d'évolution qu'on a est l'entropie créée $S_{créée} \geq 0 \Rightarrow \Rightarrow$ ce critère pose un problème car $S_{créée}$ n'est pas une fonction d'état.

II - POTENTIELS THERMODYNAMIQUES

Pour des transformations données (c.a.d, pour des conditions imposées au système) on va chercher à construire des fonctions des **paramètres d'état** et éventuellement des **conditions extérieures** qui donneront le sens d'évolution du système.

La connaissance de ces fonctions dans les états I et F nous permettra de savoir si la transformation $I \rightarrow F$ est possible et de déterminer l'état d'équilibre final connaissant l'état d'équilibre initial.

- On montrera que ces fonctions sont **minimales à l'équilibre**. Elles seront appelées **potentiels thermodynamiques** par analogie avec l'énergie potentielle en mécanique, elle aussi minimale à l'équilibre stable.

■ pour les systèmes fermés thermiquement isolés, la fonction $-S$ appelée **néguentropie** est un potentiel thermodynamique.

On appelle **potentiel thermodynamique**, toute fonction d'état permettant de déterminer l'évolution spontanée d'un système libéré de certaines contraintes extérieures et telle que :

- elle décroît lors d'une évolution spontanée
- elle est minimale lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique.

III - ÉVOLUTIONS MONOTHERMES

Considérons un système thermodynamique qui évolue en contact avec un thermostat à la température T_0 constante. L'évolution de ce système est donc **monotherme**.

$$1^{\text{er}} \text{ ppe} \Rightarrow \Delta U = W + Q$$

$$2^{\text{nd}} \text{ ppe} \Rightarrow \Delta S = S_e + S_c = \frac{Q}{T_0} + S_c \quad \Rightarrow Q = T_0 \Delta S - T_e S_c$$

$$\Rightarrow \Delta U = W + T_0 \Delta S - T_e S_c \quad \text{or} \quad T_0 \text{ et } S_c > 0$$

$$\Rightarrow \Delta U - T_0 \Delta S \leq W \quad \Rightarrow \Delta(U - T_0 S) \leq W \quad \text{équation (1)}$$

III - 1 - fonction F^*

III - 1 - a - travail maximal récupérable

$$\text{équation (1)} \quad \Rightarrow \quad \Delta(U - T_e S) \leq W$$

on fait apparaître une nouvelle fonction $F^* = U - T_0 S$ dont la variation vérifie $\Delta F^* \leq W$

On parle de **travail récupérable** si $W < 0$.

Le **travail récupérable** est $W_r = |W| = -W$

$$\Delta F^* \leq W \quad \Rightarrow -\Delta F^* \geq -W \quad \Rightarrow |W| = -W = W_r \leq -\Delta F^*$$

égalité pour une transformation **réversible**

Conclusion :

La quantité ΔF^* représente le **travail maximal récupérable** au cours d'une transformation monotherme. La travail maximal étant récupéré au cours d'une **transformation réversible**.

III - 1 - b - transformation monotherme isochore

■ Considérons une transformation **non spontanée** d'un système, en contact avec un thermostat de température T_0 où l'extérieur peut récupérer du travail $W = W_u + W_{\text{pression}}$

■ Si la transformation est monotherme **isochore**, alors $W_{\text{pression}} = 0$

$$\Delta F^* \leq W \quad \Rightarrow \quad \Delta F^* \leq W_u \quad \text{où } W_u \text{ est le travail utile.}$$

■ Si le système est susceptible de céder du travail à l'extérieur $\Rightarrow (W_u < 0)$, alors au cours d'une transformation **monotherme isochore**, on a $\Delta F^* \leq W_u \Rightarrow |W_u| = -W_u \leq -\Delta F^*$

Conclusion :

Au cours d'une transformation **monotherme** et **isochore**, le travail récupérable $W_r = -W_u = |W_u|$ au cours de l'évolution ne peut excéder $-\Delta F^*$: $|W_u| \leq -\Delta F^*$. Ce travail est maximal si la transformation est réversible.

III - 1 - c - transformation monotherme isochore spontanée

■ Considérons un système fermé en contact avec un thermostat à la température T_o et évoluant à **volume constant (transformation isochore)**.

transformation isochore $\Rightarrow W_{\text{pression}} = 0$

■ supposons qu'il n'y a pas d'autre forme de travail (transformation spontanée) $\Rightarrow W_u = 0$

équation (2) $\Rightarrow \Delta F^* \leq 0$

pour une transformation élémentaire $dF^* \leq 0$

La fonction F^* diminue jusqu'à ce qu'elle ne puisse plus évoluer. Elle est donc minimale à l'équilibre.

Conclusion :

Pour un système fermé n'échangeant aucun travail, la fonction F^* diminue au cours d'une transformation **monotherme isochore**. Elle est minimale à l'équilibre. C'est le **potentiel thermodynamique** des systèmes fermés en évolution monotherme et isochore.

Remarque :

T_o est la température du thermostat (milieu extérieur). F^* est une fonction qui s'exprime à l'aide des variables du système et du milieu extérieur.

Application 1

Retrouver l'énoncé de Kelvin du second principe de la thermodynamique: *au cours d'un cycle monotherme, un système ne peut que recevoir du travail et fournir de la chaleur.*

cycle \Rightarrow État initial \equiv État final $\Rightarrow \Delta F^* = 0 \Rightarrow 0 \leq W \Rightarrow$ le système reçoit du travail

\Rightarrow pas de moteur monotherme

Application 2

Un morceau de fer à la température T_1 est jeté dans un lac d'eau à la température T_o . Grâce à la notion de potentiel thermodynamique, vérifier que la température finale de ce morceau de fer est égale à celle de l'eau du lac.

Le système (morceau de Fer) évolue de manière monotherme et isochore

\Rightarrow on potentiel thermodynamique est $F^* = U - T_o S \Rightarrow F^* = C_v T - C_v T \ln(T) + F_o^*$

À l'équilibre $\left(\frac{dF^*}{dT}\right)_{T=T_{eq}} = 0 \Rightarrow C_v - C_v T_o \frac{1}{T_{eq}} = 0 \Rightarrow T_{eq} = T_o$

III - 2 - fonction G^*

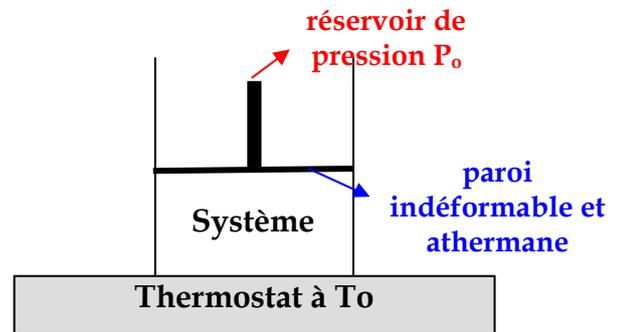
III - 2 - a – transformation monotherme, monobare et travail maximal récupérable

Considérons un système thermodynamique qui subit une **transformation monotherme et monobare** : le système est en contact avec un thermostat à la température T_o et avec un **réservoir restant à la pression P_o** (appelé *réservoir de pression*).

$$W = W_u + W_{pression} = W_u - P_o \Delta V$$

équation (1) $\Rightarrow \Delta U - T_o \Delta S \leq W_u - P_o \Delta V$

$$\Rightarrow \Delta U - T_o \Delta S + P_o \Delta V \leq W_u \quad \Rightarrow \quad \Delta(U + P_o V - T_o S) \leq W_u$$



on fait apparaître une nouvelle fonction $G^* = U + P_o V - T_o S$

$$G^* = F^* + P_o V = H^* - T_o S$$

avec $H^* = U + P_o V$

■ Si le système fournit du travail $W_u < 0 \Rightarrow \Delta G^* \leq W_u \Rightarrow -\Delta G^* \geq -W_u$

Conclusion :

Au cours d'une transformation **monotherme et monobare**, le **travail récupérable $W_r = -W_u = |W_u|$** au cours de l'évolution ne peut excéder la **diminution de la fonction G^* : $|W_u| \leq -\Delta G^*$** . Ce travail est **maximal si la transformation est réversible**

III - 2 - b - transformation monotherme, monobare spontanée

S'il n'y a pas de travail autre que celui des forces de pression, c'est à dire si $W_u = 0$, alors $\Delta G^* \leq 0$

Conclusion :

Pour un **système fermé ne recevant de travail que des forces de pression**, la fonction G^* diminue au cours d'une transformation **monotherme, monobare**. Elle est **minimale à l'équilibre**. C'est le **potentiel thermodynamique** des systèmes fermés en évolution monotherme monobare.

Application 3

Une mole d'un gaz parfait à la température T_1 et sous la pression P_1 , se trouve dans un récipient fermé par un piston, libre de se déplacer sans frottements. L'air extérieur est à la température T_o et pression P_o constantes. Le piston et le récipient sont de bons conducteurs thermiques : les parois sont diathermanes. Initialement, le piston est bloqué ($P_1 > P_o$) et le gaz est à la température T_1 . À l'instant $t = 0$, on débloque le piston et on attend l'équilibre thermique.

1 - À l'aide du potentiel thermodynamique de cette transformation, montrer qu'à l'état final $T_f = T_o$ et $P_f = P_o$

2 - Exprimer ΔG^* entre l'état initial et l'état d'équilibre.

A.N : $P_1 = P_o/2$ et $T_1 = 2 T_o$.

| | |
|-------|-------|
| T_1 | T_o |
| P_1 | P_o |

1 - La transformation est monotherme monobare. \Rightarrow fonction G^*

$$dG^* = dU + P_0 dV - T_0 dS$$

$$dU = C_v dT \quad \text{et} \quad dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

$$PV = nRT = RT \quad \Rightarrow \quad dV = R \frac{dT}{P} - RT \frac{dP}{P^2}$$

$$\Rightarrow dG^* = C_v dT + P_0 R \frac{dT}{P} - RT P_0 \frac{dP}{P^2} - C_p \frac{T_0}{T} dT + RT_0 \frac{dP}{P}$$

$$dG^* = \left(C_v + P_0 \frac{R}{P} - C_p \frac{T_0}{T} \right) dT + \frac{R}{P} \left(T_0 - T \frac{P_0}{P} \right) dP$$

$$dG^* = 0 \Rightarrow \begin{cases} C_v + C_p (\gamma - 1) \frac{P_0}{P} - C_p \frac{T_0}{T} = 0 \\ T_0 - T \frac{P_0}{P} = 0 \end{cases} \Rightarrow T = T_0 \quad \text{et} \quad P = P_0$$

$$2 - \Delta G^* = C_v (T_0 - T_1) + P_0 \left(\frac{RT_0}{P_0} - \frac{RT_1}{P_1} \right) - C_p T_0 \ln \left(\frac{T_0}{T_1} \right) + RT_0 \ln \left(\frac{P_0}{P_1} \right)$$

$$\Delta G^* = C_p (T_0 - T_1) - R (T_0 - T_1) + RT_0 \left(1 - \frac{P_0 T_1}{P_1 T_0} \right) - C_p T_0 \ln \left(\frac{T_0}{T_1} \right) + RT_0 \ln \left(\frac{P_0}{P_1} \right)$$

$$\Delta G^* = C_p T_0 \left(1 - \frac{T_1}{T_0} + \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) \right) + RT_0 \left(1 - \frac{P_0}{P_1} + \ln \left(\frac{P_0}{P_1} \right) \right) - RT_0 \left(1 - \frac{T_1}{T_0} \right) \left(1 - \frac{P_0}{P_1} \right)$$

$$P_1 = \frac{P_0}{2} \quad \text{et} \quad T_1 = 2T_0 \quad \Rightarrow$$

$$\Delta G^* = C_p T_0 (-1 + \ln 2) + RT_0 (-1 + \ln 2) - RT_0 = C_p T_0 (-1 + \ln 2) + RT_0 (-2 + \ln 2) < 0$$

La fonction G^* a diminué

IV - FONCTIONS ÉNERGIE LIBRE F ET ENTHALPIE LIBRE G**IV - 1 - énergie libre F**

Les fonctions F^* et G^* sont fonctions des paramètres d'état du système et des paramètres extérieurs : **ce ne sont pas des fonctions d'état du système.**

■ Définissons deux nouvelles fonctions d'état proches de F^* et G^* mais **ne faisons intervenir que les variables d'état du système.**

■ Si l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre thermique avec l'extérieur, alors $T_i = T_0$ et $T_f = T_0$

La fonction $F = U - TS$ coïncide avec la fonction F^* .

La fonction $F = U - TS$ est appelée **énergie libre.**

■ Un cas particulier de transformation correspondant à ces conditions est la transformation **isotherme** où à chaque instant la température du système est identique à la température du thermostat.

■ On a $\Delta F \leq W$ Si de plus l'évolution est **isochore** et **que le seul travail reçu est celui des forces de pression**, cette relation s'écrit : $\Delta F \leq 0$

Conclusion :

Pour une évolution **monotherme** et telle que $T_i = T_f = T_o$, $\Delta F \leq W$. Pour une évolution **monotherme et isochore**, si le travail est uniquement celui des forces de pression $\Delta F \leq 0$. L'égalité est obtenue pour une transformation **réversible. isotherme et isochore**. Pour une transformation élémentaire isotherme et isochore $dF \leq 0$

IV - 2 - enthalpie libre G

■ Si l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur, alors $T_i = T_o$ et $T_f = T_o$, $P_i = P_o$ et $P_f = P_o$

La fonction $G = U - TS + PV = F + PV = H - TS$ coïncide avec la fonction G^* .

■ Un cas particulier de transformation correspondant à ces conditions est la transformation **isotherme et isobare** où à chaque instant la température et la pression du système sont identiques à celles du milieu extérieur.

■ On a $\Delta G \leq W_r$ Si de plus l'évolution **il n'y a pas de travail autre que celui des forces de pression**, cette relation s'écrit $\Delta G \leq 0$

Conclusion :

Pour une évolution **monotherme et monobare** telle que $T_i = T_f = T_o$ et $P_i = P_f = P_o$, $\Delta G \leq W_r$. S'il n'y a pas d'autre travail que celui des efforts de pression alors $\Delta G \leq 0$. L'égalité est obtenue pour une évolution **réversible**. Pour une évolution élémentaire isotherme et isobare $dG \leq 0$

V - LES FONCTIONS CARACTÉRISTIQUES ET LEURS VARIABLES NATURELLES

À partir d'une fonction d'état donnée et de variables d'état, on peut toujours construire une nouvelle fonction d'état. Le problème est de savoir si celle-ci est intéressante ou pas, compte tenu des contraintes imposées au système.

■ **fonction énergie interne U :**

$$dU = TdS - PdV$$

⇒ **U(S, V)** fonction des **variables naturelles S et V**

■ **fonction enthalpie H :**

$$H = U + PV \quad \Rightarrow \quad dH = TdS + VdP$$

⇒ **H(S, P)** fonction des **variables naturelles S et P**

■ **fonction énergie libre F ou fonction de Helmholtz:**

$$F = U - TS \quad \Rightarrow \quad dF = -SdT - PdV$$

⇒ **F(T, V)** fonction des **variables naturelles T et V**

■ **fonction enthalpie libre G ou fonction de Gibbs :**

$$G = U - TS + PV \quad \Rightarrow \quad dG = -SdT + VdP$$

⇒ **G(T, P)** fonction des **variables naturelles T et P**

Remarques :

① **Relations Gibbs – Helmholtz**

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

$$\Rightarrow \quad U = -T^2 \frac{\partial \left(\frac{F}{T}\right)_V}{\partial T} \quad \text{et} \quad H = -T^2 \frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)_P}{\partial T}$$

② à partir de la fonction F on peut déterminer l'équation d'état grâce à la relation $-P = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ et l'entropie **S(T, V)** grâce à $-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$

Puis connaissant l'énergie libre et l'entropie, on peut déterminer $U = F(T, V) + TS(T, V)$ puis toutes les autres fonctions d'état

⇒ **F** est une **fonction caractéristique**.

De même pour la fonction **G** →→ **V(T, P)** puis **S(T, P)**

$$H(T, P) = G(T, P) + TS(T, P)$$

Application 4

Un gaz (gaz de photons) est caractérisé par une fonction d'état P(V, T) et une énergie interne U et une entropie S.

Son énergie libre est donnée par : $F(T, V) = -\frac{1}{3} \sigma VT^4$ où $\sigma = \text{Cte}$

Donner les caractéristiques de ce gaz.

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \frac{4}{3} \sigma VT^3$$

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{3} \sigma T^4$$

$$U = F + TS = \sigma VT^4$$

③ On a construit un certain nombre de potentiels thermodynamiques:

| Évolution | Potentiel Thermodynamique |
|------------------------|---------------------------|
| Adiabatique | -S |
| Monotherme et isochore | F* |
| Isotherme et isochore | F |
| Monotherme et monobare | G* |
| Isotherme et isobare | G |

À part le premier ($-S$), ces potentiels thermodynamiques correspondent à un système soumis uniquement aux efforts de pression. S'il y a une autre source de travail, on construit le potentiel en appliquant les 2 principes de la thermodynamique → → → **application 5**

Application 5

Un récipient indéformable possède la forme d'un demi-cylindre de révolution de rayon r , de longueur h suivant Oz (l'axe Oz est horizontal). Une section droite du dispositif est représentée ci-contre.

Une paroi OA , homogène, de masse M , mobile sans frottement autour de l'axe Oz sépare ce récipient en deux compartiments étanches contenant chacun une mole d'un même gaz parfait. L'ensemble est en équilibre thermodynamique à la température T , fixée par un thermostat.

La capacité calorifique à volume constant C_V du gaz est supposée indépendante de la température et on négligera celles du cylindre et du piston devant celle du gaz.

La position de la paroi est repérée par l'angle α qu'elle fait avec la verticale. Quand $\alpha = 0$, les deux compartiments ont même volume.

1 - Quel est le potentiel thermodynamique du système complet (cylindre + gaz + piston) pour cette transformation?

2 - Quelles sont les positions d'équilibre du piston?

$$1 - \text{Le 1}^{\text{er}} \text{ principe} \Rightarrow \Delta U = \Delta U_{\text{gaz}} + \Delta U_{\text{cyl}} + \Delta U_{\text{paroi}} = W + Q$$

$$\text{Le 2}^{\text{nd}} \text{ principe} \Rightarrow \Delta S = \Delta S_{\text{gaz}} + \Delta S_{\text{cyl}} + \Delta S_{\text{paroi}} = \frac{Q}{T} + S_c$$

$$\Delta U_{\text{gaz}} \gg \Delta U_{\text{cyl}}, \Delta U_{\text{paroi}} \quad \text{et} \quad \Delta S_{\text{gaz}} \gg \Delta S_{\text{cyl}}, \Delta S_{\text{paroi}}$$

La seule force qui travaille est le poids du piston (volume total est constant) :

$$\delta W = -dE_p \quad \Rightarrow \quad W = -\Delta E_p$$

$$\Delta S = \frac{Q}{T} + S_c \quad \Rightarrow \quad \Delta S - \frac{Q}{T} = S_c \geq 0 \quad \Rightarrow \quad T\Delta S - Q \geq 0$$

$$\Delta U = W + Q \quad \Rightarrow \quad Q = \Delta U - W \quad \Rightarrow \quad T\Delta S - \Delta U + W \geq 0$$

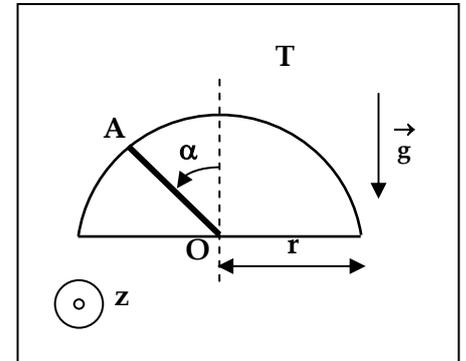
$$\Rightarrow T\Delta S - \Delta U - \Delta E_p \geq 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta(E_p + U - TS) \leq 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta(F_{\text{gaz}} + E_p) \leq 0$$

$$\Rightarrow \text{le potentiel thermodynamique pour le système complet est : } F_{\text{tot}} = F_{\text{gaz}} + E_p$$

2 – Exprimons F_{tot} en fonction de α :

$$dF_{\text{gaz}} = dU - TdS - SdT = -PdV - SdT \quad \text{or} \quad T = Cte$$

$$dF_{\text{gaz}} = -PdV = -\frac{nRT}{V}dV \quad \Rightarrow \quad F_{\text{gaz}} = -nRT \ln\left(\frac{V}{V_0}\right) + F_0(V_0, T)$$



$$F_{gaz} = F_{droite} + F_{gauche} = -nRT \ln\left(\frac{V_{droite}}{V_o}\right) - nRT \ln\left(\frac{V_{gauche}}{V_o}\right) + 2F_o(V_o, T)$$

$$= -RT \ln\left(1 - \frac{4\alpha^2}{\pi^2}\right) + 2F_o(V_o, T)$$

$$E_p = \frac{1}{2}Mgr \cos \alpha + Cte$$

$$F_{tot} = -RT \ln\left(1 - \frac{4\alpha^2}{\pi^2}\right) + \frac{1}{2}Mgr \cos \alpha + Cte + 2F_o(V_o, T)$$

$$\text{Position d'équilibre} \Rightarrow \frac{dF}{d\alpha} = 0 \quad (T = 0)$$

$$\Rightarrow \sin \alpha = \frac{\alpha}{1 - \frac{4\alpha^2}{\pi^2}} \frac{16R}{\pi^2 Mgr} T$$

$$\text{Étude graphique} \Rightarrow \text{si } T \geq T_c, \alpha = 0 \quad \text{et} \quad T < T_c, \alpha = 0, \pm\alpha_1$$