

Conséquences du second principe de la thermodynamique

Richard Saurel

Conséquences

L'introduction de la fonction entropie va maintenant nous permettre de définir:

- 1) Des notions que nous utilisons depuis le début, mais que nous n'avons pas définies d'un point de vue **thermodynamique**, comme la température et la pression.
- 2) Une nouvelle fonction d'état, le potentiel chimique ou **énergie libre de Gibbs**, indispensable à l'étude des **transferts de masse** (évaporation, condensation).
- 3) L'identité de Gibbs sous sa forme générale, en présence de changement de phase.
- 4) Les conditions d'équilibre mécanique, thermique et chimique.

Les conditions d'équilibre...

Considérons un système en équilibre de volume V , contenant n moles de gaz renfermant l'énergie E .

L'entropie de ce système, comme toute fonction thermo peut être écrite: $S=S(E,V,n)$

Comme S est une fonction d'état on peut écrire sa différentielle:

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V,n} dE + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,n} dV + \left. \frac{\partial S}{\partial n} \right)_{E,V} dn$$

Systemes A et B

Considérons deux systèmes A et B pris séparément, chacun en équilibre avant d'être mis en contact l'un avec l'autre.

Alors,

$$dS_A = \left. \frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right)_{V_A, n_A} dE_A + \left. \frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{E_A, n_A} dV_A + \left. \frac{\partial S_A}{\partial n_A} \right)_{E_A, V_A} dn_A$$

$$dS_B = \left. \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{V_B, n_B} dE_B + \left. \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{E_B, n_B} dV_B + \left. \frac{\partial S_B}{\partial n_B} \right)_{E_B, V_B} dn_B$$

On réunit maintenant les deux systèmes: $C = A+B$

$$V_C = V_A + V_B$$

$$n_C = n_A + n_B$$

$$E_C = E_A + E_B$$

$$S_C = S_A + S_B$$

$$dS_C = dS_A + dS_B = \left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right)_{V_A, n_A} dE_A + \left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{V_B, n_B} dE_B \right. \\ \left. + \left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{E_A, n_A} dV_A + \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{E_B, n_B} dV_B \right) + \left(\frac{\partial S_A}{\partial n_A} \right)_{E_A, V_A} dn_A + \left(\frac{\partial S_B}{\partial n_B} \right)_{E_B, V_B} dn_B \right) \quad 5$$

Lors de la réunion des systèmes...

- Au départ A et B sont individuellement en équilibre. Mais lorsqu'ils sont réunis des déséquilibres apparaissent:

$$T_A \neq T_B$$

$$P_A \neq P_B$$

Par contre, le système C est isolé de l'extérieur.

Son énergie, son volume et la quantité de matière contenue sont donc constantes:

$$E_C = E_A + E_B = \text{cste} \rightarrow dE_C = dE_A + dE_B = 0 \longrightarrow dE_B = -dE_A$$

$$\text{Identiquement: } dV_B = -dV_A \quad dn_B = -dn_A$$

Ainsi,

$$dS_C = \left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} \Big|_{V_A, n_A} - \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \Big|_{V_B, n_B} \right) dE_A + \left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A} \Big|_{E_A, n_A} - \frac{\partial S_B}{\partial V_B} \Big|_{E_B, n_B} \right) dV_A + \left(\frac{\partial S_A}{\partial n_A} \Big|_{E_A, V_A} - \frac{\partial S_B}{\partial n_B} \Big|_{E_B, V_B} \right) dn_A$$

Durant l'évolution, c'est-à-dire à partir du moment où l'on met en contact A et B, forcément $dS_C > 0$.

Puis, au bout d'un certain temps, le système se met en équilibre, les gradients internes disparaissent, un état uniforme est obtenu en même temps que $dS_C = 0$.

Comme les échanges d'énergie, de volume et de masse sont arbitraires il faut que:

Conditions d'équilibre

$$\left. \frac{\partial \mathcal{S}_A}{\partial E_A} \right)_{V_A, n_A} = \left. \frac{\partial \mathcal{S}_B}{\partial E_B} \right)_{V_B, n_B}$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{S}_A}{\partial V_A} \right)_{E_A, n_A} = \left. \frac{\partial \mathcal{S}_B}{\partial V_B} \right)_{E_B, n_B}$$

$$\left. \frac{\partial \mathcal{S}_A}{\partial n_A} \right)_{E_A, V_A} = \left. \frac{\partial \mathcal{S}_B}{\partial n_B} \right)_{E_B, V_B}$$

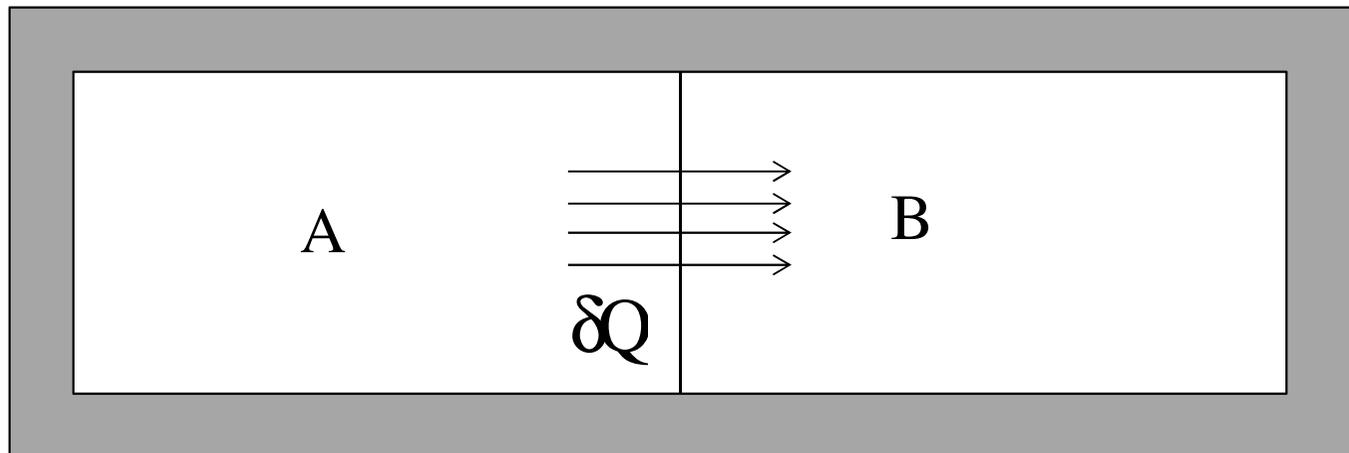
Ces trois égalités de dérivées partielles correspondent aux conditions d'équilibre.

Intuitivement l'une d'elle cache $T_A = T_B$, l'autre $P_A = P_B$ mais qu'en est il de la troisième ?

Equilibre thermique et définition de T

Supposons que l'échange de chaleur entre A et B ne puisse se faire que sous forme de chaleur:

- Les systèmes A et B sont des récipients indéformables.
- Une paroi imperméable, mais conductrice, les sépare.



Dans ce cas particulier,

$$dV_A = dV_B = 0 \quad dn_A = dn_B = 0$$

et dS_C se résumé à,

$$dS_C = \left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right)_{V_A, n_A} - \left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{V_B, n_B} \right) dE_A$$

Ce qui implique, $\left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right)_{V_A, n_A} = \left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{V_B, n_B}$

Or, ces deux systèmes sont en équilibre lorsque leurs températures sont égales. La quantité $\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, n}$ doit donc être liée à T : $\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, n} = f(T)$

Supposons que initialement $T_B > T_A$

Le système A reçoit de la chaleur $\delta Q_A > 0$

Le **premier ppe** de la thermo appliqué au système A conduit à: $dE_A = \delta Q_A + \delta W_A > 0$

La variation d'entropie du système s'écrit:

$$dS_C = \left(\left. \frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right)_{V_A, n_A} - \left. \frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{V_B, n_B} \right) dE_A > 0 \quad (\text{deuxième loi})$$

$$dS_C = (f(T_A) - f(T_B)) dE_A > 0 \quad f(T_A) - f(T_B) > 0 \quad f(T_A) > f(T_B)$$

Comme $T_B > T_A$ une possibilité est $f(T) = \frac{1}{T}$.

Définition thermo de la température

$$\left. \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial E} \right)_{V,n} = \frac{1}{T}$$

Ou
$$T = \left. \frac{\partial E}{\partial \mathcal{S}} \right)_{V,n}$$

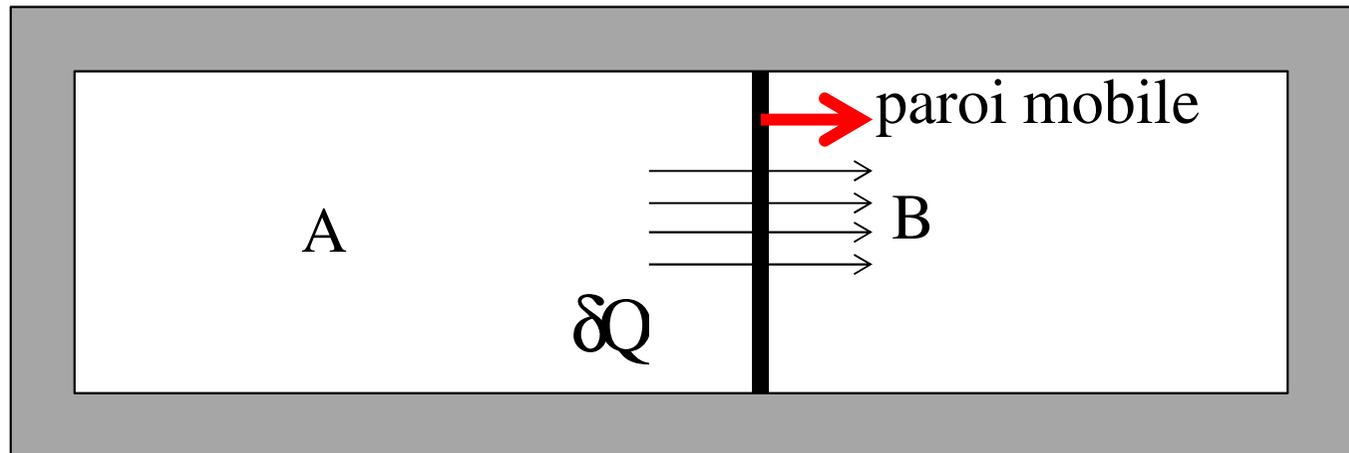
À l'aide de ces définitions, à l'équilibre,

$$T_A = T_B$$

et l'évolution satisfait la production d'entropie.

Equilibre mécanique et définition de P

On met à nouveau en contact les systèmes A et B, la paroi les séparant étant maintenant à la fois conductrice et mobile.



A l'équilibre ..

$$dS_C = dS_A + dS_B = \left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right)_{V_A, n_A} - \left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{V_B, n_B} dE_A + \left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{E_A, n_A} - \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{E_B, n_B} dV_A = 0$$

Ceci implique à la fois,

$$\left(\frac{\partial S_A}{\partial E_A} \right)_{V_A, n_A} = \left(\frac{\partial S_B}{\partial E_B} \right)_{V_B, n_B} \Rightarrow T_A = T_B$$

Et,

$$\left(\frac{\partial S_A}{\partial V_A} \right)_{E_A, n_A} = \left(\frac{\partial S_B}{\partial V_B} \right)_{E_B, n_B}$$

Dimension de $\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V}\right)_{E,n}$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V}\right)_{E,n} \approx \frac{\delta Q}{T \delta V} \approx \frac{\text{énergie}}{\text{température } L^3} \approx \frac{1}{TL^3} \approx \frac{\text{force } L}{TL^3} \approx \frac{\text{force}}{TL^2} \approx \frac{\text{pression}}{T}$$

On pose alors,

$$\left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V}\right)_{E,n} = \frac{P}{T}$$

Et donc,

$$P = T \left(\frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V}\right)_{E,n}$$

La condition d'équilibre devient donc:

$$\frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_B} \Rightarrow P_A = P_B$$

Equilibre thermodynamique et potentiel chimique

On reprend le système C composé des sous systèmes A et B maintenant séparés par une paroi conductrice, mobile ET perméable (poreuse).

A l'équilibre $dS_C = 0$

et donc, $T_A = T_B$ et $P_A = P_B$

ainsi que

$$\left. \frac{\partial S_A}{\partial n_A} \right)_{E_A, V_A} = \left. \frac{\partial S_B}{\partial n_B} \right)_{E_B, V_B}$$

Dimension de $\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{E,V}$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{E,V} \approx \frac{\delta Q}{T \partial n} \approx \frac{\text{énergie}}{T \text{ nombre de moles}}$$

On pose,

$$\frac{\mu}{T} = - \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{E,V}$$

μ est appelé potentiel chimique de la substance que contient le système et a la dimension d'une énergie.

On verra l'utilité du signe '-' un peu plus tard.

Equilibre thermodynamique

A l'équilibre thermodynamique 3 identités sont vérifiées:

$$T_A = T_B$$

$$P_A = P_B$$

$$\mu_A = \mu_B$$

Identité de Gibbs générale

Considérons un système composé de:

- n_1 moles de l'espèce chimique 1 (H₂O par exemple),
- n_2 moles de l'espèce chimique 2 (O₂ par exemple),
- n_i moles de l'espèce chimique i .

Alors, $S = S(E, V, n_1, n_2, \dots, n_i)$

et sa différentielle s'écrit,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, n_1, n_2, \dots, n_i} dE + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E, n_1, n_2, \dots, n_i} dV + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{E, V, n_{j \neq i}} dn_i$$

En reconsidérant les systèmes A et B
avec plusieurs constituants...

on obtient

$$\left. \frac{1}{T} = \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial E} \right)_{V, n_1, n_2, \dots, n_i} \quad \left. \frac{P}{T} = \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial V} \right)_{E, n_1, n_2, \dots, n_i} \quad \left. \frac{\mu_i}{T} = - \frac{\partial \mathcal{S}}{\partial n_i} \right)_{E, V, n_{j \neq i}}$$

Ainsi,

$$d\mathcal{S} = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dn_i$$

Ou,

$$dE = Td\mathcal{S} - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Identité de Gibbs générale.

Quelques cas limites

- Milieu monoconstituant, monophasé: $n = \text{cste}$.

$$dE = TdS - PdV$$

- Milieu monoconstituant (eau par exemple) mais diphasique (liquide \rightarrow vapeur)

$$dE = TdS - PdV + \mu_l dn_l + \mu_v dn_v$$

Mais $n = n_l + n_v = \text{cste}$ donc $dn_l = -dn_v$

Ainsi, $dE = TdS - PdV + (\mu_v - \mu_l) dn_v$

- Milieu multiconstituant monophasé

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Potentiel chimique

Nous avons vu que $\left. \frac{\mu_i}{T} = - \frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{E, V, n_{j \neq i}}$

Mais l'identité de Gibbs

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

permet de définir

$$\left. \mu_i = \frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}}$$

Le potentiel chimique μ représente l'énergie dont le gaz augmente lorsqu'on lui injecte dn moles du même gaz en gardant le volume de l'enceinte constant et en interdisant les échanges de chaleur avec l'extérieur.

Relation de Gibbs-Duhem

Nous savons que pour un système,

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Supposons que le système change de taille, qu'il augmente par exemple d'un facteur α . Alors,

$$E = E(\alpha S, \alpha V, \alpha n_i) = \alpha E(S, V, n_i)$$

alors que pour une grandeur intensive,

$$P = P(\alpha S, \alpha V, \alpha n_i) = P(S, V, n_i)$$

Petite augmentation $\alpha=1+\varepsilon$

$$E = E(\alpha S, \alpha V, \alpha n_i) = E((1+\varepsilon)S, (1+\varepsilon)V, (1+\varepsilon)n_i)$$

$$\begin{aligned} &= E\left(S, V, n_i\right) + \varepsilon S \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, n_i} + \varepsilon V \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, n_i} + \varepsilon \sum_i n_i \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} + O(\varepsilon^2) \end{aligned}$$

DL ordre 1

$$\cong E(S, V, n_i) + \varepsilon \left[S \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, n_i} + V \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, n_i} + \sum_i n_i \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} \right]$$

Or,

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V, n_i} ; -P = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S, n_i} ; \mu_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}}$$

Donc,

$$E(\alpha S, \alpha V, \alpha n_i) \cong E(S, V, n_i) + \varepsilon \left[TS - PV + \sum_i n_i \mu_i \right]$$

Donc ...

$$E(\alpha S, \alpha V, \alpha n_i) \cong E(S, V, n_i) + \varepsilon \left[TS - PV + \sum_i n_i \mu_i \right] \longleftarrow \text{DL ordre 1}$$

$$E(\alpha S, \alpha V, \alpha n_i) \cong E(S, V, n_i) + \varepsilon E(S, V, n_i) \longleftarrow \text{Grandeur extensive}$$

Relation de Gibbs-Duhem:

$$E(S, V, n_i) = TS - PV + \sum_i n_i \mu_i$$

Conséquence

$$E = TS - PV + \sum_i n_i \mu_i$$

$$dE = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$$

Or la relation de Gibbs indique:

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Donc,
$$SdT - VdP + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

c'est-à-dire,
$$\sum_i n_i d\mu_i = VdP - SdT$$

Et donc,
$$\mu_i = \mu_i(T, P)$$

La détermination explicite de cette fonction est remplacée par l'introduction d'une nouvelle fonction d'état.

Energie libre de Gibbs ou enthalpie libre

Définition: $G=H-TS$

$$G=E+PV-TS$$

Mais la relation de Gibbs-Duhem nous informe que:

$$E=TS-PV+\sum_i n_i \mu_i$$

Donc, $G=\sum_i n_i \mu_i$

Ou, $G=\sum_i n_i \mu_i$

Il apparait donc que μ_i est précisément l'enthalpie

libre molaire $\mu_i = g_i = h_i - Ts_i$ telle que, $G=\sum_i n_i g_i$

Cette fonction d'état joue un rôle central dans la transition de phase.