

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

**Plan** (Cliquez 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.

- 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.

## 1.2. CAS D'UNE EVOLUTION MONOTHERME

### 1.2.1. 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  $F^* = U - T_e S$  = « énergie utilisable », la relation précédente s'écrit :

$$F_1^* - F_2^* \geq -W \quad (1)$$

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.

### 1.2.2. 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  $F^*$

### 1.2.3. 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 :

$$F = U - TS$$

telle que, dans cette situation :

$$F_1 - F_2 \geq -W$$

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

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

### 1.3. CAS D'UNE EVOLUTION MONOTHERME ET MONOBARE

#### 1.3.1. 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 :

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

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

**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.

#### 1.3.2. 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.

#### 1.3.3. 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 :

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

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

#### 1.3.4. Identités thermodynamiques

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

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

### 1.4. APPLICATION AU CORPS PUR SOUS DEUX PHASES

#### 1.4.1. 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.

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

$$G(p, T, n_1, n_2) = G_1(p, T, n_1) + G_2(p, T, n_2) = n_1 G_{1M}(p, T) + n_2 G_{2M}(p, T) \Rightarrow$$

$$G(p, T, n_1) = n_1 G_{1M}(p, T) + (n - n_1) G_{2M}(p, T) = n_1 (G_{1M} - G_{2M}) + n G_{2M} \quad (3)$$

- 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 :  $G_{1M}(p, T) = G_{2M}(p, T) \quad (4)$

**Rq :** la relation (4) impose un lien entre température et pression  $\Rightarrow$  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  $L_{M1 \rightarrow 2} = H_{2M} - H_{1M} = T(S_{2M} - S_{1M})$  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  $\Rightarrow$  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)) :

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

(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 CALORIMÉTRIQUES

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

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

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

- 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 :

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