

## Chapitre 2. Principe du maximum d'entropie et fonctions thermodynamiques

### 2.1 Principe du maximum d'entropie

"Pour un système isolé (pas d'échange d'énergie et de matière) en équilibre thermodynamique (thermique, mécanique et chimique) l'entropie  $S$  du système est maximale si  $\Delta S = 0$ ".

- Pour les processus irréversible d'un système isolé, l'entropie du système  $S$  croit c-à-d  $\Delta S > 0$ .
- L'entropie d'un système isolé reste constante si l'évolution est réversible. Si l'évolution est irréversible, l'entropie croit jusqu'à l'entropie maximale.

### 2.2 Transformation quasi-statique et réversible

Un processus quasi-statique suppose qu'il y'a tout moment un équilibre thermodynamique, mais cela n'exclue pas un gain d'entropie. Par contre s'il n'ya pas de gain d'entropie, le processus est réversible. Tout processus réversible est, donc, quasi statique mais pas l'inverse.

Si on considère une transformation d'un système mise en contact avec un autre système dans le quel un travail peut être transféré ; c'est la transformation réversible qui produire le travail maximum.

### 2.3 Choix des variables thermodynamiques

Un système en équilibre thermodynamique peut être décrit, à l'échelle macroscopique, par un nombre minimale de variables, appelées variables d'états. Pour les fluides (liquides, gaz ou plasmas) les variables thermodynamiques les plus utilisées sont : la pression  $p$ , le volume  $V$  et la température  $T$ . Le choix des variables thermodynamiques est dicté par la commodité, la précision de mesure ou la facilité de représentation. La relation entre  $p$ ,  $V$  et  $T$  est l'équation d'état du fluide. Cette

équation est déterminée par la mesure expérimentale des coefficients thermo-élastiques.

### 2.3.1 Coefficient de dilatation isobare

Il caractérise la variation du volume du fluide en fonction d'une modification de sa température à pression constants dans un domaine restreint d'évolution isobare. Pour une transformation infinitésimale entre les états  $(T, V)$  et  $(T+dT, V+dV)$  à  $P$  fixé, il se définit par la relation :

$$\alpha = \frac{1}{V} \times \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.1)$$

$\alpha$  Est une grandeur intensive exprimée en  $K^{-1}$  et généralement positive :

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \alpha V > 0 \quad (2.2)$$

Une augmentation de la température s'accompagne en général d'une dilatation, c'est-à-dire d'une augmentation du volume du fluide.

### 2.3.2 Coefficient d'augmentation de pression isochore

Ce paramètre traduit la variation relative de pression résultant d'une variation de température à volume constant :

$$\beta = \frac{1}{P} \times \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (2.3)$$

$\beta$  Est un paramètre intensif, exprimée en  $K^{-1}$

### 2.3.3 Coefficient de compressibilité isotherme

Il est associé à la variation du volume du fluide en fonction d'une modification de la pression appliquée à température constante. Pour une transformation entre les états  $(P, V)$  et  $(P+dP, V+dV)$  à  $T$  fixé, il se définit par la relation :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \times \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.4)$$

C'est une grandeur intensive exprimée en  $\text{Pa}^{-1}$  et généralement positive :

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\chi_T V < 0 \quad (2.5)$$

Une augmentation de la pression s'accompagne d'une compression, c'est-à-dire d'une diminution du volume du fluide.

**Exemple 1.** Exprimer le coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T$  pour une mole de gaz réel suivant l'équation de Clausius :

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

### Solution

Le coefficient de compressibilité isotherme s'écrit :  $\chi_T = -\frac{1}{V} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

A partir de l'équation de Clausius, il n'est pas possible d'exprimer  $V$  en fonction de  $P$  pour calculer la dérivée partielle  $\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ .

En revanche, il est aisé d'écrire :  $P = \frac{R.T}{V-b} - \frac{a}{T.V^2}$ , ce qui permet de calculer  $\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$ .

On peut ensuite déduire :

$$\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = 1 / \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

La dérivée partielle de  $P$  par rapport à  $V$ , à température constante, s'écrit :

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{R.T}{(V-b)^2} + \frac{2a}{T.V^3}, \text{ on déduit: } \chi_T = -\frac{1}{V} \cdot \frac{1}{\frac{2a}{T.V^3} - \frac{R.T}{(V-b)^2}}$$

**Exemple 2.**

Calculer la variation subie par un volume  $V = 10\text{mL}$  de mercure lorsque la pression environnante varie de 1bar à 1,01bar à la température constante de  $T = 298\text{K}$ . Le coefficient de compressibilité isotherme du mercure  $\chi_T = 3,9 \times 10^{-11} \text{Pa}^{-1}$ .

Solution

On veut déterminer la variation de volume associée à une augmentation de pression, soit déterminer le rapport  $\Delta V / \Delta P$  pour une température  $T = 298\text{K}$ . L'influence de la pression sur le volume apparaît dans l'expression du coefficient de compressibilité isotherme

$$\chi = -\frac{1}{V} \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\text{Il vient : } \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\chi_T \cdot V$$

$$\text{A température constante : } \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_P = \frac{dV}{dP}$$

En assimilant les variations de volume et de pression considérées à de petites variations, il vient :

$$\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{dV}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta P} = -\chi_T \cdot V \Leftrightarrow \Delta V = -\chi_T \cdot V \cdot \Delta P$$

L'augmentation de pression conduit à une diminution de volume :  $\Delta V < 0$

$$\text{Application numérique : } \Delta V = -3,9 \times 10^{-11} \times 10 \times (1,01 - 1) \times 10^5 = -3,9 \times 10^{-7} \text{ mL}$$

**2.4 Potentiels thermodynamiques**

Nous appellerons "potentiel thermodynamique" toute fonction d'état particulière permettant de prédire l'évolution et l'équilibre d'un système thermodynamique. Il détermine aussi l'évolution spontanée d'un système et vérifiant les conditions suivantes :

- Le potentiel thermodynamique décroît lors de l'évolution spontanée du système.
- Lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique, le potentiel thermodynamique est minimal.

La notion de potentiel thermodynamique a été introduite en 1869 par François Massieu. Les différents potentiels thermodynamiques correspondent aux différents jeux de variables d'état utilisés. Les potentiels thermodynamiques les plus couramment utilisés sont : l'énergie interne  $U$ , l'énergie libre  $F$  (énergie de Helmholtz), l'enthalpie  $H$  et l'enthalpie libre  $G$  (énergie de Gibbs).

*Transformation monotherme*: est un processus qui s'effectue dans un système à température extérieure  $T_{\text{ext}}$  constante. La température du système peut varier, mais dans ce cas, la température du système dans l'état final  $T_f$  revient à la température à l'état initial, c-à-d égale à la température  $T_{\text{ext}}$ .

*Transformation monobare* : un processus monobare (ou transformation monobare) est l'évolution d'un système qui s'effectue à pression extérieure  $p_{\text{ex}}$  constante. La pression du système peut varier au cours de la transformation ; toutefois, la pression dans l'état final  $P_f$  est égale à la pression dans l'état initial  $p_{\text{in}}$ , c'est-à-dire égale à la pression du milieu extérieur :  $P_{\text{in}} = p_f = p_{\text{ex}}$

### 2.4.1 Énergie libre de Helmholtz

Considérons un système thermodynamique (fermé) évoluant d'un état (1) à un état (2) suivant une transformation que l'on suppose totalement réversible ( $S^p = 0$ ).

Le premier principe s'exprime par :

$$\begin{aligned} W + Q &= \Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p \quad (\Delta E_c, \Delta E_p \cong 0) \\ \Rightarrow W + Q &= \Delta U \end{aligned} \quad (2.6)$$

Avec  $W = -W_e$  (travail récupérable par le milieu extérieur).

$$-W_e + Q = \Delta U = U_2 - U_1 \Rightarrow W_e = Q + U_1 - U_2 \quad (2.7)$$

Le 2<sup>ème</sup> principe s'exprime par :  $S^p = \Delta S_{\text{sys}} - \frac{Q}{T}$  avec  $S^p \geq 0$

soit : 
$$Q = T(S_2 - S_1) - TS^p \quad (2.8)$$

Remplaçons (2.8) dans (2.7), il vient :

$$\begin{aligned} W_e &= T(S_2 - S_1) - TS^p + U_1 - U_2 \\ W_e &= [(U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2)] - TS^p \end{aligned} \quad (2.9)$$

Il est évident d'après la relation obtenue que  $W_e$  sera maximum si la transformation est totalement réversible ( $S^p = 0$ ).

$$W_e = [(U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2)] \quad (2.10)$$

Posons :  $F = U - TS$

$F$  : Est l'énergie libre du système, dite de Helmholtz.

- $F$  : Est une fonction d'état du système car  $U$  et  $S$  sont des fonctions d'état et  $T$  : un variable d'état. C'est une grandeur extensive dont la variation permet d'obtenir le travail susceptible d'être fourni par un système. Elle donne, simplement, la différence entre l'énergie interne et l'énergie calorifique dissipé à cause de l'entropie.
- Dans le cas d'une transformation infinitésimale spontanée et isochore, nous avons :  $dF \leq 0$ .
- La fonction " $F$ " peut être interprété comme le travail disponible:  $\delta W_{\text{réversible}} = -dF$  d'où l'idée de l'appeler énergie libre, c'est ce qui est libre pour être transformé en travail.
- On en déduit pour une telle transformation:  $\Delta F \leq W$ , la variation de l'énergie libre est donc inférieure, ou dans le cas réversible égale, au travail échangé.
- Si dans une transformation monotherme le système fournit du travail au milieu extérieur, ce travail est au plus égal à la diminution d'énergie libre du système d'où la dénomination de cette fonction.

### 2.4.2 Enthalpie libre de Gibbs "G"

Considérons un système thermodynamique en évolution monbare et spontané.

Selon le premier principe :

$$-W_e + Q = \Delta H \quad \text{où} \quad W_e = Q + H_1 - H_2 \quad (2.11)$$

Le second principe appliqué au système peut s'exprimer par :

$$Q = T(S_2 - S_1) - TS^p \quad \text{avec} \quad S^p \geq 0 \quad (2.12)$$

En remplaçons (2.12) dans (2.11) on obtient :

$$W_e = T(S_2 - S_1) - TS^p + H_1 - H_2 \quad (2.13)$$

$$W_e = [(H_1 - TS_1) - (H_2 - TS_2)] - TS^p \quad (2.14)$$

Le travail  $W_e$  est maximal si la transformation est totalement réversible ( $S^p = 0$ ).

$$W_{e,\max} = [(H_1 - TS_1) - (H_2 - TS_2)] \quad (2.15)$$

Posons:  $G = H - TS$

L'énergie libre de Gibbs "G" est une fonction d'état.

$$W_{e,\max} = -\Delta G \quad \Rightarrow \quad W_e \leq -\Delta G \quad (2.16)$$

$W_e = -\Delta G$ : Pour une transformation réversible

$W_e < -\Delta G$ : Pour une transformation irréversible, le travail récupérable est inférieur à la diminution de l'enthalpie libre.

$$\text{Si } W_e = 0 \Rightarrow \Delta G \leq 0$$

Donc les transformations spontanées monothermes et isochores d'un système entraînent une diminution de G.

- Tout système évoluant dans l'une ou l'autre de ces conditions pourra aboutir à un état d'équilibre où sa fonction  $F$  ou  $G$  sera donc minimale.
- Ces fonctions qui jouent un rôle analogue à celui de l'énergie potentielle en mécanique sont pour cette raison appelées potentiels thermodynamiques.

## 2.5 Relations thermodynamiques

Nous avons pour l'énergie libre la forme différentielle:

$$dF = dU - SdT - TdS \quad (2.17)$$

En y injectant le premier principe et le deuxième principe (avec une transformation réversible) :

$$dF = (\delta Q - PdV) - SdT - TdS = (TdS - PdV) - SdT - TdS = -PdV - SdT \quad (2.18)$$

Ainsi, nous voyons que si la transformation est isotherme  $dF$  se réduit au travail reçu par le système fermé (puisque  $dT$  est alors nul).

De même pour l'enthalpie libre :

$$dG = dH - SdT - TdS \quad (2.19)$$

En y injectant :

$$dG = (TdS + VdP) - SdT - TdS = VdP - SdT \quad (2.20)$$

Par conséquent, dans le cas d'une transformation isotherme isobare la variation d'enthalpie libre est nulle.

Nous avons donc quatre relations :

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV \\ dH &= TdS + VdP \\ dF &= -PdV - SdT \\ dG &= VdP - SdT \end{aligned} \quad (2.21)$$

Ces relations appelées "**équations de Maxwell**".



**Exemple 3.**

On considère une mole d'un gaz dans l'état  $P, V, T$  ; on désigne par  $F$  la fonction énergie libre de ce gaz.

1. Montrer que la pression du gaz est :  $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$

2. En déduire la fonction d'état  $F$ :

– Si le gaz est parfait

– S'il obéit à l'équation de Van der Waals :  $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$

3. On réalise une compression isotherme amenant le fluide du volume  $V$  au volume  $V'$ .

a) Exprimer la variation d'énergie libre:

– Pour le gaz parfait

– Pour le gaz de Van der Waals.

b) Comparer avec le travail reçu par le gaz au cours d'une compression isotherme réversible.

c) Comparer la variation d'énergie libre et la variation d'enthalpie libre d'un gaz parfait.

Solution

1. La différence de l'énergie libre  $F = U - TS \Rightarrow dF = dU - TdS - SdT$

Avec :  $dU = TdS - PdV \Rightarrow dF = -PdV - SdT$

On en déduit:  $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$

2. Intégrons l'équation précédente, on obtient l'expression de l'énergie libre :

$$F = \int -PdV + f(T)$$

- Pour une moule de gaz parfait, on a  $P = \frac{RT}{V}$ ,

$$F = -\int RT \frac{dV}{V} + f(T) = -RT \ln V + f(T) \quad (*)$$

- Pour une moule du gaz de Van der Waals, on a  $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$

$$\text{Donc : } F = -\int RT \frac{dV}{V-b} + \int \frac{adV}{V^2} + f(T)$$

$$\Rightarrow F = -RT \ln(V-b) - \frac{a}{V} + f(T) \quad (**)$$

3.

a) La relation (\*) montre que, pour mole de gaz parfait subissant une compression isotherme, la variation d'énergie libre est :

$$\Delta F = F' - F = [-RT \ln V' + f(T)] - [-RT \ln V + f(T)]$$

$$\text{Ou: } \Delta F = RT \ln \frac{V}{V'}$$

Pour une moule de gaz de Van der Waals, on peut déterminer, d'après la relation (\*\*), la variation d'énergie libre :

$$\Delta F = F' - F = RT \ln \frac{V-b}{V'-b} + a \left( \frac{1}{V} - \frac{1}{V'} \right)$$

b) Dans les deux cas, l'expression de  $\Delta F$  est identique à celle du travail isotherme.

$$\Delta F = W_{\text{isotherme}}$$

Ce résultats était prévisible, car pour une transformation isotherme :

$$\Delta F = -PdV - SdT = -PdV \quad \text{or} \quad -PdV = \delta W$$

Donc :  $\Delta F = W$  , pour une transformation réversible isotherme.

La différentielle de l'enthalpie libre d'un fluide est :

$$dG = d(F + PV) = dF + PdV + VdP$$

$$\text{Donc : } dG = VdP - SdT$$

Comme la transformation envisagée est isotherme ( $dT = 0$ ), on a

$$dG = VdP \text{ et } dF = -PdV$$

Pour un gaz parfait à température constante, on a  $d(PV) = 0$

$$\text{Soit : } VdP = -PdV \quad \text{donc } dG = dF$$

Les fonctions  $F$  et  $G$  subissant les mêmes variations au cours d'une transformation isotherme.