CH.24 : FONCTIONS F(V,T) ET G(P,T)

Plan *(Cliquer sur le titre pour accéder au paragraphe)*

****

I. POTENTIELS THERMODYNAMIQUES 1
I.1. NOTION DE POTENTIEL THERMODYNAMIQUE 1
I.2. CAS D' UNE EVOLUTION MONOTHERME 2
I.2.1. Condition et d'évolution et d'équilibre 2
I.2.2. Travail maximum récupérable 2
I.2.3. Fonction énergie libre 2
I.3. CAS D' UNE EVOLUTION MONOTHERME ET MONOBARE 3
I.3.1. Condition d'équilibre et d'évolution 3
I.3.2. Travail maximum récupérable 3
I.3.3. Fonction enthalpie libre 3
I.3.4. Identités thermodynamiques 3
I.4. APPLICATION AU CORPS PUR SOUS DEUX PHASES 3
I.4.1. Condition d'équilibre et d'évolution 3
I.4.2. Formule de Clapeyron 4
II. FONCTIONS F(V,T) ET G(P,T) 4
II.1. COEFFICIENTS CALORIMETRIQUES 4
II.2. RELATIONS CARACTERISTIQUES 5
II.2.1. Relations de Clapeyron 5
II.2.2. Relation de Mayer 5
II.2.3. Cas du gaz parfait 5
III. APPROCHE THERMODYNAMIQUE DU MAGNETISME 6
III.1. PARAMAGNETISME A DEUX NIVEAUX SANS INTERACTION 6
III.1.1. Equation d'état d'un milieu paramagnétique 6
III.1.2. Loi de Curie 7
III.2. PARAMAGNETISME A DEUX NIVEAUX EN INTERACTION 8
III.2.1. Modèle du « champ moyen » 8
III.2.2. Loi de Curie-Weiss 8
III.3. EXISTENCE DU FERROMAGNETISME 8
III.3.1. Exploitation du modèle du champ moyen 8
III.3.2. Aimantation au voisinage de la température de Curie 9
III.4. TRANSITION DE PHASE PARAMAGNETIQUE – FERROMAGNETIQUE 10
III.4.1. Transition de phase du second ordre 10
III.4.2. Théorie de Landau 10

****

I. POTENTIELS THERMODYNAMIQUES

I.1. NOTION DE POTENTIEL THERMODYNAMIQUE

• En mécanique, la notion d'énergie potentielle est familière : pour un système conservatif, elle nous permet, en particulier, de prévoir ses positions d'**équilibre stables**, qui correspondent à un **minimum** de l'**énergie potentielle**.

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

• En thermodynamique, nous savons (Second Principe) qu'un système fermé et isolé évolue de manière à rendre maximum son entropie S, c'est-à-dire minimum sa « néguentropie » $-S$: pour un tel système (fermé et isolé), cette **néguentropie** sera **minimum** pour un état d'**équilibre thermodynamique stable**.

• En pratique, les systèmes rencontrés seront rarement isolés, et la fonction $-S$ ne suffira pas à rendre compte de tous les cas ; plus généralement, on appellera « potentiel thermodynamique » d'un système toute fonction dépendant des paramètres d'état du système (pression, volume, température…du système) et, éventuellement, de paramètres extérieurs, comme la pression ou la température extérieures.

• Nous allons maintenant nous intéresser à quelques cas particuliers : les évolutions monothermes, puis monothermes et monobares, pour lesquelles nous serons amenés à définir différents potentiels thermodynamiques, adaptés à chaque situation.

I.2. CAS D' UNE EVOLUTION MONOTHERME

I.2.1. Condition et d'évolution et d'équilibre

• On considère un système fermé évoluant au contact d'une source de température T_e ; le Premier Principe appliqué au système entre l'état initial (1) et l'état final (2) permet d'écrire :

$$U_2 - U_1 = W + Q$$

• Le Second Principe appliqué entre les deux mêmes états conduit à :

$$S_2 - S_1 \geq \frac{Q}{T_e}$$

• En éliminant le transfert thermique entre les deux relations, il vient :

$$Q \leq T_e(S_2 - S_1) \Rightarrow U_1 - T_e S_1 - (U_2 - T_e S_2) \geq -W$$

• En posant $\boxed{F^* = U - T_e S}$ = « énergie utilisable », la relation précédente s'écrit :

$\boxed{F_1^* - F_2^* \geq -W}$ (1) où $-W$ représente le travail algébriquement **fourni** par le système

• **Cas particulier :** si $W = 0$, $F_2^* \leq F_1^* \Rightarrow$ la fonction F^* diminue lorsque le système évolue, et est minimum lorsque le système est à l'équilibre : F^* joue alors le rôle de potentiel thermodynamique.

I.2.2. Travail maximum récupérable

Pour un système fournissant effectivement du travail au milieu extérieur, $-W \geq 0$ et le **travail maximum récupérable** est obtenu dans le cas d'une transformation **réversible** : il s'identifie alors avec la **diminution** de la fonction F^*

I.2.3. Fonction énergie libre

• Si le système est à l'**équilibre thermique** avec un thermostat de température T_1 à l'état initial, et avec un thermostat de température T_2 à l'état final, on peut définir une nouvelle fonction :

$\boxed{F = U - TS}$ telle que, dans cette situation : $\boxed{F_1 - F_2 \geq -W}$

Rq : F est appelée « **énergie libre** », ou « énergie de Helmoltz ».

• La diminution d'énergie libre correspond ici au travail maximum récupérable, et pour $W = 0$, l'énergie libre est le potentiel thermodynamique.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

I.3. CAS D' UNE EVOLUTION MONOTHERME ET MONOBARE

I.3.1. Condition d'équilibre et d'évolution

• On considère toujours un système évoluant au contact d'une source de température T_e, mais le milieu extérieur exerce en outre une pression constante p_e.

• En notant V le volume du système et en distinguant le travail W_u autre que celui des forces de pression, de $W_p = -\int_1^2 p_e dV = -p_e(V_2 - V_1)$ correspondant à celui des forces de pression, le Premier Principe appliqué au système fournit :

$$U_2 - U_1 = W_u - p_e(V_2 - V_1) + Q$$

• L'application du Second Principe conduit, quant à lui, à :

$$S_2 - S_1 \geq \frac{Q}{T_e}$$

• En éliminant le transfert thermique Q entre les deux relations précédentes, et en posant :

$\boxed{G^* = U + p_e V - T_e S}$ = « enthalpie utilisable », il vient :

$$\boxed{G_1^* - G_2^* \geq -W_u} \quad (2)$$

Rq : si $W_u = 0$, c'est maintenant la fonction G^* qui joue le rôle de potentiel thermodynamique, son minimum correspondant à un état d'équilibre thermodynamique.

I.3.2. Travail maximum récupérable

La relation (2) suggère que la **diminution** d'enthalpie utilisable est égale, pour une transformation monobare et monotherme, au **travail** (autre que celui des forces de pression) **maximum récupérable**, ce maximum étant obtenu pour une transformation réversible.

I.3.3. Fonction enthalpie libre

• Si le système est à l'équilibre **thermique** et **mécanique** avec le milieu extérieur, à l'état initial et à l'état final, on peut poser cette fois :

$\boxed{G = U + pV - TS}$ = « **enthalpie libre** », ou « énergie de Gibbs »

• On obtient alors : $\boxed{G_1 - G_2 \geq -W_u}$, et pour $W_u = 0$, G est le potentiel thermodynamique.

I.3.4. Identités thermodynamiques

Rappelons que l'identité thermodynamique fondamentale est $dU = TdS - pdV \Rightarrow$ on en déduit :

$\boxed{dF = -SdT - pdV}$ et $\boxed{dG = -SdT + Vdp}$

I.4. APPLICATION AU CORPS PUR SOUS DEUX PHASES

I.4.1. Condition d'équilibre et d'évolution

• On considère un corps pur sous deux phases notées (1) et (2), à l'équilibre thermique et mécanique avec un milieu extérieur imposant une température T et une pression p, et n'échangeant pas de travail autre que celui des forces de pression avec ce dernier; le « bon » potentiel thermodynamique est donc l'enthalpie libre.

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.

• En indiçant « M » les grandeurs molaires et en notant n_1 et n_2 le nombre de moles respectif des phases (1) et (2), avec $n_1+n_2=n=cste$ (où n est le nombre total de moles), il vient pour l'enthalpie libre totale du système :

$$G(p,T,n_1,n_2)=G_1(p,T,n_1)+G_2(p,T,n_2)=n_1G_{1M}(p,T)+n_2G_{2M}(p,T) \quad \Rightarrow$$
$$G(p,T,n_1)=n_1G_{1M}(p,T)+(n-n_1)G_{2M}(p,T)=n_1(G_{1M}-G_{2M})+nG_{2M} \qquad (3)$$

• D'après le paragraphe précédent, le système évolue de façon à ce que G diminue : si $G_{1M}\neq G_{2M}$, la relation (3) montre que, selon le signe de $G_{1M}-G_{2M}$, le système évolue jusqu'à l'annulation de n_1 ou de n_2, c'est-à-dire jusqu'à la disparition d'une des deux phases.

• L'équilibre diphasé n'est donc possible que pour : $\boxed{G_{1M}(p,T)=G_{2M}(p,T)}$ (4)

Rq : la relation (4) impose un lien entre température et pression ⇒ l'équilibre diphasé est **monovariant**.

I.4.2. Formule de Clapeyron

• Lors du changement d'état d'une mole de corps pur, la condition d'équilibre impose :

$G_{1M}=G_{2M} \Rightarrow H_{2M}-H_{1M}=T(S_{2M}-S_{1M})$; la grandeur $\boxed{L_{M1\to2}=H_{2M}-H_{1M}=T(S_{2M}-S_{1M})}$ est appelée « enthalpie molaire de changement d'état » ; elle correspond à la quantité de chaleur reçue par une mole de corps pur pour changer d'état, sous pression et température constantes ⇒ on l'appelle aussi « chaleur latente de changement d'état ».

• En considérant deux points infiniment proches sur la courbe de changement d'état $p(T)$, on a :

$G_{1M}(p,T)=G_{2M}(p,T)$ et $G_{1M}(p+dp,T+dT)=G_{2M}(p+dp,T+dT) \Rightarrow dG_{1M}=dG_{2M} \Rightarrow$ l'identité thermodynamique en dG fournit (avec V_{1M} et V_{2M} = volumes molaires des phases (1) et (2)):

$$-S_{1M}dT+V_{1M}dP=-S_{2M}dT+V_{2M}dP \Rightarrow \frac{S_{2M}-S_{1M}}{V_{2M}-V_{1M}}=\frac{dp}{dT} \Rightarrow \boxed{L_{M1\to2}=T(V_{2M}-V_{1M})\frac{dp}{dT}}$$

(dérivée prise sur la courbe de changement d'état)

Rq : la relation précédente est connue sous le nom de « formule de Clapeyron ».

II. FONCTIONS F(V,T) ET G(P,T)

II.1. COEFFICIENTS CALORIMETRIQUES

• En première année, nous avons défini deux coefficients calorimétriques :

$\boxed{C_V=\left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V=T\times\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_V}$ = capacité thermique à volume constant

$\boxed{C_P=\left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_P=T\times\left.\frac{\partial S}{\partial T}\right|_P}$ = capacité thermique à pression constante

• Il est clair que ces deux coefficients ne suffisent pas à déterminer les fonctions d'état $U(T,V)$ ou $H(T,p)$; nous allons poser :

$\boxed{dS=\frac{C_V}{T}dT+\frac{l}{T}dV}$ et $\boxed{dS=\frac{C_P}{T}dT+\frac{k}{T}dp}$

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 10 pages.