

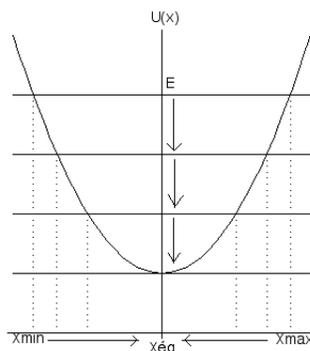
Chapitre XXV

POTENTIELS THERMODYNAMIQUES.

Joël SORNETTE vous prie de ne pas utiliser son cours à des fins professionnelles ou commerciales sans autorisation.

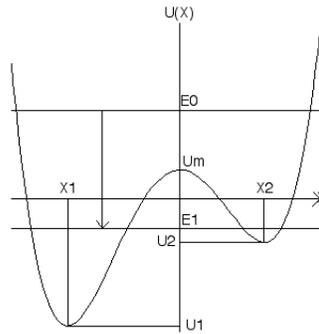
XXV-1 Introduction.

Considérons, dans un contexte unidirectionnel, un point matériel de masse m mobile dans un champ de force dérivant de l'énergie potentielle $U(x)$. Le théorème de l'énergie mécanique permet d'affirmer que $(1/2) m \dot{x}^2 + U(x) = E$ où E est l'énergie mécanique constante calculée à partir des conditions initiales. Le tracé sur un même graphe de la fonction U et de la fonction constante E permet de connaître les limitations du mouvement ; en effet l'énergie cinétique est par essence positive donc, dans le cas d'une fonction U à minimum unique (on parle alors de *puits de potentiel*), seuls sont accessibles les points tels que $E > U(x)$. Si de plus, un phénomène dissipatif entraîne une diminution lente de E , la droite représentative descendra progressivement, l'amplitude du mouvement diminuera jusqu'à échouer sur le point le plus bas de la courbe qui est donc une position d'équilibre puisque plus aucun mouvement ne sera possible (figure ci-dessous).



Voyons maintenant le cas d'un potentiel à deux puits (figure ci-dessous).

Pour une valeur initiale E_0 de l'énergie assez grande, rien n'est fonamen-



talement différent. Mais quand, du fait des dissipations, l'énergie descend à une valeur E_1 inférieure à la valeur U_m du maximum relatif de $U(x)$, alors le mouvement se fait soit autour du minimum U_1 , soit autour du minimum U_2 , selon la valeur de $x(t)$ au moment précis où E passe sous U_m . Dès lors l'évolution se fera vers X_1 ou vers X_2 . L'état (X_1, U_1) d'énergie la plus basse est un équilibre stable et l'état (X_2, U_2) est dit *métastable* (et l'état U_m est instable). Remarquons aussi que si le point se retrouve à l'état métastable, il ne peut passer à l'état stable que si on lui fournit l'énergie $\Delta U = U_m - U_2$, on retrouve la notion chimique d'énergie d'activation.

Signalons enfin qu'en mécanique quantique, si la masse de la particule est très faible (un électron par exemple) et si l'énergie d'activation pas trop élevée, la particule a une probabilité faible mais non nulle de passer *spontanément*, c'est-à-dire sans apport d'énergie de l'état métastable à l'état stable, il s'agit de l'*effet tunnel* qui explique le fonctionnement de certaines diodes et transistors.

Pour un potentiel tridimensionnel, les phénomènes dissipatifs entraînent le point matériel inexorablement vers le ou un des minimums du potentiel, qui sera une position d'équilibre stable ou métastable et dont il ne pourra sortir que par un apport d'énergie extérieur.

On appellera potentiel thermodynamique une fonction des paramètres d'état d'un système thermodynamique et éventuellement de paramètres extérieurs qui se comporte un peu comme un potentiel mécanique, à savoir l'évolution dans le sens d'un potentiel décroissant jusqu'à un minimum qui sera état d'équilibre.

XXV-2 Fonctions d'état d'un système hors d'équilibre.

Sans rentrer dans des détails qui ne sont pas du ressort de cette étude, pour un système hors d'équilibre et donc inhomogène, on peut aisément généraliser les fonctions d'état en découpant le système en quasi-particules de taille petite devant la longueur caractéristique des variations des paramètres d'état. Chaque quasi-particule est alors homogène et l'on peut lui calculer son énergie cinétique macroscopique, son énergie interne, son enthalpie, son entropie, etc. et il ne restera plus qu'à sommer pour obtenir les grandeurs associées au

système entier.

Dans ce chapitre, nous n'envisagerons pas de situation où l'énergie cinétique macroscopique ne soit pas négligeable.

XXV-3 Système en évolution adiabatique.

Un système évolue de façon adiabatique s'il ne reçoit de l'extérieur aucune chaleur. Le second principe donne alors pour une transformation élémentaire $dS \geq 0$. Pour présenter ce résultat sous le formalisme d'un potentiel décroissant, on introduit le concept de *négentropie* $-S$ et alors $d(-S) \leq 0$. En intégrant entre un état 1 et un état 2, $(-S_2) - (-S_1) \leq 0$ ou $(-S_2) \leq (-S_1)$. Et il faut en conclure clairement que si $(-S)$ est minimum, plus aucune évolution n'est possible.

Pour une évolution adiabatique,
la négentropie $(-S)$ est un potentiel thermodynamique.
 $(-S)$ ne peut que diminuer.
Un minimum de $(-S)$ est un état d'équilibre.

Cela dit, une isolation thermique n'est jamais parfaite; elle ne fait que ralentir les échanges calorifiques et une évolution n'est en pratique adiabatique que pendant une durée assez longue mais finie, ce qui ôte l'intérêt à long terme de la négentropie.

XXV-4 Système en évolution monotherme.

L'évolution est *monotherme* si la température *extérieure* est uniforme et stationnaire, ce qui ne préjuge en rien de la température du système (on veillera bien à ne pas confondre avec *isotherme* qui signifie que la température du *système* est uniforme et stationnaire).

Notons δW le travail élémentaire et δQ la chaleur reçue.

Le premier principe donne $dU = \delta W + \delta Q$ et le second principe, en notant T_e la température extérieure, $dS \geq \delta Q/T_e$. On en tire $\delta Q \leq T_e dS$ qu'on reporte dans l'expression du premier principe d'où $dU \leq \delta W + T_e dS$ soit $dU - T_e dS \leq \delta W$ et $d(U - T_e S) \leq \delta W$ car T_e est constante.

Notons $F^* = U - T_e S$ qui n'est pas une fonction d'état car elle *ne* dépend pas *que* des paramètres d'état, elle dépend aussi de T_e . On a alors $dF^* \leq \delta W$ et en, intégrant entre deux états 1 et 2, $F_2^* - F_1^* \leq W_{1 \rightarrow 2}$.

XXV-4.a Travail maximum récupérable.

$W_{1 \rightarrow 2}$ est le travail reçu par le système de l'extérieur; le travail reçu par l'extérieur et qui pourrait être utilisé par l'activité humaine est donc $-W_{1 \rightarrow 2}$. De ce qui précède, on voit que ce travail est borné supérieurement par la

diminution¹ de F^* :

$$-W_{1\rightarrow 2} \leq F_1^* - F_2^*$$

$F_1^* - F_2^*$ s'appelle donc *travail maximum récupérable* et F^* s'appelle parfois (mais cela n'a rien de systématique) *énergie utilisable ou récupérable*.

Un exemple au débotté : Une cartouche de gaz carbonique sous un volume V_1 , à la température ambiante T_e est percutée pour déclencher une trappe anti-fumée et passe en fin de course à un volume V_2 , déterminé par une butée, puis revient lentement à l'équilibre thermique avec l'extérieur. Le travail maximum récupérable pour ouvrir la trappe est donc :

$$-W_{max} = F^*(T_e, V_1) - F^*(T_e, V_2) = (U(T_e, V_1) - U(T_e, V_2)) - T_e (S(T_e, V_1) - S(T_e, V_2))$$

soit en reprenant les expressions de U et S d'un gaz parfait avec C_v constant :

$$-W_{max} = n R T_e \ln \frac{V_2}{V_1}$$

En fait la détente très rapide a été adiabatique et l'expérience montre que l'état final est quasiment le même qu'avec une adiabatique réversible, en notant T_2 la température atteinte en fin de détente et avant la remise en équilibre thermique; on a donc à partir du premier principe et de la loi de LAPLACE :

$$-W_{1\rightarrow 2} = (U_1 - U_2) + Q = n C_v (T_e - T_2) + 0 = n \frac{R}{\gamma - 1} T_e \left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{-(\gamma-1)} \right]$$

Une étude de fonction permet aisément de vérifier que $-W_{1\rightarrow 2} < -W_{max}$ (en toute honnêteté, c'est plus compliqué car dans la cartouche, le «gaz» carbonique est liquide.)

XXV-4.b L'énergie utilisable comme potentiel thermodynamique.

Envisageons maintenant le cas où l'évolution est *isochore* (c'est-à-dire à volume constant), sans autre échange mécanique que celui des forces de pression, alors $W_{1\rightarrow 2} = 0$ et $F_2^* - F_1^* \leq 0$, soit $F_2^* \leq F_1^*$ donc F^* se comporte en potentiel thermodynamique.

Pour une évolution isochore monotherme
sans autre travail que celui de la pression,
l'énergie récupérable F^* est un potentiel thermodynamique.
 F^* ne peut que diminuer.
Un minimum de F^* est un état d'équilibre.

¹Entre un état initial 1 et un état final 2, la variation d'une grandeur X est $X_2 - X_1$ et sa diminution est $X_1 - X_2$

XXV-4.c Remarque : Entropie créée dans une transformation monotherme isochore.

Réécrivons la démonstration, toujours sans autre échange mécanique que celui des forces de pression :

$$dU = \delta W + \delta Q = 0 + \delta Q$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T_e} + \delta S_{\text{créée}}$$

d'où

$$dF^* = dU - T_e dS = -T_e \delta S_{\text{créée}}$$

et

$$\delta S_{\text{créée}} = -\frac{dF^*}{T_e}$$

et $dF^* < 0$ est compatible avec $\delta S_{\text{créée}} > 0$

XXV-5 Système en évolution monotherme et monobare.

L'évolution est *monobare* si la pression *extérieure*, notée p_e , est uniforme et stationnaire, ce qui ne préjuge en rien de la pression du système (on veillera bien à ne pas confondre avec *isobare* qui signifie que la pression du *système* est uniforme et stationnaire).

Le travail des forces de pression est alors $-p_e dV$; notons δw l'éventuel travail élémentaire d'autres types d'interaction et δQ la chaleur reçue.

Le premier principe donne $dU = -p_e dV + \delta w + \delta Q$ et le second principe $dS \geq \delta Q/T_e$. On en tire $\delta Q \leq T_e dS$ qu'on reporte dans l'expression du premier principe d'où $dU \leq -p_e dV + \delta w + T_e dS$ soit $dU + p_e dV - T_e dS \leq \delta w$ et $d(U + p_e V - T_e S) \leq \delta w$ car T_e et p_e sont constantes.

Notons $G^* = U + p_e V - T_e S$ qui n'est pas une fonction d'état car elle *ne* dépend pas *que* des paramètres d'état, elle dépend aussi de T_e et p_e . On a alors $dG^* \leq \delta w$ et en, intégrant entre deux états 1 et 2, $G_2^* - G_1^* \leq w_{1 \rightarrow 2}$.

XXV-5.a Travail maximum récupérable.

$w_{1 \rightarrow 2}$ est le travail (autre que celui des forces de pression) reçu par le système de l'extérieur ; le travail reçu par l'extérieur et qui pourrait être utilisé par l'activité humaine est donc $-w_{1 \rightarrow 2}$. De ce qui précède, on voit que ce travail est borné supérieurement par la diminution de G^* :

$$-w_{1 \rightarrow 2} \leq G_1^* - G_2^*$$

$G_1^* - G_2^*$ s'appelle donc *travail maximum récupérable* et G^* s'appelle *parfois* (mais cela n'a rien de systématique) *enthalpie utilisable ou récupérable*.

Pour fixer les idées, ce pourrait être l'énergie électrique maximale à *état initial et état final donnés* que délivre une pile en fonctionnement monotherme monobare, maximum correspondant bien sûr à un fonctionnement réversible, donc à une énergie libérée par un courant très faible pendant un temps très long. Tout développement ultérieur relève du cours de chimie.

On fera bien la distinction entre le cas où l'on cherche à récupérer du travail sous forme mécanique via les forces de pression et où l'on utilisera F^* et celui où l'on cherche à récupérer du travail sous une autre forme, par exemple électrique, et où l'on utilisera G^* .

XXV-5.b L'enthalpie utilisable comme potentiel thermodynamique.

Envisageons maintenant le cas où l'évolution se fait sans autre échange mécanique que celui des forces de pression, alors $w_{1\rightarrow 2} = 0$ et $G_2^* - G_1^* \leq 0$, soit $G_2^* \leq G_1^*$ donc G^* se comporte en potentiel thermodynamique.

Pour une évolution monotherme et monobare sans autre travail que celui de la pression, l'enthalpie récupérable G^* est un potentiel thermodynamique.
 G^* ne peut que diminuer.
 Un minimum de G^* est un état d'équilibre.

XXV-5.c Remarque : Entropie créée dans une transformation monotherme monobare.

Réécrivons la démonstration, toujours sans autre échange mécanique que celui des forces de pression :

$$dU = -p_e dV + \delta Q$$

$$dS = \frac{\delta Q}{T_e} + \delta S_{créée}$$

d'où

$$dG^* = dU + p_e dV - T_e dS = -T_e \delta S_{créée}$$

et

$$\delta S_{créée} = -\frac{dG^*}{T_e}$$

et $dG^* < 0$ est compatible avec $\delta S_{créée} > 0$

XXV-6 Système en évolution isotherme et monotherme.

Supposons que le système soit en équilibre thermique interne (température uniforme) et externe (la température du système et de l'extérieur sont égales ($T = T_e$)). Les conclusions du paragraphe précédent restent valables, mais

puisque $T = T_e = Cte$, il y a identification entre $F^* = U - T_e S$ et une nouvelle fonction $F = U - T S$, appelée *énergie libre*, qui est potentiel thermodynamique dans ces conditions mais aussi fonction d'état, au contraire de F^* , car T_e est remplacée par T , paramètre d'état.

Dans ces conditions

$$-W_{1 \rightarrow 2} \leq F_1 - F_2$$

$F_1 - F_2$ est donc le travail maximum récupérable.

Et pour une transformation isochore sans autre travaux,

Pour une évolution isochore, isotherme et monotherme sans autre travail que celui de la pression, l'énergie libre F est un potentiel thermodynamique.
 F ne peut que diminuer.
 Un minimum de F est un état d'équilibre.

Remarque : On arrive au même type de conclusions si seuls l'état initial et l'état final sont en équilibre interne et externe (exemple : explosion à partir d'un état d'équilibre et quand on prend comme état final le retour à l'équilibre).

XXV-7 Système en évolution isotherme et monotherme, isobare et monobare.

Supposons en outre que le système soit en équilibre mécanique interne (pression uniforme) et externe (la pression du système et de l'extérieur sont égales ($p = p_e$)). Les conclusions du paragraphe précédent restent valables, mais puisque $p = p_e = Cte$, il y a identification entre $G^* = U + p_e V - T_e S$ et une nouvelle fonction $G = U + p V - T S$, appelée *enthalpie libre*, qui est potentiel thermodynamique dans ces conditions mais aussi fonction d'état, au contraire de G^* , car p_e est remplacée par p , paramètre d'état.

Dans ces conditions

$$-w_{1 \rightarrow 2} \leq G_1 - G_2$$

$G_1 - G_2$ est donc le travail maximum récupérable.

Et pour une transformation sans autre travaux,

Pour une évolution isobare et monobare, isotherme et monotherme sans autre travail que celui de la pression, l'enthalpie libre G est un potentiel thermodynamique.
 G ne peut que diminuer.
 Un minimum de G est un état d'équilibre.

Remarque : n'oublions pas de voir que $G = U + p V - T S = H - T S = F + p V$

Remarque : On arrive au même type de conclusions si seuls l'état initial et l'état final sont en équilibre interne et externe.

XXV-8 Energie et enthalpie libres, fonctions caractéristiques

XXV-8.a Différentielles de F et G.

On part de :

$$dU = \delta W_{rév} + \delta Q_{rév} = -p dV + T dS$$

On en tire :

$$dF = dU - d(TS) = -p dV + T dS - T dS - S dT = -p dV - S dT$$

Et aussi :

$$dG = dF + d(pV) = -p dV - S dT + p dV + V dp = V dp - S dT$$

XXV-8.b Dérivées premières de F et G.

Par définition, les différentielles de F , considérée comme fonction de V et T , et G , considérée comme fonction de p et T (ce qui suppose qu'on est dans le cas où p , V et T , liés par une équation d'état, suffisent à décrire le système), sont :

$$dF = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T dV + \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V dT$$

$$dG = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T dp + \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p dT$$

On en déduit d'une part :

$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -p$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = V$$

ce qui pour le peu qu'on connaisse la fonction $F(V, T)$ ou $G(p, T)$ donne une relation entre p , V et T , donc donne l'équation d'état.

D'autre part :

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -S$$

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = -S$$

ce qui pour le peu qu'on connaisse la fonction $F(V, T)$ ou $G(p, T)$ donne respectivement $S(V, T)$ ou $S(p, T)$.

XXV-8.c Relations de GIBBS-HELMHOLTZ.

Reportons ces derniers résultats dans les définitions de U et H , on en déduit :

$$F = U - T S \Rightarrow U = F + T S = F - T \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V$$

$$G = H - T S \Rightarrow H = G + T S = G - T \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p$$

ce qui permet de déduire $U(V, T)$ et $H(p, T)$ respectivement de $F(V, T)$ et $G(p, T)$

On préfère en fait une reformulation plus compacte de ces résultats, en remarquant que :

$$\left. \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right|_V = -\frac{F}{T^2} + \frac{1}{T} \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = -\frac{F}{T^2} - \frac{S}{T} = -\frac{F + T S}{T^2} = -\frac{U}{T^2}$$

d'où

$$U = -T^2 \left. \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right|_V$$

et par un calcul analogue :

$$H = -T^2 \left. \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right|_p$$

Ces formules sont connues sous le nom de formules de GIBBS-HELMHOLTZ.

En conclusion, $F(V, T)$ et $G(p, T)$ permettent de retrouver tout ce qui caractérise le fluide : son équation d'état, son énergie interne et son entropie et toutes les autres fonctions construites à partir de celles-ci. En ce sens, ce sont des fonctions caractéristiques.

XXV-9 Application aux équilibres diphasés.

XXV-9.a Condition d'équilibre.

Considérons une masse m d'un corps pur en équilibre thermique et mécanique avec le milieu extérieur qui fixe sa température et sa pression. Supposons en outre que le système s'est scindé en deux phases, notées 1 et 2. Désignons par x la fraction massique de phase 2, de sorte que celle-ci ait une masse $m x$ et la phase 1 une masse $m(1 - x)$. Le volume du système, à p et T fixés, dépend de x de façon purement additive, le volume total est somme des volumes de chaque phase, ceux-ci étant par ailleurs proportionnels à la masse. On a donc, en introduisant les volumes massiques $v_1(p, T)$ et $v_2(p, T)$:

$$V = m x v_2(p, T) + m(1 - x) v_1(p, T)$$

On a le même genre de relation pour toutes les fonctions d'état, par exemple :

$$U = m x u_2(p, T) + m(1 - x) u_1(p, T)$$

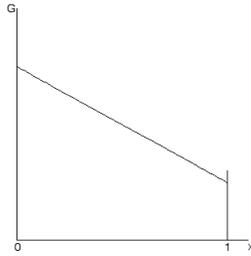
et ainsi de suite pour H , S , F et G .

Or on vient de voir qu'à p et T fixés (le seul paramètre pouvant varier est donc x) l'évolution spontanée se fait dans le sens d'une diminution de G jusqu'au minimum de G qui est l'état d'équilibre; traçons donc le graphe de :

$$G(x) = m x g_2(p, T) + m (1 - x) g_1(p, T)$$

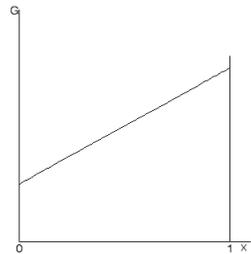
entre $x = 0$ et $x = 1$, valeurs extrêmes de x . Trois cas se présentent :

– $g_2(p, T) < g_1(p, T)$ et le graphe est :



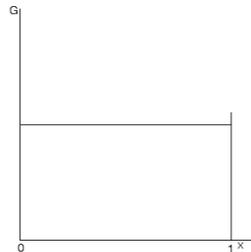
L'évolution se fait dans le sens de la phase 1 vers la phase 2 et l'état d'équilibre correspond à $x = 1$, c'est-à-dire au corps pur monophasé sous la phase 2.

– $g_2(p, T) > g_1(p, T)$ et le graphe est :



L'évolution se fait dans le sens de la phase 2 vers la phase 1 et l'état d'équilibre correspond à $x = 0$, c'est-à-dire au corps pur monophasé sous la phase 1.

– $g_2(p, T) = g_1(p, T)$ et le graphe est :



L'évolution spontanée est ici possible dans les deux sens et tout état est état d'équilibre.

Retenons l'essentiel : l'équilibre diphasé n'est possible que s'il y a égalité des enthalpies libres molaires des deux phases (en chimie, vous apprendrez que g s'identifie au potentiel chimique), soit $g_2(p, T) = g_1(p, T)$. A température T donnée, ceci n'est possible que pour la pression vérifiant cette condition, on

l'appelle pression d'équilibre p_e , ce qui explique *a posteriori* les constatations expérimentales et le diagramme d'équilibre en coordonnées T et p .

Remarque : L'équilibre entre trois phases est de même possible que s'il y a égalité entre les trois enthalpies libres massiques, ce qui donne deux relations indépendantes pour deux paramètres et fixe donc p et T de façon unique, il s'agit du point triple.

XXV-9.b Formule de CLAPEYRON.

La fonction qui, à la température T , associe la pression d'équilibre $p_e(T)$ est la solution de $g_2(p_e, T) = g_1(p_e, T)$. Dérivons ou plutôt prenons la différentielle de cette relation, valable quelque soit T , on tire :

$$\left. \frac{\partial g_2}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial g_2}{\partial p} \right|_T dp_e = \left. \frac{\partial g_1}{\partial T} \right|_p dT + \left. \frac{\partial g_1}{\partial p} \right|_T dp_e$$

Reportons-y les relations établies plus haut, adaptées aux grandeurs massiques :

$$-s_2(p_e, T) dT + v_2(p_e, T) dp_e = -s_1(p_e, T) dT + v_1(p_e, T) dp_e$$

$$(v_2(p_e, T) - v_1(p_e, T)) \frac{dp_e}{dT} = (s_2(p_e, T) - s_1(p_e, T))$$

Or on sait que $(s_2(p_e, T) - s_1(p_e, T)) = L_{1 \rightarrow 2}(T)/T$, donc, en allégeant les notations :

$$\boxed{L_{1 \rightarrow 2} = T (v_2 - v_1) \frac{dp_e}{dT}}$$

relation très importante qui montre le lien existant entre pente du diagramme d'équilibre et chaleur latente.

Exemple d'application, l'équilibre liquide-gaz ou solide-gaz :

On peut faire les approximations suivantes, valables tant qu'on est pas trop près du point critique :

- le volume massique de la phase condensée est négligeable devant celui du gaz, donc $v_2 - v_1 \approx v_2$
- le gaz se comporte comme un gaz parfait, donc $p_e V = (m/M) RT$ et $v_2 = V/m = (RT/M p_e)$
- $L_{1 \rightarrow 2}$ est fonction affine décroissante de T , qu'on note $A - BT$

La formule de CLAPEYRON devient :

$$A - BT = \frac{RT^2}{M p_e} \frac{dp_e}{dT}$$

soit

$$\frac{1}{p_e} dp_e = \frac{M(A - BT)}{RT^2} dT$$

et, en intégrant

$$\ln(p_e) = -\frac{MA}{RT} - \frac{MB}{R} \ln(T) + C$$

où C est une constante. Curieusement, cette formule, dite formule de DUPRÉ dont l'établissement repose sur des hypothèses valables loin du point critique, donne un bon accord avec l'expérience du point triple au point critique car les erreurs commises en s'en approchant se compensent.