

Rappels de thermodynamique

Vincent Le Chenadec

MFT-3-1-2 2021/2022

Fonctions homogènes

Définition

Une fonction $f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^m$ est dite positivement homogène de degré k si

$$\forall \lambda > 0, \quad f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_n) = \lambda^k f(x_1, \dots, x_n).$$

Propriété

Si f est différentiable, alors ces dérivées partielles premières sont homogènes de degré $k - 1$.

Identité d'Euler

Une fonction de plusieurs variables $f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^m$ différentiable en tout point est positivement homogène de degré k si et seulement si la relation suivante, appelée identité d'Euler, est vérifiée

$$\forall x = (x_1, \dots, x_n) \in \mathbb{R}^n, \quad \sum_{i=1}^n x_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{x_j \neq i} = k f(x).$$

- ▶ Une grandeur intensive correspond à $k = 0$;
- ▶ Une grandeur extensive à $k = 1$.

Grandeurs d'état

- ▶ La pression : p (exprimée en Pa)
- ▶ La température : T (exprimée en K)
- ▶ Les quantités de matière (exprimées en mol)
 - ▶ De l'espèce $i \in \llbracket 1, N \rrbracket$: n_i
 - ▶ Totale : $n = \sum_{i=1}^N n_i$
- ▶ Le volume molaire V (exprimé en $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)
- ▶ L'énergie interne molaire U (exprimée en J mol^{-1})
- ▶ L'entropie molaire S (exprimée en $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)
- ▶ $H, F \dots$

Fonctions d'état usuelles

- ▶ Énergie interne molaire

$$(nU) = T(nS) - p(nV) + \sum_{i=1}^N (n_i \mu_i)$$

- ▶ Énergie libre molaire (ou énergie de Helmholtz)

$$(nF) = (nU) - T(nS) = -p(nV) + \sum_{i=1}^N (n_i \mu_i)$$

- ▶ Enthalpie molaire

$$(nH) = (nU) + p(nV) = T(nS) + \sum_{i=1}^N (n_i \mu_i)$$

- ▶ Enthalpie libre molaire (ou énergie de Gibbs)

$$(nG) = (nH) - T(nS) = \sum_{i=1}^N (n_i \mu_i)$$

Convexité et transformation de Legendre

► Variables conjuguées

Grandeur extensive	Grandeur intensive
(nV)	$-p$
(nS)	T
n_i	μ_i

► Variables naturelles

Grandeur d'état	Variables naturelles
(nU)	(V, nS, n_1, \dots, n_N)
(nH)	(p, nS, n_1, \dots, n_N)
(nF)	(V, T, n_1, \dots, n_N)
(nG)	(p, T, n_1, \dots, n_N)

Identités fondamentales

- ▶ Énergie interne

$$d(nU) = Td(nS) - pd(nV) + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

- ▶ Énergie libre

$$d(nF) = -(nS) dT - pd(nV) + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

- ▶ Enthalpie

$$d(nH) = Td(nS) + (nV) dp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

- ▶ Enthalpie libre

$$d(nG) = -(nS) dT + (nV) dp + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

{#eq:fondamentalgibbs}

Relation de Gibbs-Duhem

$$(nV) \mathrm{d}p - (nS) \mathrm{d}T = \sum_{i=1}^N n_i \mathrm{d}\mu_i.$$

{#eq:gibbsduhem}

Grandeurs molaires pures

- ▶ Lorsque un seul constituant (i) rentre dans la composition d'un milieu, on parlera de substance pure.
- ▶ On notera U_i , G_i , \dots , les grandeurs molaires associées à cette substance pure.
- ▶ On aura notamment l'énergie interne molaire

$$U_i: \left\{ \begin{array}{l} \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}, \\ (S, V) \mapsto U_i(S, V). \end{array} \right.$$

Grandeurs molaires partielles

- Pour toute grandeur molaire A , on définit les grandeurs molaires partielles

$$\bar{A}_i \triangleq \left(\frac{\partial (nA)}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

- Le volume molaire partiel est donc défini comme

$$\bar{V}_i \triangleq \left(\frac{\partial (nV)}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

- Et l'entropie molaire partielle

$$\bar{S}_i \triangleq \left(\frac{\partial (nS)}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}$$

- On montre facilement que

$$\bar{G}_i \triangleq \left(\frac{\partial (nG)}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \triangleq \mu_i$$

- On définit enfin l'énergie interne partielle

$$\bar{U}_i \triangleq T\bar{S}_i - p\bar{V}_i + \mu_i$$

- On montre (théorème d'Euler)

$$(nV) = \sum_{i=1}^N n_i \bar{V}_i \quad \text{et} \quad (nS) = \sum_{i=1}^N n_i \bar{S}_i$$

{#eq:partialeuler}

- De telles relations existent pour toutes les grandeurs molaires partielles

$$(nA) = \sum_{i=1}^N n_i \bar{A}_i \quad \text{ou} \quad A = \sum_{i=1}^N x_i \bar{A}_i$$

$$d(nA) = \left(\frac{\partial (nA)}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{n}} dp + \left(\frac{\partial (nA)}{\partial T} \right)_{p, \mathbf{n}} dT + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial (nA)}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} dn_i,$$

donc en reconnaissant \bar{A}_i dans le dernier terme, et en notant que

$$\left(\frac{\partial (nA)}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{n}} = n \left(\frac{\partial (A)}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{x}} \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial (nA)}{\partial T} \right)_{p, \mathbf{n}} = n \left(\frac{\partial (A)}{\partial T} \right)_{p, \mathbf{x}},$$

on trouve

$$n \left[dA - \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{x}} dp - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p, \mathbf{x}} dT - \sum_{i=1}^N \bar{A}_i dx_i \right] + \left[A - \sum_{i=1}^N x_i \bar{A}_i \right] = 0.$$

- Le dernier terme étant nul, on en déduit

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{x}} dp + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p, \mathbf{x}} dT + \sum_{i=1}^N \bar{A}_i dx_i$$

- En notant enfin que la différentielle de

$$A = \sum_{i=1}^N x_i \bar{A}_i$$

vaut

$$dA = \sum_i x_i d\bar{A}_i + \sum_i \bar{A}_i dx_i,$$

on trouve en substituant dans la diapo précédente la relation de Gibbs-Duhem

$$\sum_i x_i d\bar{A}_i = \left(\frac{\partial A}{\partial p} \right)_{T, \mathbf{x}} dp + \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{p, \mathbf{x}} dT$$

- D'après la relation fondamentale @eq:fondamentalgibbs

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T, n_j} \quad \text{et} \quad \bar{S}_i = - \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_{p, n_j}$$

- On en déduit

$$d\mu_i = \bar{V}_i dp - \bar{S}_i dT + \sum_{j=1}^N \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \right)_{p, T, n_{k \neq j}} dx_j$$

Densités

- Concentration (ou densité molaire) de l'espèce i

$$\forall i \in \llbracket 1, N \rrbracket, \quad c_i = \frac{n_i}{nV}$$

et totale

$$c = \sum_{i=1}^N c_i$$

- On déduit de @eq:partialeuler

$$\sum_{i=1}^N c_i \bar{V}_i = \frac{nV}{nV} = 1 \quad \text{et} \quad \sum_{i=1}^N c_i \bar{S}_i = \frac{nS}{nV} = \frac{S}{V} = s$$

► Masse volumique

$$\forall i \in \llbracket 1, N \rrbracket, \quad \rho_i = \frac{m_i}{nV} = \frac{M_i n_i}{nV}$$

où M_i dénote la masse molaire

► Volume spécifique

$$v = \frac{1}{\rho}$$

- La relation de Gibbs-Duhem (@eq:gibbsduhem) peut facilement se réécrire sous la forme

$$dp - s dT = \sum_{i=1}^n c_i d\mu_i.$$

Fractions (ou titres)

- On définit les titres molaires comme suit

$$\forall i \in \llbracket 1, N \rrbracket, \quad x_i = \frac{c_i}{c} = \frac{n_i}{n}$$

Équilibre

- ▶ Deux systèmes A et B sont à l'équilibre
 - ▶ Mécanique lorsque $p_A = p_B$;
 - ▶ Thermique lorsque $T_A = T_B$;
 - ▶ Chimique lorsque $\mu_A = \mu_B$.
- ▶ Enfin, on parlera également d'équilibre cinématique lorsque $v_A = v_B$.

Relation de Helmholtz

$$\left(\frac{\partial U_i}{\partial V}\right)_T = T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} \right) \right]_V$$

Démonstration

1. Exprimer la différentielle de U_i par rapport à V et T .
2. Utiliser cette expression pour réécrire la relation fondamentale

$$dS_i = \frac{1}{T} dU_i + \frac{p}{T} dV.$$

en fonction de dV et dT .

3. Utiliser que la condition d'intégrabilité pour obtenir la relation de Helmholtz. $S_i(U_i, V)$ en fonction la différentielle de U_i par rapport à V et T .
4. Montrer que dans le modèle du gaz parfait, U_i ne dépend pas du volume.
5. Qu'en est-il de l'équation d'état de van der Waals ?

Relation de Gibbs-Helmholtz

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G_i}{T} \right) \right]_p = -\frac{H_i}{T^2}$$

Coefficients thermoélastiques

- Dilatation thermique isobare

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

- Augmentation de pression isochore

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

- Compressibilité isotherme

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{V} = \beta \mathrm{d}T - \kappa \mathrm{d}p$$

Coefficients calorimétriques

- Les capacités calorifiques à volume et pression constantes sont définies par

$$C_{Vi} = \left(\frac{\partial U_i}{\partial T} \right)_V$$

et

$$C_{pi} = \left(\frac{\partial H_i}{\partial T} \right)_V$$

- Elles s'expriment toutes deux en $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$