

Fonctions Caractéristique (Thermodynamique)
- Fonctions Potentiels

Introduction: Notre but est de montrer que la connaissance de l'une des fonctions caractéristiques, thermodynamique, du fluide suffit à connaître toute l'informa^o. thermodynamique sur le fluide à l'équilibre.

• Propriétés remarquable:

Pour un système en équilibre thermody., U et S ne dépendent que d'un petit nombre de paramètres d'état du système. Ce sont des fonctions d'états.

ex: $U \equiv U(T, V)$ ou $U(T, P)$.

1. Identité thermodynamique:

et l'équilibre thermod. pour un fluide pur monophasé

On a: $dU = \delta W + \delta Q =$
 $\Rightarrow dU = T ds - P dV \dots (1)$

où
 et $\begin{cases} T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \\ P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \end{cases}$: nouvelles définitions de T et P thermodynamique.

• S et V sont les variables "naturelles".

U : est une fonct. caractéristique.

(1) $\Leftrightarrow ds = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV \dots (2)$

U et V : variables naturelles.

S : fonct. caractéristique.

$U(S, V)$ et $S(U, V)$ sont équivalents

2°/ Exemple du modèle du gaz parfait monoatomique:

but: L'intérêt et l'originalité de la notion de fct. caractéristiques.

1/ Expressions $S(T, V)$ et $S(U, V)$ pour le gaz parfait:

On sait que: $PV = nRT$ et $U = \frac{3}{2} nRT$.

$$\text{On a: } dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV.$$

$$\Rightarrow dS = \frac{3}{2} nR \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \dots (3)$$

En intégrant (3) entre un état de référence (T_0, V_0) et (T, V) , on obtient:

$$\boxed{S(T, V) = S(T_0, V_0) + \frac{3}{2} nR \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)} \dots (4)$$

Comme: $U = \frac{3}{2} nRT$:

$$(4) \Rightarrow \boxed{S(U, V) = S(U_0, V_0) + \frac{3}{2} nR \ln\left(\frac{U}{U_0}\right) + nR \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)} \dots (5)$$

$$U_0 \equiv U(S_0, V_0).$$

• Pour passer de $S(T, V)$ à $S(U, V)$, on a seulement fait un chgt. de variable!!

2/ $S(U, V)$ est une fct. caractéristique mais pas $S(T, V)$!

a°/ Supposons que nous ne connaissons que $S(U, V)$ pour un système; Quels renseignements pouvons nous tirer de l'expression $S(U, V)$?

$$\text{On a: } dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \dots (6)$$

$$= \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V dU + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U dV \dots (7)$$

En dérivant $S(U, V)$: eq (5) et comparons à (6).

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V = \frac{3}{2} nR \left(\frac{1}{U} \right) = \frac{1}{T} \Leftrightarrow \boxed{U = \frac{3}{2} nRT}$$

$$\text{et } \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U = n \frac{R}{V} = \frac{P}{T} \Leftrightarrow \boxed{PV = nRT}$$

Nous avons ainsi obtenu la totalité de l'informa.

que nous avons utilisée pour obtenir $S(U, V)$!

Propriété: La fon. caractéristique $S(U, V)$ contient toute l'informa. thermody. sur le fluide à \Rightarrow thermo

2°/ Supposons maintenant que nous ne connaissons que $S(T, V)$:

On a: $dS = \frac{3}{2} nR \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$ (1)

or $dS = \left. \frac{dU}{dT} \right|_{(T, V)} + \left. \frac{P}{T} \right|_{(T, V)} dV = \left[\frac{1}{T} \cdot \frac{\partial U}{\partial T} \right]_{(T, V)} dT + \left[\frac{P}{T} + \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial V} \right]_{(T, V)} dV$

à priori: $U \equiv U(T)$. mais nous ne savons pas que c'est un gaz parfait!

- On démontre aussi que $U(S, V)$ est fon. caractéristique mais pas $U(T, V)$!!

3°/ Les nouvelles fonctions caractéristiques $F(T, V)$ et $G(T, P)$:

Comment changer de variables naturelles sans perdre l'information?

1. Notions de variables conjuguées:

On a l'identité thermody.: $dU = T dS - P dV$.

$\left\{ \begin{array}{l} S \text{ et } T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V : \text{conjuguées} \\ V \text{ et } -P = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S : \text{conjuguées} \end{array} \right.$

variable conjuguée

variable conjuguée

On va passer des variables $(S, V) \longrightarrow (T, V)$

même chose pour (T, P) ?

$(S, V) \longrightarrow (T, P)$

elles ~~se~~ sont plus commodes de point de vue pratique!

1) Substituer $T \text{ à } S$

2) " " $P \text{ à } V$.

Propriété: Pour construire une nouvelle fonction caractéristique de variables naturelles (ex: T, V), on reprend à la fon. de départ (ex: U) le produit

de variable que l'on souhaite éliminer (ex: S) par sa variable conjuguée (ex: T). : c'est la transformée de Legendre. (Elle est générale).

2°/ L'énergie libre $F(T, V)$:

on a : $U(S, V) \longrightarrow F(T, V)$.
 ↑
 variable éliminée

Transformée de Legendre : $F = U - TS$: c'est l'énergie en fonction de Helmholtz

soit donc : $dF = -SdT - pdV$: Identité thermody.
 ↑
 variables naturelles.

F est une fonction caractéristique d'une grande importance en physique!

$$\left\{ \begin{array}{l} S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\ p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \end{array} \right.$$

3°/ L'enthalpie $H(S, P)$: $U(S, V) \longrightarrow H(S, P)$.
 ↑
 éliminée

on a : $H = U - (-pV) = U + pV$.

$dH = TdS + Vdp$

$$\left\{ \begin{array}{l} T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \\ V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \end{array} \right. \neq$$

4°/ L'enthalpie libre $G(T, P)$: Fonction de Gibbs.
 on veut passer de $F(T, V)$ à $G(T, P)$.

↓
 à éliminer.

transformée de Legendre : $G = F - (V(-P)) = F + VP$
 $G = H - TS$ $\Rightarrow G = U - TS + PV$

$dG = -SdT + Vdp$: Identité Thermody.

$$\text{On a : } \begin{cases} S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \\ V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \end{cases}$$

1) Les relations de Maxwell :

1) en variables (S, V) :

$$\text{On a : } \begin{cases} T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \\ \text{et } P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \end{cases} \Leftrightarrow \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V}$$

propriété de différentielle totale exacte

1^{ère} rel. de Maxwell.

2) En variables (S, P) :

$$\text{On a : } \begin{cases} V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S \\ \text{et } T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \end{cases} \Leftrightarrow \boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S}$$

2^{ème} rel. de Maxwell.

3) En variables (T, V) :

$$\text{On a : } \begin{cases} P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \\ \text{et } S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \end{cases} \Leftrightarrow \boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T}$$

3^{ème} rel. de Maxwell.

4) En variables (P, T) :

$$\text{On a : } \begin{cases} S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \\ V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \end{cases} \Leftrightarrow \boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}$$

4^{ème} rel. de Maxwell.

* Les nouvelles expressions des coefficients thermoélastiques :

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

La variable naturelle : $(P, T) \rightarrow$ 4^{ème} rel. de Maxwell.

On a: $V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)$

d'où: $\alpha = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}$ (α en K^{-1}).

$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \Rightarrow \chi_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial p^2}$

Si on utilise la 3^{ème} rel. de Max:

$\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T}$

* Nouvelles expressions des coefficients calorimétriques:

a) en variables (T, V) : On a: $dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{l}{T} dV$
 $= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$

$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$

et $l = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$

b) en variables (T, P) : On a: $dS = \frac{\delta Q}{T} = C_P \frac{dT}{T} + h \frac{dp}{T}$

$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$

et $h = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$

c) en variables (T, V) : $C_V = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$

et $l = -T \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T}$

d) en variables (T, P) : $C_P = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2}$

et $h = -T \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}$

Rq: les coeff. calorimétriques sont des dérivées secondes de $F(T, V)$ et $G(T, P)$

Intérêt de fonctions caractéristiques:

Une fon. caract. contient toute l'information sur un système à l'équilibre. Pour l'exploiter:

- Ecrire l'identité thermody. associée.
- Obtenir l'éq. d'état en dérivant F ou G par rapport à V ou P, et l'entropie en dérivant F ou G par rapport à T

Application: Energie libre et Détente de Joule Gay Lussac d'1 gaz de Van der Waals: Exo n° ... T.D.N° 4.

$$\text{On a: } F(T, V) = -RT \left\{ 1 + \frac{a}{RTV} + \ln \left[k T^{3/2} (V-b) \right] \right\} \quad (1)$$

$n=1$, gaz monoatom. $\gamma = \frac{5}{3}$.

$$F(T, V) \rightarrow dF = -S dT - P dV \quad (2)$$

$$\Rightarrow \begin{cases} P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \\ S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \end{cases}$$

L'éq. d'état s'obtient en dérivant F p/c à V:

$$\text{On a: } P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \frac{a}{V^2} + \frac{RT}{V-b}$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V-b) = RT} \quad \text{C'est l'éq. d'état du gaz réel de Vander Waals.}$$

- Rq: pour n moles:

$$\boxed{\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V-nb) = nRT}$$

* Dimensions et sens physiques

• b: volume molaire: m^3/mol : traduit le caractère non ponctuel des particules (gaz parfait: $b=0$)

• $\frac{a}{V^2}$: est homogène à 1 pression:
 $[a] = Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2} \approx J \cdot m^3 \cdot mol^{-2}$
 exprime les interactions attractives s'exerçant

~~entre les particules~~
entre les particules -

si $b=0$: $P = \frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2}$; la pression est inférieure à la valeur qu'elle prendrait si le gaz était parfait.

2°/ L'expression de l'entropie : et coeff. calorim.

Dériver F par à T :

On a : $S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{5}{2} R + R \ln [k T^{3/2} (V-b)]$.

• Ses coeff. calorimétr.

$C_V = - T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} = T \left(\frac{3}{2T} R \right) \Rightarrow C_V = \frac{3}{2} R$ ↑ comme pour le gaz parfait.

$l = - T \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} = - T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right) = T \left(\frac{R}{V-b} \right) = P + \frac{a}{V^2}$.

$l = P + \frac{a}{V^2}$ (différent de celui du gaz parfait)

(Le fluide est bien monoatom.) (on ne voit pas le n !)

3°/ Détente de Joule Gay Lussac :

a) $(T_i, V_i) \longrightarrow (T_f, V_f)$.

La détente a lieu à $U = \text{cte} \Rightarrow \Delta U = 0$.

on trouve : $U_i = U_f$ et $U(T, V) = F(T, V) + TS(T, V)$.

$U(T, V) = \frac{3}{2} RT - \frac{a}{V}$

Donc : $U_i = U_f \Rightarrow \frac{3}{2} R T_f - \frac{a}{V_f} = \frac{3}{2} R T_i - \frac{a}{V_i}$.

$T_f = T_i + \frac{2}{3} \frac{a}{R} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right)$

• Le gaz de Van der Waals ne suit pas la 1^{ère} loi de Joule (à revoir) (loi de Joule ? $U=U(T)$)

b°/ Calcul de $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U$

On a : $dU = 0 \Rightarrow \frac{3}{2} R dT + \frac{a}{V^2} dV = 0$ ($U = \text{cte}$)

$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = - \frac{2a}{3R V^2} < 0$

ce coeff. mesure la variat. de C_V d'1 g gaz subissant une détente de Joule Gay Lussac.

~~*~~ $\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U < 0$: refroidissement.

Application numérique:

$$V_i = 1 \text{ l}$$

$$V_f = 2 V_i = 2 \text{ l}$$

$$T_f - T_i = \frac{2}{3} \frac{a}{R} \left(\frac{1}{2} - 1 \right) \cdot 10^3 = - \frac{a}{3R} \cdot 10^3$$

$$\boxed{\Delta T = -6,0 \text{ K}}$$

(1^{ère} loi de Joule : $U = f(T)$)