

# Compléments de thermodynamique en spé.

## Sommaire

I	Fonction énergie libre $F$ . . . . .	1
II	Fonction enthalpie libre $G$ . . . . .	1
III	Un exemple d'application de ces fonctions: mélange azote/oxygène . . . . .	2
IV	Entropie microscopique . . . . .	3

Ce chapitre vient s'ajouter à la thermodynamique vue en sup: on travaille désormais avec quelques fonctions supplémentaires qui vont nous permettre de faire, par la suite, le lien avec la chimie. Cette fiche compile l'essentiel sur ces fonctions.

## I Fonction énergie libre $F$

**Definition.** Pour un système homogène, on pose  $F = U - TS$ .

Maintenant, précisons plusieurs choses:

- Si  $\mathcal{S}$  est un système fermé en évolution monotherme, alors d'une part on a (définition de monotherme)  $T_{ext} = cte$  et  $T_{initiale} = T_{finale} = T_{ext}$  (mais pas  $\forall t, T = T_{ext}$ !) et  $Q \leq T_{ext} \Delta S = \Delta(TS)$ . Cela induit que, comme  $\Delta U = W + Q$ ,  $W \geq \Delta(U - TS)$  soit  $W \geq \Delta F$ .  
**Ainsi  $F$  représente le travail minimal reçu par le système lors d'une évolution monotherme.**
- Si le système évolue de façon isochore et monotherme, alors  $W = 0$  donc  $\Delta F \leq 0$  soit  $F$  est décroissante. Par conséquent, l'équilibre du système se trouvera à un minimum pour  $F$ .

## II Fonction enthalpie libre $G$

**Definition.** On pose pour un système homogène,  $G = U + PV - TS$  soit  $G = H - TS$  ou  $G = F + PV$ .

Pour une évolution monobare ( $W = -\Delta(PV)$ , la seule force travaillant étant celle de pression) et monotherme ( $W \geq \Delta F$ ) du système, on a:  $-\Delta(PV) \geq \Delta F$  donc  $\Delta G \leq 0$ . Par conséquent,  $G$  sera décroissante et l'équilibre du système sera caractérisé par un minimum de  $G$ .

**Maintenant, que représente  $G$ ?**

**Exemple.** *Parlons du graphite face au diamant.* L'état naturel du carbone est le graphite; on le trouve également dans la nature sous forme de diamant mais dans des proportions bien moindres et dans des environnements hostiles. Nous noterons ces deux formes  $C_{\text{graphite}}$  et  $C_{\text{diamant}}$ .

Dans les conditions zuzuelles de température et de pression, on a  $G_{\text{diamant}} > G_{\text{graphite}}$  où  $G_{\text{graphite}}$  est l'état stable.

L'identité thermodynamique relative à  $G$  s'écrit, d'après sa définition:  $dG = dU + PdV - VdP - TdS - SdT$  ce qui donne après simplification:

$$\boxed{dG = -SdT + VdP}$$

ce qui induit que  $G$  est une fonction des deux variables d'état  $P, T$ .

Soit maintenant  $\mu$  l'enthalpie libre molaire d'une espèce; on a par exemple  $G_{\text{graphite}} = n_{\text{graphite}}\mu_{\text{graphite}}$ . Ainsi:

$$\begin{cases} d\mu_{\text{graphite}} = -S_{m_{\text{graphite}}}dT + V_{m_{\text{graphite}}}dP \\ d\mu_{\text{diamant}} = -S_{m_{\text{diamant}}}dT + V_{m_{\text{diamant}}}dP \end{cases} \quad \text{où } V_{m_{\text{diamant}}} < V_{m_{\text{graphite}}} \text{ (volumes molaires).}$$

En traçant les droites  $\mu_{\text{diamant}}$  et  $\mu_{\text{graphite}}$  sur un même graphe, en fonction des variables  $P$  et  $T$ , on constate aisément qu'il existe un domaine de température/pression dans lequel le diamant est plus stable que le graphite (préférentiellement à haute pression). On peut imaginer que dans de telles conditions, on spéculerait sur le cours du graphite...

### III Un exemple d'application de ces fonctions: mélange azote/oxygène

On considère un environnement clos, dans lequel sont contenus initialement deux sous-espaces de même volume, hermétiquement isolés, l'un contenant du diazote  $N_2$  à la pression  $P_1$  et la température  $T_0$ , l'autre du dioxygène  $O_2$  sous les mêmes conditions. À  $t = 0$  on enlève la paroi. La température extérieure est constante et vaut  $T_0$ .

**Question subsidiaire: quel est le transfert thermique  $Q$ , la variation d'entropie  $\Delta S$  au niveau de chacun des systèmes? Et la marche arrière, si elle ne peut pas être spontanée (ce qui se conçoit), quelle énergie serait nécessaire pour la forcer?**

- Calculons  $Q$ :

Soit  $S_1 = O_2$ ,  $S_2 = N_2$ ,  $S = S_1 \cup S_2$ . Les gaz sont supposés parfaits.

On a alors  $\Delta T_1 = \Delta T_2 = 0$  donc  $\Delta U = 0$ , et  $W = 0$  (adiabatique). Donc  $\boxed{Q = 0}$ .

- Calculons  $\Delta S$ :

On a  $\Delta S > \frac{Q}{T_0} = 0$  donc la transformation est irréversible. Maintenant  $S = S_1 + S_2$  donc  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2$ ,

soit comme  $TdS = \frac{nR}{\gamma - 1}dT + nRT\frac{dV}{V}$ :  $\Delta S_1 = n_1R \ln \frac{V_{f1}}{V_{i1}} = \frac{P_1V}{T_0} \ln 2 = \Delta S_2$  (puisque l'équation est indépendante du gaz si l'on travaille sous les mêmes conditions).

D'où:

$$\boxed{\Delta S = \frac{2P_1V}{T_0} \ln 2} > 0$$

- Pour la marche arrière, on a  $W \geq \Delta F = \underbrace{\Delta U}_0 - T_0\Delta S$  soit

$$\boxed{W_{\min} = 2P_1V \ln 2}$$

ou encore  $Q_{\max} = -2P_1V \ln 2$ .



Dans certains cas, la marche arrière peut être forcée même par défaut d'énergie...

## IV Entropie microscopique

Spontanément, un système dont les molécules constitutives ont au moins un degré de liberté les unes par rapport aux autres, va avoir tendance à adopter un état désordonné plutôt qu'un état ordonné (c'est une question de probabilités).

Si l'on pose  $\Omega$  le nombre d'états microscopiques d'un système correspondant à un état macroscopique donné, on a d'une façon grossière  $\Omega = \text{beaucoup}$  pour un gaz à la température  $T$  et la pression  $T$ , et  $\Omega = 1$  pour un solide à  $T = 0 \text{ K}$ .

On pose l'entropie comme étant  $S = k_B \ln \Omega$  où  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

On a (very important):

$$S = 0 \text{ pour un solide cristallin à } 0 \text{ K}$$

(3e principe de la thermodynamique ou principe de Nernst)

**Example.** Pour la détente de Joule/Gay-Lussac, se déroulant sous paroi immobile et adiabatique, on a  $\Delta U = 0$ ,  $T_{finale} = T_0$ ,  $P_{finale} = \frac{P}{2}$  soit  $\Delta S = \frac{PV_0}{T_0} \ln 2$ .

On peut vérifier que l'approche effectuée ci-dessus correspond à la façon dont on a introduit l'entropie: on connaît  $\Omega$  pour un système contenant  $N$  molécules, où  $N = n\mathcal{N}_A$ , réparties dans deux sous-systèmes de même taille:

Si l'on prend un de ces sous-systèmes doté de  $N_1$  molécules,  $\Omega = \binom{N}{N_1} = \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!}$  ce qui fait effectivement beaucoup.

Mais notre ami Stirling est là pour nous aider<sup>1</sup>, alors on ne va pas s'en priver:

$$\ln \Omega = N \ln N - N_1 \ln N_1 - (N - N_1) \ln (N - N_1) + o(\dots)$$

Ce qui fait "beaucoup" lorsque  $N_1 \sim \frac{N}{2}$  et "pas beaucoup" sinon.

L'état final le plus probable est alors tel que l'on ait  $\frac{N}{2}$  molécules dans chaque sous-système. On aura alors  $\ln \Omega_f = N \ln N - 2 \frac{N}{2} \ln \frac{N}{2}$ ; comme de plus  $\ln \Omega_{initial} = 0$  il nous vient que  $\Delta S = k_B N \ln 2 = k_B n \mathcal{N}_A \ln 2 = nR \ln 2$ , ce qui nous confirme l'identité entre les deux approches.

<sup>1</sup>sans le  $\sqrt{\pi}$ , parce que celui-là c'est Wallis et il m'emmerde!