

# POTENTIELS THERMODYNAMIQUES

## I - RAPPEL SUR LES BILANS ÉNERGÉTIQUE ET ENTROPIQUE

### I - 1 - bilan énergétique

- Le **1<sup>er</sup> 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<sup>er</sup> 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 **2<sup>nd</sup> 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  $\Delta F^*$  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 $G^*$

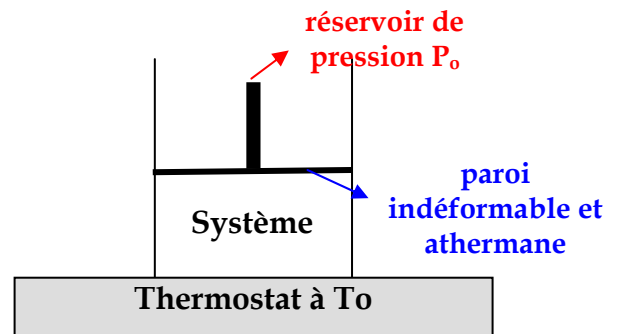
#### III - 2 - a – transformation monotherme, monobare et travail maximal récupérable

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  $\Delta G^*$  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  $\alpha$  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) :

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

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

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

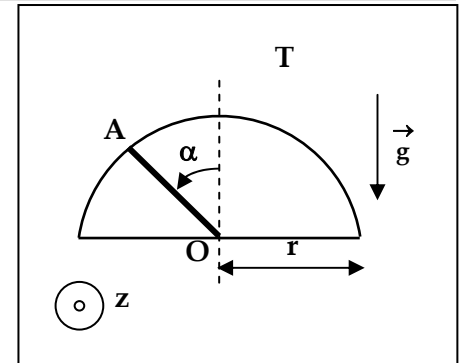
$$\Rightarrow T\Delta S - \Delta U - \Delta E_p \geq 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta(E_p + U - TS) \leq 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta(F_{\text{gaz}} + E_p) \leq 0$$

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

2 – Exprimons  $F_{\text{tot}}$  en fonction de  $\alpha$  :

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

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





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

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

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

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

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

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

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