

POTENTIELS THERMODYNAMIQUES**I) EVOLUTION ET EQUILIBRE D'UN SYSTEME**1°) Contrainte 1 : le système isolé

La fonction d'état ($-S$), parfois appelée néguentropie, joue le rôle d'un potentiel thermodynamique pour un système isolé. L'évolution d'un système isolé se fait en diminuant $-S$ et donc l'équilibre thermodynamique sera atteint quand ($-S$) sera minimale.

2°) Contrainte 2 : système de volume constant soumis aux seules forces de pression et au contact d'une source de chaleur de température T_0

$F^* = U - T_0 S$ qui dépend du système et de son environnement est un potentiel thermodynamique qui fixe l'évolution **d'un système de volume constant pour une transformation monotherme.** L'équilibre thermodynamique sera atteint quand F^* sera minimale.

3°) Contrainte 3 : évolution et équilibre d'un système couplé à un milieu extérieur de température T_0 et de pression p_0 soumis aux seules forces de pression.

$G^* = U + p_0 V - T_0 S$ qui dépend du système et de son environnement est un potentiel thermodynamique **pour un système qui subit des transformations monothermes et monobares.** L'équilibre thermodynamique sera atteint quand G^* sera minimale.

II) TRAVAIL MAXIMAL RECUPERABLE1°) Transformations monothermes

$$(-W) \leq F_i^* - F_f^*$$

($-\Delta F^*$) représente donc le travail total maximal (maximal si tf réversible) récupérable dans une transformation monotherme.

2°) Transformations monothermes et monobares

$$(-W_a) \leq G_i^* - G_f^*$$

($-\Delta G^*$) représente donc le travail maximal récupérable autre que celui des forces de pression dans une transformation monotherme et monobare (maximal si tf réversible).

FONCTIONS CARACTERISTIQUES ENERGIE LIBRE ET ENTHALPIE LIBRE

I) ENERGIE LIBRE $F = U - T S$ $dF = -p dV - S dT$: $-p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ et $-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p$

F est un potentiel thermodynamique qui fixe l'évolution spontanée **isochore et isotherme.**

II) ENTHALPIE LIBRE G $G = H - T S = U + PV - TS = F + PV$

$dG = V dp - S dT$ $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ et $-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$

G est un potentiel thermodynamique qui fixe l'évolution spontanée **isobare et isotherme.**

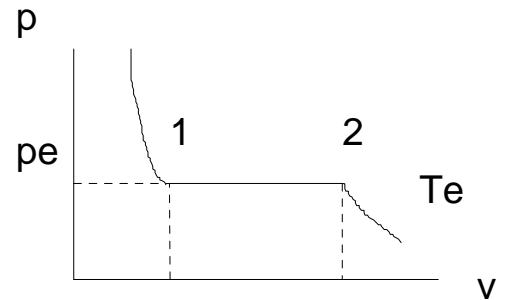
III) CAS DU GAZ PARFAIT

$$F(T,V) = F^0(T,V_0) - n R T \ln (V/V_0)$$

$$G(T,p) = G^0(T,p_0) + n R T \ln (p/p_0)$$

CORPS PUR SOUS DEUX PHASES**I) Changements d'état**

Lorsqu'un corps pur est en équilibre sous deux phases, la température T_e du système et sa pression P_e sont liées ($P_e = f(T_e)$). Sur le palier 1-2 (par variation de volume), la pression est fixée et la température également, on a donc **une évolution isotherme, isobare**.

**II) Enthalpie massique L_{12} ($J \cdot kg^{-1}$) ou "chaleur latente" de changement de phase ou d'état**

Pour un corps pur qui passe d'une phase (1) à une phase (2), à la température d'équilibre T_e , si h est l'enthalpie massique on définit L_{12} par: **$L_{12} = h_2(T_e) - h_1(T_e)$**

Rem : l'échange thermique dans un changement d'état n'a rien à voir en général avec L , sauf pour la transformation isobare où $\Delta H = Q$.

III) Entropie massique de changement de phase $s_2 - s_1 = Q/T = (h_2 - h_1)/T = L_{12}/T_e$ **IV) Formule de Clapeyron (à mémoriser)**

Elle donne L_{12} à partir de la pente de la courbe **$p_e = f(T_e)$**

$$L_{12} = T(v_2 - v_1) \left(\frac{dP}{dT} \right)_{P_e=f(T_e)}$$

où v représente le volume massique dans chaque phase.