

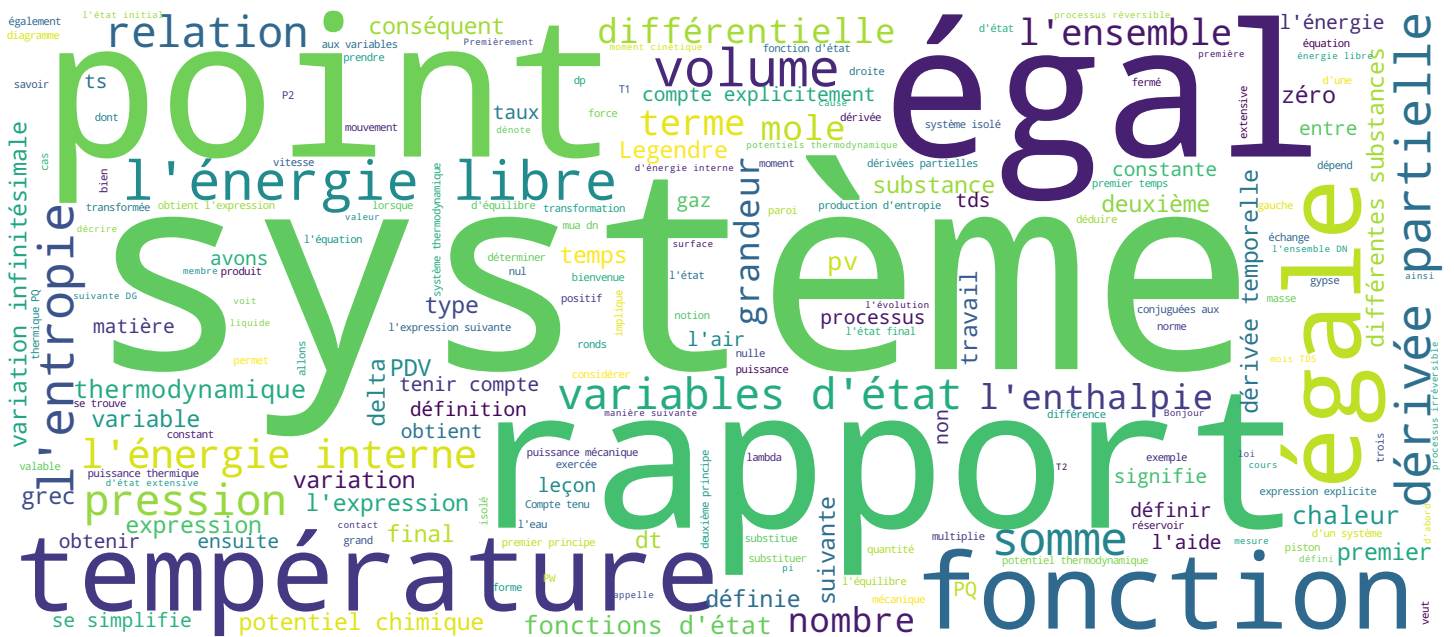
Thermodynamique

Potentiels thermodynamiques

Dr. Sylvain Bréchet



Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz, 1821 - 1894



Search MOOC



Video





- Définition
- Energie libre
- Enthalpie
- Energie libre de Gibbs

Thermodynamique

Bonjour et bienvenue à ce moment de thermodynamique. Cette leçon est consacrée au potentiel thermodynamique. Dans un premier temps, on va définir ce qu'est un potentiel thermodynamique. On va ensuite considérer les trois potentiels thermodynamique les plus importants. Ces potentiels thermodynamiques sont l'énergie libre, l'enthalpie et l'énergie libre de type.

Notes

Summary



0m 05s



- Potentiel thermodynamique :

On appelle potentiel thermodynamique toute fonction extensive obtenue par transformation de Legendre de l'énergie interne.

- Exemples :

- Energie interne : $U(S, V, \{N_A\})$

- Energie libre : $F(T, V, \{N_A\})$

- Enthalpie : $H(S, p, \{N_A\})$

- Energie libre de Gibbs : $G(T, p, \{N_A\})$

Thermodynamique

On appelle potentiel thermodynamique toute fonction extensive qui est obtenue par transformation de Legendre de l'énergie interne. En effectuant deux transformations de Legendre successives sur l'énergie interne, d'abord par rapport à l'une de ces variables extensives, et ensuite par rapport à la variable intensive conjuguée, on obtient de nouveau l'énergie interne. Donc le premier exemple d'un potentiel thermodynamique, c'est l'énergie interne u qui est fonction de l'entropie S , du volume V et de l'ensemble du nombre de moles des différentes substances du système. Le deuxième exemple, c'est l'énergie libre F qui est fonction de la température T , du volume V et de l'ensemble des nombres de moles des différentes substances du système. Le troisième exemple, c'est l'enthalpie h qui est fonction de l'entropie S , de la pression P et de l'ensemble du nombre de moles des différentes substances du système. Dernier exemple, c'est l'énergie libre de gypse G qui est fonction de la température T , de la pression P et de l'ensemble du nombre de moles des différentes substances du système.

Notes

Summary



- Variables d'état : $T, V, \{N_A\}$
- Energie libre F (transformée de Legendre de U par rapport à S) :

$$F \equiv U - T S$$

$$F(T, V, \{N_A\}) = U(S(T, V, \{N_A\}), V, \{N_A\}) - T S(T, V, \{N_A\})$$

- Relation d'Euler :

$$U = T S - p V + \sum_{A=1}^r \mu_A N_A$$

- Energie libre :

$$F = -p V + \sum_{A=1}^r \mu_A N_A$$

Thermodynamique

L'Énergie libre est une fonction des variables d'état suivantes. La température T . Le volume V est l'ensemble du nombre de moles des différentes substances du système. L'Énergie libre F est définie comme la transformée de Legendre de l'énergie interne de U par rapport à l'entropie S . Par définition, f est égale à u moins ts d'énergie libre f et l'entropie S sont des fonctions d'état. Ce sont donc des fonctions des variables d'état du système, à savoir T, V et l'ensemble DN . On va maintenant tenir compte explicitement de la relation de l'air qui est la suivante une égale DS moins PV , plus la somme de la R de murène. Et on va substituer cette relation de l'air dans l'expression de l'énergie libre. F Le terme en DS se simplifie avec le terme en TS et au final on obtient l'expression suivante. Pour l'énergie libre. F est égale à moins pV plus la somme de a r de mieux à n .

Notes

Summary



1m 48s

Différentielle de l'énergie libre

- Variation infinitésimale de l'énergie libre :

$$dF = dU - T dS - S dT$$

- Relation de Gibbs :

$$dU = T dS - p dV + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A$$

- Différentielle de l'énergie libre :

$$dF = -S dT - p dV + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A$$

- Grandeurs conjuguées :

- Entropie :

$$S(T, V, \{N_A\}) = - \frac{\partial F(T, V, \{N_A\})}{\partial T}$$

- Pression :

$$p(T, V, \{N_A\}) = - \frac{\partial F(T, V, \{N_A\})}{\partial V}$$

- Potentiel chimique substance A :

$$\mu_A(T, V, \{N_A\}) = \frac{\partial F(T, V, \{N_A\})}{\partial N_A}$$

Thermodynamique

On aimerait maintenant obtenir une expression explicite pour la différentielle de l'énergie libre. L'énergie libre f est égale à $u - Ts$. Dans un premier temps, on va prendre la variation infinitésimale de cette énergie libre qui est la suivante $df = du - Tds - sdt$. Et c'est là qu'on va tenir compte explicitement de la relation de type D. U est égale à TDS moins PDV plus la somme de A R de Miura DN . Et cette relation grippe, on va la substituer dans l'expression de la variation de l'énergie libre. Et au final, on obtient l'expression de la différentielle de l'énergie libre. DF est égal à moins $s dt$. Moins PDV , plus la somme de A à R de mémoire d'Elena. À l'aide de cette expression de la différentielle de l'énergie libre, on va pouvoir obtenir des expressions explicites pour les grandeurs qui sont conjuguée aux variables d'état du système. Ces grandeurs sont des fonctions d'état. Ce sont donc des fonctions de T , V et de l'ensemble des normes. La première grandeur, c'est l'entropie s est égale à moins la dérivée partielle de f par rapport à d . La deuxième grandeur, c'est la pression p . P est égale à moins la dérivée partielle de f par rapport à v . La troisième grandeur, c'est le potentiel chimique μ à la substance qui est égale à la dérivée partielle de f par rapport à n .

Notes

Summary



3m 02s

Différentielle de l'enthalpie

- Variation infinitésimale de l'enthalpie :

$$dH = dU + p dV + V dp$$

- Relation de Gibbs :

$$dU = T dS - p dV + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A$$

- Différentielle de l'enthalpie :

$$dH = T dS + V dp + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A$$

- Grandeurs conjuguées :

- Température :

$$T(S, p, \{N_A\}) = \frac{\partial H(S, p, \{N_A\})}{\partial S}$$

- Volume :

$$V(S, p, \{N_A\}) = \frac{\partial H(S, p, \{N_A\})}{\partial p}$$

- Potentiel chimique substance A :

$$\mu_A(S, p, \{N_A\}) = \frac{\partial H(S, p, \{N_A\})}{\partial N_A}$$

Thermodynamique

L'enthalpie est une fonction des variables d'état. Entre pièces pression p et de l'ensemble des nombres de moles des différentes substances chimiques du système. L'enthalpie H est définie comme la transformée de Legendre de l'énergie interne U par rapport au volume V. Par conséquent, h est définie comme u plus pv. L'enthalpie H et le volume V sont des fonctions d'état. Ce sont donc des fonctions des variables d'état du système. C'est à dire s, p et l'ensemble des normes. On va maintenant tenir compte explicitement de la relation de l'aire UE est égale à TS PV plus la somme de a r de mura et non. Et cette relation, on va la substituer dans l'expression de l'enthalpie H. Et au final, on obtient l'expression suivante. H est égal à ts plus la somme de r de Murray et non. On veut maintenant obtenir une expression explicite pour la différentielle de l'enthalpie, donc une variation infinitésimale de l'enthalpie. L'enthalpie h est égale à u plus pv et donc la variation infinitésimale de l'enthalpie dh est égale à u plus pdv plus v bp. On doit tenir compte de la relation de geeks qui est la suivante. Est égal à TDS moins PDV plus la somme de a r de mua dn.

Notes

Summary



4m 50s

Energie libre de Gibbs

- Variables d'état : $T, p, \{N_A\}$

- Energie libre de Gibbs G (transformée de Legendre de U par rapport à S et à V) :

$$G \equiv U - TS + pV = F + pV = H - TS$$

$$G(T, p, \{N_A\}) = U(S(T, p, \{N_A\}), V(T, p, \{N_A\}), \{N_A\}) - TS(T, p, \{N_A\}) + pV(T, p, \{N_A\})$$

- Relation d'Euler :

$$U = TS - pV + \sum_{A=1}^r \mu_A N_A$$

- Energie libre de Gibbs :

$$G = \sum_{A=1}^r \mu_A N_A$$

Thermodynamique

Cette relation de couple, on la substitue dans l'expression de la variation infinitésimale de l'enthalpie et au final, on obtient une expression pour la différentielle de l'enthalpie qui est la suivante. dH est égal à tds plus $v dp$ plus la somme de n à r de $\mu_A dn$ à l'aide de cette différentielle de l'enthalpie. On peut maintenant déduire des expressions pour les grandeurs qui sont conjuguées aux variables d'état du système. Ces grandeurs, c'est la température T , le volume V et le potentiel chimique μ_A de la substance A . Ces grandeurs sont des fonctions d'état, c'est donc des fonctions des variables d'état du système, à savoir s , p et l'ensemble DN à la température T est égal à la dérivée partielle de H par rapport à s . Le volume V est égal à la dérivée partielle de h par rapport à p . Le potentiel chimique μ_A à la substance A est égal à la dérivée partielle de h par rapport à n_A . L'énergie libre de Gibbs est une fonction des variables d'états température T , pression p et de l'ensemble des nombres de moles des différentes substances du système. L'énergie libre de Gibbs est définie comme la transformée de Legendre de U par rapport à l'entropie S et au volume V .

Notes

Summary



Différentielle de l'énergie libre de Gibbs

- Variation infinitésimale de l'énergie libre de Gibbs :

$$dG = dU - T dS - S dT + p dV + V dp$$

- Relation de Gibbs :

$$dU = T dS - p dV + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A$$

- Différentielle de l'énergie libre de Gibbs :

$$dG = - S dT + V dp + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A$$

- Grandeurs conjuguées :

- Entropie :

$$S(T, p, \{N_A\}) = - \frac{\partial G(T, p, \{N_A\})}{\partial T}$$

- Volume :

$$V(T, p, \{N_A\}) = \frac{\partial G(T, p, \{N_A\})}{\partial p}$$

- Potentiel chimique substance A :

$$\mu_A(T, p, \{N_A\}) = \frac{\partial G(T, p, \{N_A\})}{\partial N_A}$$

Thermodynamique

J'ai par définition cette UE ts plus pv. Compte tenu de la définition de l'énergie libre f et de l'enthalpie H. G est égal à f plus bv ou alors à h moins ts. L'Énergie libre de C.G.. L'entropie S et le volume V sont des fonctions d'état. Ce sont donc des fonctions des variables d'état du système, à savoir TP et l'ensemble des normes. On tient maintenant compte explicitement de la relation de la R qui est la suivante u égale ts moins pv plus la somme de la R de Miura et na. On substitue cette relation dans l'expression de l'énergie libre. Le terme nts se simplifie avec le terme ts. Le terme emboîté se simplifie avec le terme en PV et au final l'énergie libre de type s'écrit g qui est égale à la somme de la r de mua et non. On veut maintenant obtenir une expression explicite pour la différentielle de l'énergie libre de type. Donc on va faire la variation infinitésimale de cette énergie libre de gypse. J'ai eu moi ts plus PV. Donc cette variation infinitésimale nous donne l'expression suivante DG est égal à début mois. TDS moins dt plus. PDV plus v dp. C'est à ce moment là qu'on tient compte explicitement de la relation beep u qui est égal à tds PDV plus que la somme de la R de Burda, et on la substitue dans l'expression de la variation infinitésimale de l'énergie libre de cups.

Notes

Summary



8m 02s

Différentielle de l'énergie libre de Gibbs

- Variation infinitésimale de l'énergie libre de Gibbs :

$$dG = dU - T dS - S dT + p dV + V dp$$

- Relation de Gibbs :

$$dU = T dS - p dV + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A$$

- Différentielle de l'énergie libre de Gibbs :

$$dG = - S dT + V dp + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A$$

- Grandeurs conjuguées :

- Entropie :

$$S(T, p, \{N_A\}) = - \frac{\partial G(T, p, \{N_A\})}{\partial T}$$

- Volume :

$$V(T, p, \{N_A\}) = \frac{\partial G(T, p, \{N_A\})}{\partial p}$$

- Potentiel chimique substance A :

$$\mu_A(T, p, \{N_A\}) = \frac{\partial G(T, p, \{N_A\})}{\partial N_A}$$

Thermodynamique

Le terme en tds se simplifie avec le terme en $-SdT$. Le terme en $-pdV$ se simplifie avec le terme en Vdp et au final on obtient la différentielle de l'énergie libre de l'IPS. Qui est la suivante. dG est égal à $-SdT + Vdp + \sum \mu_A dN_A$. La somme de $\mu_A dN_A$ est également $\sum \mu_A dN_A$. À l'aide cette expression de la différentielle de l'énergie du DOCTYPE, on peut obtenir des expressions pour les grandeurs qui sont conjuguées aux variables d'état du système secondaire à des fonctions d'état. C'est l'entropie S . Le volume V et le potentiel chimique de la substance un sont des fonctions d'état, donc elles dépendent des variables d'état du système, à savoir T, p et l'ensemble des noeuds. Et leurs expressions sont les suivantes. S est égale à $-\frac{\partial G}{\partial T}$. La dérivée partielle de g par rapport à t v est égale à la dérivée partielle de g par rapport à p , et finalement μ_A est égal à la dérivée partielle de g par rapport à N_A .

Notes

Summary

