

SEMESTRE 5 – UE FONDEMENTS DE LA MÉCANIQUE

THERMODYNAMIQUE

POTENTIELS THERMODYNAMIQUES ET EVOLUTION DES SYSTÈMES

Gilles PERNOT

gilles.pernot@univ-lorraine.fr

Bureau 404.1 (4^{ème} étage ENSEM)



UE FONDEMENTS DE LA MÉCANIQUE

THERMODYNAMIQUE

PARTIE N°1: LES POTENTIELS THERMODYNAMIQUES



PARTIE N°1 – LES POTENTIELS THERMODYNAMIQUES

Les Potentiels Thermodynamiques pour un système fermé

☐Energie interne: $U(S, V)$

☐Enthalpie: $H(S, P) = U + PV$

☐Energie libre (de Helmholtz): $F(T, V) = U - TS$

☐Enthalpie libre (énergie libre de Gibbs): $G(T, P) = H - TS$

PARTIE N°1 – LES POTENTIELS THERMODYNAMIQUES

Les formes locales des potentiels thermodynamiques

☐Energie interne: $dU(S, V) = TdS - PdV$

☐Enthalpie: $dH(S, P) = TdS + VdP$

☐Energie libre (de Helmholtz): $dF(T, V) = -SdT - PdV$

☐Enthalpie libre (énergie libre de Gibbs): $dG(T, P) = -SdT + VdP$

UE FONDEMENTS DE LA MÉCANIQUE

THERMODYNAMIQUE

PARTIE 2 – LES RELATIONS DE MAXWELL



PARTIE N°2: LES RELATIONS DE MAXWELL

Les quatre relations de Maxwell

❑ A partir de l'énergie interne U:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v$$

❑ A partir de l'enthalpie H:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P$$

❑ A partir de l'énergie libre F:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$$

❑ A partir de l'énergie libre de Gibbs G:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

UE FONDEMENTS DE LA MÉCANIQUE

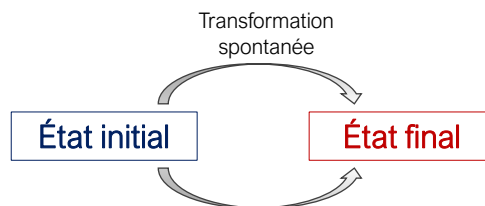
THERMODYNAMIQUE

EVOLUTION DES SYSTÈMES



PARTIE N°3: ÉVOLUTION SPONTANÉE DES SYSTÈMES

Évolution spontanée des systèmes



- ❑ État d'équilibre final atteint lorsque S_{sys} est maximal
- ❑ Pour les 4 potentiels thermodynamiques:

$dU_{\text{sys}} \leq 0 \Rightarrow$ équilibre quand U_{sys} est minimum

$dH_{\text{sys}} \leq 0 \Rightarrow$ équilibre quand H_{sys} est minimum

$dF_{\text{sys}} \leq 0 \Rightarrow$ équilibre quand F_{sys} est minimum

$dG_{\text{sys}} \leq 0 \Rightarrow$ équilibre quand G_{sys} est minimum

PARTIE N°4: POTENTIELS POUR N CONSTITUANTS

Potentiers thermodynamiques pour un système à « i » constituants

- ❑ Energie interne: $dU(S, V) = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$
- ❑ Enthalpie: $dH(S, P) = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$
- ❑ Energie libre (de Helmholtz): $dF(T, V) = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$
- ❑ Enthalpie libre (énergie libre de Gibbs): $dG(T, P) = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$

9

PARTIE N°4: POTENTIELS POUR N CONSTITUANTS

Quelques propriétés du potentiel chimique μ

- ❑ Par définition, le potentiel chimique de l'espèce « i »:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j \neq n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i}$$

- ❑ On peut montrer que le potentiel chimique est égal à l'énergie libre de Gibbs molaire:

$$\mu_i = \frac{G_i}{n_i} = g_i (= \bar{G}_i)$$

Notation anglo-saxonne

- ❑ A l'équilibre, lorsque 2 phases d'une même espèce coexistent:

$$\mu_i^{phase 1} = \mu_i^{phase 2}$$

10