Chapitre 3 : Fonctions thermodynamiques

L'objectif de cette partie est de mettre en place un certain nombre d'outils qui rendent plus facile l'application des deux principes et l'expression des conditions d'équilibre d'un système.
Le formalisme est parfois un peu lourd et indigeste mais les concepts sous-jacents et les applications sont relativement simples.

1. Rappel sur la transformation de Legendre

Soit f une fonction réelle de 2 variables (x,y), sa différentielle s'écrit :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy = u(x,y)dx + v(x,y)dy$$

On désire changer par exemple la variable x par la variable $u=\frac{\partial f}{\partial x}$. C'est-à-dire passer du jeu (x,y) au jeu (u,y).
Soit g une fonction de (u,y) définie par g(u,y)=f(x,y)-ux; alors dg=df-udx-xdu.
D'où dg=vdy-xdu ; g est donc la fonction recherchée avec $x = -\frac{\partial g}{\partial u}$ et $v = \frac{\partial g}{\partial y}$

2. Fonction thermodynamique caractéristique : U(S,V)

Si seules les forces de pression qui travaillent, on a : $dU = \delta Q - PdV = TdS - PdV$.

- la température thermodynamique $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$
- la pression thermodynamique $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$

T et S d'une part P et V d'autre part sont des **variables conjuguées** : l'une est extensive et l'autre intensive.

Généralisation : A tout paramètre extensif du système x on peut associer une grandeur intensive X définie par: $X = \left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)_{S,V}$, d'où $dU = TdS - PdV + Xdx$;

Xdx représente le travail élémentaire échangé avec le milieu extérieur autre que le travail des forces de pression.

Remarques :

(1) La différentielle de l'entropie S s'écrit : $dS = \frac{1}{T}dU + \frac{P}{T}dV + \frac{X}{T}dx$ c'est-à-dire que l'entropie S est une fonction des variables (U,V,x).
(2) Pour des systèmes adiabatiques isochores, l'énergie interne est minimum : $dU \le 0$ pour $V = cte$, $Q = 0$.
(3) Pour des systèmes isochores d'énergie interne constante, l'entropie S est maximum : $dS = 0$ pour V = cte, U = cte.

3. Autres fonctions caractéristiques

- Energie libre de Helmholtz : F(T,V)

La transformation de Legendre permet d'avoir : F(T,V) = U(S,V)-TS

Sa différentielle est dF = - SdT – PdV. On a donc $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ et $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$

Cette **fonction caractéristique, F,** s'appelle **énergie libre** ou **fonction de Helmholtz**.

Remarque : Les transformations isothermes et isochores s'effectuent spontanément de façon à faire décroitre l'énergie libre, F.

- Enthalpie libre : H(S,P)

H(S,P) = U(S,V) + PV, d'où on calcule directement : dH = TdS + VdP;

$$\text{Donc on a : } T = \left.\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \text{ et } V = \left.\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$$

Cette **fonction caractéristique, H,** s'appelle **enthalpie (libre)**.

Remarque

Dans un système adiabatique-isobare abandonné à lui-même, se produisent des processus irréversibles qui ont pour effet de diminuer l'enthalpie H jusqu'à ce qu'un minimum soit atteint, correspondant à un état d'équilibre : $dH \leq 0$ pour Q=0 et P=cte.

- Energie libre de Gibbs : G(T,P)

La fonction G(T,P) est donnée par : G(T,P) = F(T,V) + PV = U(S,V) – TS + PV

Ce qui donne dG = - SdT + VdP; c'est-à-dire que : $-S = \left.\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ et $V = \left.\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T$

Cette **fonction G** s'appelle **énergie libre de Gibbs (dite aussi enthalpie libre de Gibbs)**.

Remarque

Pour un système isobare-isotherme (P=cte, T=cte), l'enthalpie libre a un minimum, $dG \leq 0$.

Relations de Maxwell et équations de Helmholtz

Les fonctions énergétiques U, H, F et G sont des fonctions d'état d'où on obtient les **4 relations de Maxwell** suivantes :

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

D'autre part on peut montrer les équations suivantes dites **équations de Helmholtz** :

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

Par exemple $F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$ de plus comme $d(F/T) = dF/T - (F/T^2)dT \Rightarrow$

$\frac{\partial(F/T)}{\partial T} = \frac{\partial F}{T\partial T} - \frac{F}{T^2}$ qui donne $T^2\frac{\partial(F/T)}{\partial T} = T\frac{\partial F}{\partial T} - F$ d'où le résultat.

4. Intérêt des potentiels thermodynamiques

Les fonctions caractéristiques sont telles que leur connaissance permet de calculer n'importe quelles grandeurs thermodynamiques.

D'après le premier et le deuxième principe : $dU = \delta W + \delta Q$ et $TdS \geq \delta Q$, on aura alors :

$$\delta W = dU - \delta Q \geq dU - TdS$$

1/ Si la transformation est isotherme, d(TS)=TdS et $\delta W \geq dU - d(TS) = dF$, c'est à dire $W \geq \Delta F$. Ceci montre que le **maximum de travail fourni** (qui est négatif) à la source est :

$$|W_{max}| = F_I - F_F = -\Delta F, \text{ de plus si W=0, alors } \Delta F \leq 0.$$

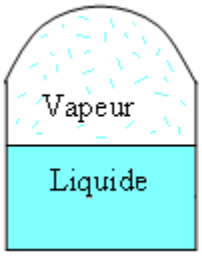
2/ Reprenons la relation précédente $\delta W \geq dU - d(TS) = dF$; dans cette relation le travail δW peut s'écrire : $\delta W = -PdV + \delta W_{autre}$, avec δW_{autre} travail autre que celui des forces de pression. On obtient alors $\delta W_{autre} \geq dF + PdV$. Si la transformation isotherme est en plus isobare, alors on obtient : $\delta W_{autre} \geq dG$, et pour le **travail fourni** $|W_{autre}| \leq -\Delta G$.

- S'il **n'y pas d'échange de travail** avec la source (W=0), $\Delta G \leq 0$.

5. Potentiel Chimique

a/ Définition et exemple

Soit un fluide sous deux phases eau liquide surmontée de la vapeur d'eau.
Soit dn le nombre de moles évaporées au cours d'une transformation infinitésimale. On sait que $dG = VdP - SdT + \mu dn$, où $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{P,T}$, appelé **potentiel chimique,** est une variable intensive conjuguée à la variable intensive n (nombre de moles) vis-à-vis de l'enthalpie libre G.



Système=phase1(liquide) +phase2 (vapeur)

On a aussi: $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{P,S}$

Avec c constituants répartis en v phases distinctes $dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i$

μ_i. potentiel chimique du $i^{ème}$ constituant dans la phase considérée.

b/ Propriétés du potentiel chimique à partir de l'exemple ci-dessus (eau/vapeur)

Soient n et μ le nombre de moles et le potentiel chimique dans le liquide, n' et μ' grandeurs associées à la vapeur.

- **Potentiel chimique et équilibre diphasique**

La transformation est **isotherme et isobare** :

$dG = \mu dn$ pour le liquide **et** $dG' = \mu' dn'$ pour la vapeur.

Soit pour le système entier : $dG + dG' = \mu dn + \mu' dn'$.

Si le système est abandonné à lui même il évoluera de sorte que $dG + dG' < 0$ soit négatif. D'autre part on a toujours $dn = -dn'$; donc $(\mu - \mu')dn < 0$ et si on admet que $dn > 0$ alors $\mu' > \mu$.

La matière s'écoule donc des régions où le potentiel chimique est élevé vers celles où le potentiel chimique est bas.

On aura équilibre si $dG + dG' = 0$; c'est à dire $\mu' = \mu$.

"Une espèce chimique donnée cherche à égaliser son potentiel chimique dans toutes les phases où elle est susceptible de figurer".

- **Extensivité des potentiels chimiques**

T et P sont des grandeurs intensives donc dans G seuls les n_i sont extensives; donc par définition: $G(T,P,\lambda n_i) = \lambda G(T,P,n_i)$

G est donc une fonction homogène de degré 1 par rapport aux n_i.

D'après le théorème d'Euler sur les fonctions homogènes, on a : $G = \sum_i \mu_i n_i$.

Remarque : Dans le cas d'une phase homogène d'un corps pur, puisque g est l'***enthalpie libre molaire*** on a donc $G = ng$ où g = μ. le **potentiel chimique** est aussi considérée comme étant une **énergie libre molaire** : c'est ce que l'on appelle extensivité du potentiel chimique.

Rappel : *Soit f une fonction de IR^m vers IR. Si $f(\lambda x) = \lambda^n f(x)$; Alors f est une fonction homogène de degré n. Dans ces conditions, le Théorème d'Euler permet d'écrire:*

$$\sum_{i=1}^{m} x_i \frac{\partial f(x)}{\partial x_i} = nf(x) \text{ et } \frac{\partial f(\lambda x)}{\partial x_i} = \lambda^{n+1} \frac{\partial f(x)}{\partial x_i}$$

On peut obtenir aussi : $U = n\mu - PV + TS$, $F = n\mu - PV$ et $H = n\mu + TS$, cas d'une seule phase.

- **Identité de Gibbs-Duhen**

On peut décrire l'état d'une phase ouverte à l'aide des variables intensives: T, P et les μ_i ie c+2 variables ; comme c+1 variables seulement sont indépendantes donc il doit exister entre les c+2 variables une relation liant dP, dT, $d\mu_1$, …, $d\mu_c$.

On écrit $dG = \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^{c} n_i d\mu_i$ et $dG = VdP - SdT + \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i$.

D'où $SdT - VdP + \sum_{i=1}^{c} n_i d\mu_i = 0$, c'est la relation de **Gibbs-Duhem**.

Pour une transformation isotherme et isobare, on a: $dG = \sum_{i=1}^{c} \mu_i dn_i$ et $\sum_{i=1}^{c} n_i d\mu_i = 0$.

En appliquant le théorème d'Euler aux autres fonctions d'état U, H et F on peut retrouver dans chaque cas la relation de Gibbs-Duhem.

6. Exemples d'application

Exercice 1 : Énergie libre d'un fluide

L'énergie libre de N moles d'un certain fluide, occupant un volume V à la température T, s'écrit :

$$F(T,V,N) = Nc_v(T - T_0 - T\ln\frac{T}{T_0}) - NRT\ln\frac{V}{V_0}$$

où T_0 et V_0 caractérisent un état de référence, dans lequel l'énergie libre est arbitrairement choisie égale à 0.

1. Trouver l'expression de l'entropie et l'énergie interne de ce fluide.
2. Déterminer l'équation d'état de ce fluide et en donner un commentaire.
3. On comprime ce fluide à température constante, d'une pression P_1 à une pression P_2. Calculer le travail minimum nécessaire pour cette transformation.

Solution : Utiliser simplement les relations du cours, en particulier la relation $S = -(\partial F/\partial T)_V$ et la définition de A.

1/ $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = Nc_v(1 - 0 - T\frac{1}{T} - \ln\frac{T}{T_0}) + NR\ln\frac{V}{V_0}$ qui donne $S = Nc_v \ln\frac{T}{T_0} + NR\ln\frac{V}{V_0}$.

L'énergie interne se déduit de la définition de F : $U = F + TS$, qui donne : $U = Nc_v(T - T_0)$

2/ L'équation d'état s'obtient à partir de : $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{NRT}{V}$. Le fluide a donc un comportement de gaz parfait.

3/ La transformation est une **compression isotherme** donne : $dF \le \delta W$ avec $\delta W > 0$ donc le travail minimum échangé est $W_{min} = \Delta F = F_2 - F_1 \Rightarrow W_{min} = -NRT\ln\frac{V_2}{V_1} = NRT\ln\frac{P_2}{P_1}$.

Exercice 2 : Enthalpie libre d'un solide

On considère un **solide** de volume molaire v et de capacité calorifique molaire c ; en première approximation pour un solide, on peut considérer c et v indépendants de la température et de la pression. Donner l'expression de l'énergie libre de Gibbs (enthalpie libre) de ce solide.

Solution : Pour répondre à cette question, le plus simple est de suivre les étapes suivantes :

- choisir les variables : T, P, N ;
- appliquer le premier principe et le second principe à une transformation élémentaire réversible ;
- intégrer ces deux relations pour obtenir U et S ;
- appliquer la définition de G.

Soit N moles du solide, dans un état caractérisé par les variables T et P. Lors de toute transformation élémentaire de ce système, le travail des forces extérieures est nul : $\delta W = -P_{ext} N dV = 0$ (car incompressible : v indépendant de T et P). L'application des deux principes donne donc : $dU = NcdT$ et $dS = NcdT/T$; ce qui conduit, après intégration, si on choisit de fixer U et S nulles à une température T_0 : $U = Nc(T - T_0)$ et $S = Nc \ln T/T_0$

$$G = U + PV - TS \quad \Rightarrow \quad G/N = g = c(T - T_0) - cT \ln T/T_0 + Pv$$

Exercice 3 : Fluide de Nothnagel

Un fluide vérifie l'équation d'état dite de **Nothnagel** : $P = RT/(v - b)$; où b est une constante molaire. La capacité calorifique à volume constant c_v est indépendante de la température.

1/ Exprimer l'énergie interne et l'enthalpie de ce fluide.
2/ Exprimer l'entropie de ce fluide.
3/ Donner la capacité calorifique à pression constante de ce fluide.

Solution

Informations complémentaires : L'équation d'état de Nothnagel est parfois utilisée pour des gaz sous pression élevée, elle exprime que le fait que le volume ne tend pas vers zéro lorsque la pression devient infinie (la valeur minimale du volume v, est appelée le covolume, et représente le volume propre des molécules).

1/ Expression de u :

On sait que (1^{ier} et 2ème principes avec dérivation croisée) : $\ell - P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ et $\ell = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$.

Donc $\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T,N} = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} - P = 0$, ce qui montre que u est indépendant de v. Or $c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V$, donc la dérivée de u par rapport à la température, ie c_v, est aussi indépendant de v.

c_v étant indépendant de T, ce qui donne : $U = Nc_v(T - T_0)$.

De plus $H(T) = U + PV = N(c_v + R)(T - T_0)$, car $P = RT/(v - b)$ donne $-bP = RT_0$.

2/ Expression de s :

dS est une différentielle totale, donc $\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_{T,N} = \frac{\ell}{T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{R}{v - b}$ et $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{v,N} = \frac{c_v}{T}$

Par intégration sur les deux variables on obtient : $S = Nc_v \ln\frac{T}{T_0} + NR \ln\frac{v - b}{v_0 - b}$.

3/ Expression des c_v et c_p :

On utilisera la relation des capacités calorifiques molaires à volume constant et à pression constante, pour calculer la différence entre c_v et c_p.

$\frac{1}{N}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{N}\left(\frac{\partial(U+PV)}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial[c_v(T-T_0)+Pv]}{\partial T}\right)_P$. Ce qui conduit à $c_p - c_v = R$.

Exercice 4 : Coefficients calorimétriques d'un gaz de Nothnagel

On considère **une mole** d'un gaz réel dont l'équation d'état s'écrit $P = RT/(V-b)$. L'expression de la chaleur élémentaire échangée peut s'écrire sous la forme : $\delta Q = c_v dT + \ell dV = c_P dT + k dP$.

1.a) Donner les noms des coefficients c_v, c_P, ℓ et k.

b) Utiliser les fonctions thermodynamiques F et G pour montrer les relations suivantes :

$$\ell = T\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{et} \quad k = -T\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

c) Trouver alors les expressions de ces coefficients pour le fluide considéré. Comparer ces expressions à celle d'un gaz parfait. Calculer $c_p - c_v$ pour ce gaz.

d) Montrer que pour ce fluide, l'énergie interne ne dépend que de la température. Qu'en est-il de l'enthalpie ? Donner les différentielles de ces fonctions d'état.

2) Trouver des relations liant P et V d'une part, T et P d'autre part et T et V pour une transformation adiabatique réversible de ce gaz.

Solution

1.a) c_v et c_p sont les capacités thermiques molaires à volume et à pression constants ; ℓ et k sont des chaleurs latentes de dilatation isotherme et de compression isotherme respectivement.

b) On sait que : $dF = -PdV - SdT$ avec $\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{\ell}{T}$ d'où $\ell = T\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

De même : $dG = VdP - SdT$ avec $\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left.\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{k}{T}$ d'où $k = -T\left.\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

c) L'équation d'état du fluide est $P = RT/(V-b)$ alors $dP(V-b) + PdV = RdT$ et $(\partial P/\partial T)_V = R/(V-b)$ qui donne $\ell = RT/(V-b) = P$: même résultat que celui du gaz parfait.

De même $(\partial V/\partial T)_P = R/P$ et $k = -RT/P = -(V-b)$. Pour un gaz parfait, on aurait eu $b = 0$ et donc $k = -V$ (ex h).

Utilisons les deux expressions de $\delta Q = c_v dT + \ell dV = c_P dT + k dP$. La pression P pouvant être considérée comme une fonction de V et T, il vient :

$$c_v dT + \ell dV = [c_P + k\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V]dT + k\left.\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \text{, d'où } c_P - c_V = -k\left.\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = R$$

On retrouve la relation de Mayer valable pour un gaz parfait.

d) Expressions différentielles de U et H : $dU = \delta Q - PdV = c_v dT + (\ell - P)dV = c_V dT$

$dH = c_P dT + (k+V)dP = c_P dT + b dP$

2) Transformation isentropique $dS = 0$ donne : $\frac{c_v}{T}dT + \frac{R}{V-b}dV = 0$ et $\frac{c_P}{T}dT - \frac{R}{P}dP = 0$

On en déduit $c_v(\gamma-1) = R$: $\frac{dT}{T} + (\gamma-1)\frac{dV}{V-b} = 0$ soit en intégrant $T(V-b)^{\gamma-1} = cte$

De même, on a : $\gamma\frac{dT}{T} - (\gamma-1)\frac{dP}{P} = 0$ ce qui donne par intégration $T^\gamma P^{1-\gamma} = cte$

En éliminant dT/T, on trouve : $\frac{dP}{P} + \gamma\frac{dV}{V-b} = 0$ et en intégrant $P(V-b)^\gamma = cte$