II - 4. Expression du travail élémentaire

Déformation de l'enveloppe

enceinte adiabatique fermée

I_Q I_C

Seul travail = déformation de l'enveloppe

P_{ext} la pression appliquée par le piston sur le gaz $= P_0 + \frac{F_{ext}}{\mathcal{A}}$

aire du piston $\mathcal{A}$ $\quad F \propto \mathcal{A}\, p^{ext}$ force du piston sur le gaz

axe Ox orienté vers la droite

travail δW par déplacement $\vec{dx} = dx\,\vec{e_x}$ du piston $\quad \delta W = \vec{F}\cdot\vec{dx}$

$\vec{F} = -P_{ext}\mathcal{A}\,\vec{e_x} \Rightarrow \delta W = (-P_{ext}\mathcal{A}\,\vec{e_x})\cdot dx\,\vec{e_x} = -P_{ext}\mathcal{A}\,dx$

et $\mathcal{A}dx$ = variation de V $\quad dV \quad \Rightarrow \boxed{\delta W = -P_{ext}\,dV}$

$$\mathcal{I}_W = \frac{\delta W}{dt} = -P_{ext}\,\dot{V}$$

déplacement extrêmement lent et sans frottements

$$P_{ext} = P_{int} = P$$ pression du système

Alors $\mathcal{I}_W = -p\,\dot{V}$ $\quad \delta W = -p\,dV$

$$\delta W = -p_{\text{ext}} dV$$

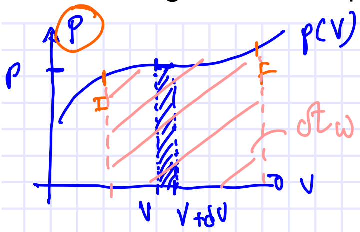
$I_W = -p_{ext} \dot{V}$

Pour une transformation infiniment lente et avec un piston sans frottements

$$\delta W = -p dV = I_W dt$$

$$I_W = -p \dot{V}$$

II - 5. Diagramme de Clapeyron



transformation lente et sans frottements

$$\delta W = -p\,dV$$

p(V) connue

$$W_{IF} = \int_I^F \delta W = \int_I^F -p\,dV = -\underbrace{\int_I^F p\,dV}_{\delta t_W}$$

aire sous la courbe

si transformation gauche à droite $\longrightarrow$

$\int_I^F p\,dV$ est > 0 $\Rightarrow W_{IF} = -\int_I^F p\,dV < 0$

si transfo de droite à gauche $\longleftarrow$ $\Rightarrow W_{IF} > 0$

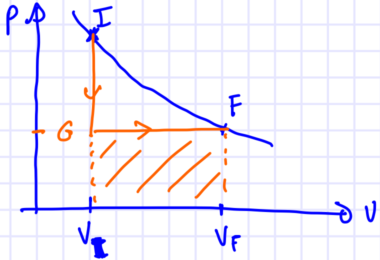
$|W_{IF}|$ = aire sous la courbe $\longrightarrow \ominus$ $\longleftarrow \oplus$

Exemple Gaz parfait $pV = nRT$ isotherme $T = \text{cte}$

$$p(V) = \frac{nRT}{V} \Rightarrow W_I^F = \int_I^F -p\,dV = -\int_I^F \frac{nRT}{V}\,dV$$

$$= -nRT \int_I^F \frac{dV}{V} = -nRT\,[\ln V]_I^F$$

$$= -nRT \ln \frac{V_F}{V_I}$$



$V_F > V_I$ $\ln \frac{V_F}{V_I} > 0 \Rightarrow W_{IF} < 0$

$$\left| W_{IF}^{\text{orange}} \right| < W_{IF}^{\text{bleu}}$$

Résumé

Le premier principe généralise la conservation de l'énergie.

Nous avons introduit une nouvelle forme d'énergie, appelée énergie interne, qui est une fonction d'état du système.

Nous avons identifiée trois modes d'échanges d'énergie à travers l'enveloppe : déformation (travail), chaleur et échange de matière

Nous avons vu des expériences qui mettent en évidence la capacité du système a faire rentrer une forme d'énergie et en faire sortir une autre, permettant de convertir une forme en une autre.

III - Second principe

Prof. Cécile Hébert

26 février 2024

Plan du cours

I - Introduction
II - Premier principe
III - Second principe
IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres
V - Gaz parfait et gaz de van der Waals ; théorie cinétique des gaz
VI - Changement d'états
VII - Machines thermiques
VIII - Thermochimie
IX - Transport
X - Physique statistique

1. Introduction : insuffisance du premier principe
2. Second principe
3. Expression de $\dot{U}$
4. Système simple
5. Mise en contact de deux sous systèmes à T_1 et T_2
6. Mise en contact de deux sous systèmes à p_1 et p_2
7. Mise en contact de deux sous systèmes à μ_1 et μ_2
8. Mises en contact avec l'univers ; $S_{\text{créée}}$, $S_{\text{échangée}}$
9. Analyse de l'entropie créée

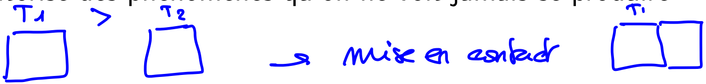
Le premier principe stipule la conservation de l'énergie.

$\dot{E} = I_E + \Sigma_E$ avec $P^{ext} = 0$ et E_c ; E_p ; $E_{rd} = cte \Rightarrow \dot{E} = \dot{U}$

$\dot{U} = I_Q + I_C + I_W$

Il permet les conversion d'une forme d'énergie en une autre sans limitations.

Il autorise des phénomènes qu'on ne voit jamais se produire



Pas interdit

$T_1 \nearrow$ et $T_2 \searrow$

Second principe de la thermodynamique

Pour tout système, il existe une fonction d'état scalaire et extensive : l'entropie S.

La variation d'entropie d'un système est donnée par

$$\dot{S} = I_S + \Sigma_S$$

I_S courant à travers l'enveloppe

Σ_S création

S satisfait les deux conditions suivantes :

1) Pour un système adiabatiquement fermé, l'entropie est une fonction non décroissante du temps :

$\hookrightarrow I_S = 0$

$$\dot{S} = \Sigma_S \geq 0$$

2) Pour un système isolé, l'entropie est maximale dans un futur lointain

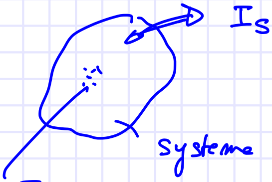
$$\lim_{t\to\infty} S = S_{\max} \qquad \lim_{t\to\infty} dS = 0$$

Source et courant d'entropie

S fonction d'état

S varie $\Rightarrow \dot{S}$

$$\dot{S} = I_S + \Sigma_S$$



Σ_S création d'entropie

Entropie et réversibilité (démonstration)

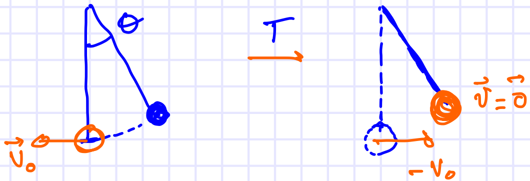
Un processus est réversible si le processus obtenu par renversement du temps est physiquement possible

$t \xrightarrow{T} -t$ (passer le film à l'envers)

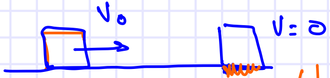
$\vec{r} \xrightarrow{T} \vec{r}$

$\vec{v} = \dfrac{d\vec{r}}{dt} \xrightarrow{T} -\vec{v}$

$\vec{a} = \dfrac{d^2\vec{r}}{dt^2} \xrightarrow{T} \vec{a}$



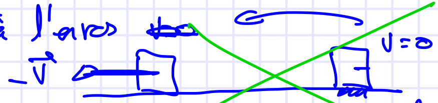
⇒ réversible



↳ échauffement

↳ irréversible

film à l'envers



accéler

refroidissement

impossible

S fonction scalaire $T(S) = S$ $\quad S \xrightarrow{T} S \quad \dot{S} \xrightarrow{T} -\dot{S} \quad I_S \xrightarrow{T} -I_S$

$T(\dot{S}) = T(I_S + \Sigma_S) \Rightarrow -\dot{S} = T(I_S) + T(\Sigma_S) = -I_S + T(\Sigma_S)$

$T(\Sigma_S) = -\dot{S} + I_S = -\Sigma_S$

pour avoir un phénomène réversible $\Rightarrow$ doit suivre le 2° pcp $\Rightarrow T(\Sigma_S) \geq 0$

$\Rightarrow$ donc $-\Sigma_S \geq 0$ on avait déjà $\Sigma_S \geq 0 \Rightarrow \Sigma_S = 0$

Si $\Sigma_S \neq 0$ $(\Sigma_S > 0) \Rightarrow$ la transformation thermodynamique est irréversible

$$\dot{S} = I_S + \Sigma_S$$

Transformation réversible : $\Sigma_S = 0$
Transformation irréversible : $\Sigma_S > 0$

3. Expression de $\dot{U}$

Soit un système dont l'état est caractérisé par des variables globales, composé de r substances différentes.

On suppose que les énergie cinétique et potentielle macroscopiques ne changent pas, et puissance des forces externes $P^{\text{ext}} = 0$.

$$\dot{E} = \dot{U} = I_Q + I_W + I_C$$

Les variables d'état utilisées sont V, volume, S, entropie et les nombre de moles de chaque substance : N_A pour A entre 1 et r.

$$U = U(V, S, N_1, ..N_r)$$

$U(V, S, N_1 \dots N_r)$

$$\Rightarrow \dot{U} = \frac{\partial U}{\partial V} \dot{V} + \frac{\partial U}{\partial S} \dot{S} + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial N_1} \dot{N}_1 + \dots \frac{\partial U}{\partial N_r} \dot{N}_r}_{\sum_{A=1}^{r} \frac{\partial U}{\partial N_A} \dot{N}_A \,=\, \left\{ \frac{\partial U}{\partial N_A} \dot{N}_A \right\}}$$

Par définition $p_\theta = -\frac{\partial U}{\partial V}$ $\Rightarrow$ pression thermodynamique

$T_\theta = \frac{\partial U}{\partial S}$ $\Rightarrow$ température thermodynamique

$\mu_A = \frac{\partial U}{\partial N_A}$ = potentiels chimiques

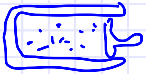
$$\dot{U} = T_\theta \dot{S} - p_\theta \dot{V} + \{\mu_A \dot{N}_A\} = I_Q + I_W + I_C$$

S homogène à énergie $\div$ température $\Rightarrow$ $J K^{-1}$

Lien pression/pression thermodynamique

Lien entre $p_\Theta = -\frac{\partial U}{\partial V}$ et p

cas particulier



cylindre adiabatique fermé par un piston sans masse $I_c = 0$

une seule espèce chimique $\Rightarrow$ $\underline{N_A = \text{cte}}$

adiabatique $\Rightarrow$ $I_Q = 0$; Transformation assez lente et réversible $I_W = -p\dot{V}$

$$\dot{U} = \cancel{I_c} + \cancel{I_Q} + I_W = \boxed{-p\dot{V}}$$

2° principe système adiabatique et fermé $\dot{S} = \Sigma_S$

$\Rightarrow \Sigma_S = 0 \Rightarrow \underline{\dot{S} = 0}$

$$\dot{U} = \underset{0}{\cancel{T_\Theta \dot{S}}} - p_\Theta \dot{V} + \{\underset{0}{\cancel{\mu_A \dot{N}_A}}\} \Rightarrow \underline{\dot{U} = -p_\Theta \dot{V}} \Rightarrow p = p_\Theta$$

De manière générale $P = -\left.\dfrac{\partial U(S,V,N_A)}{\partial V}\right|_{S,N_A}$

Nous admettons $T = T_\theta = \left.\dfrac{\partial U(V,S,N_A)}{\partial S}\right|_{V,N_A}$

Résumé :

Soit un système dont l'état est caractérisé par des variables globales, composé de r substances différentes.

On suppose que les énergie cinétique et potentielle macroscopiques ne changent pas, et puissance des forces externes $P^{\text{ext}} = 0$.

$$\boxed{\dot{U} = T\dot{S} - p\dot{V} + \{\mu_A \dot{N}_A\} = I_Q + I_W + I_C}$$

toujours valables.

en particulier pour des transformations réversibles ou irréversibles.

4. Système simple

$p \sim T$

Un système simple est un système dont l'état est caractérisé par des variables globales et dont l'interaction avec l'environnement se fait par des processus chimique, thermique et mécanique réversibles. $I_Q \quad I_C \quad I_W$

On considère un système simple composé de r substances différentes, et on considère les échanges de travail et de matière tels que les énergies cinétique et potentielle macroscopiques ne changent pas.

S, V, N_A

$$\dot{S} = I_S + \Sigma_S \qquad \geq 0$$

$$\dot{V} = \underbrace{I_V}_{\text{déformation}} + \cancel{\Sigma_V} \qquad = 0$$

$$\dot{N}_A = I_A + \Sigma_A \rightarrow = 0 \; ; > 0 \; ; < 0$$

↳ réaction chimique

$$T\dot{S} - p\dot{V} + \{\mu_A \dot{N}_A\} = I_Q + I_\omega + I_C$$

$$T(I_S + \Sigma_S) - p\dot{V} + \{\mu_A (I_A + \Sigma_A)\} = I_Q + I_\omega + I_C$$

$$\Sigma_S = \frac{1}{T} I_Q - I_S + \frac{1}{T} I_\omega + \frac{p\dot{V}}{T} + \frac{I_C}{T} - \frac{1}{T}\{\mu_A I_A\} - \frac{1}{T}\{\mu_A \Sigma_A\}$$

$$\Sigma_S = \frac{1}{T}(I_W + p\dot{V}) + \frac{1}{T}(I_Q - TI_S) + \frac{1}{T}(I_C - \{\mu_A I_A\}) - \frac{1}{T}\{\mu_A \Sigma_A\}$$

Système simple -> La seule source d'irreversibilité vient des réactions chimiques qui ont lieu dans le système.

Σ_s est dû aux réactions chimiques $\Rightarrow \Sigma_s = -\frac{1}{T}\{\mu_A \Sigma_A\}$

↳ on rajoute la contrainte pas de réactions chimiques $\Rightarrow$ ($\Sigma_A = 0 \Rightarrow$) $\Sigma_s = 0$

$$\frac{1}{T}\left(I_\omega + p\dot{V}\right) + \frac{1}{T}\left(I_Q - T I_S\right) + \frac{1}{T}\left(I_C - \{\mu_A I_A\}\right) = 0$$

* système fermé rigide $I_A = 0$ $I_C = 0$; rigide $I_\omega = 0$ $\dot{V} = 0$

reste $\frac{1}{T}(I_Q - T I_S) = 0 \Rightarrow I_S = \frac{1}{T} I_Q$

échange réversible de chaleur $I_S = \frac{1}{T} I_Q$ $I_Q = T I_S$ $\boxed{\delta Q = T dS}$

ici $\Sigma_s = 0$ $\dot{S} = I_S \Rightarrow \dot{S}dt = I_S dt = dS$; $\underbrace{I_Q dt}_{\delta Q} = T I_S dt = T dS$

→ système adiabatiquement fermé $I_Q = 0$ $I_C = 0$ $I_A = 0$
$I_S = 0$

$$\frac{1}{T}(I_W + p\dot{V}) + 0 + 0 = 0$$

$$\boxed{I_W = -p\dot{V} \qquad \delta W = -p\,dV \quad \text{Déformation réversible}}$$

donc si $p_{int} \neq p_{ext}$ $\delta W = -p_{ext}\,dV$
↳ déformation irréversible.

→ système ouvert, rigide, adiabatique
$\dot{V} = 0$ $I_W = 0$ ↳ $I_Q = 0$ $I_S = 0$

$$\Rightarrow \quad I_C - \{\mu_A I_A\} = 0$$

$$\boxed{I_C = \{\mu_A I_A\} \qquad \delta C = \{\mu_A\, dN_A\}}$$

★ Si le transfert de chaleur est réversible :

$$I_S = \frac{I_Q}{T}$$

$$\dot{S} = \frac{I_Q}{T} + \Sigma_S$$

★ Si la déformation est réversible :

$$I_W = -p\dot{V}$$

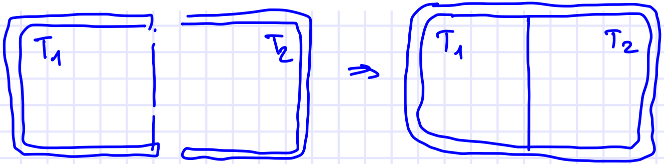
Une déformation est réversible si et seulement si $p = p_{\text{ext}}$

★ Si le transfert de matière est réversible :

$$I_C = \sum_A \mu_A I_A$$

$$\sum_A \mu_A \dot{N}_A = I_C + \sum_A \mu_A \Sigma_A$$

5. Mise en contact de deux sous systèmes à T_1 et T_2



système total isolé constitué de 2 sous systèmes rigides fermés

système total $\dot{S} = \cancel{I_S}_{0} + \Sigma_S$ $\qquad \dot{S} = \Sigma_S \geq 0$

sous système (1) S_1

— — (2) S_2

S extensive $\qquad S = S_1 + S_2 \Rightarrow \dot{S} = \dot{S}_1 + \dot{S}_2 \geq 0$

$$\left.\begin{aligned} \dot{U}_1 &= T_1 \dot{S}_1 + \cancel{p_1 \dot{V}_1}_{0} + \cancel{\{\mu_{A_1} \dot{N}_{A_1}\}}_{0} \\ \dot{U}_2 &= T_2 \dot{S}_2 \\ \dot{U} &= \dot{U}_1 + \dot{U}_2 = I_Q + I_c + I_w = 0 \end{aligned}\right\} \rightarrow \begin{aligned} \dot{U}_1 &= -\dot{U}_2 \\ T_1 \dot{S}_1 &= -T_2 \dot{S}_2 \end{aligned}$$

flux d'énergie entre 1 et 2 $\quad I_c^{12} = I_c^{21} = 0 \;;\; I_w^{12} = I_w^{21} = 0$

$I_Q^{2\to 1}$ courant de chaleur reçu par (1)

$$\dot{U}_1 = I_Q^1 + \cancel{I_c^1} + \cancel{I_w^1} = I_Q^1 = I_Q^{21}$$

$$\dot{U}_2 = I_Q^{12}$$

$$I_Q^{2\to 1} = -I_Q^{1\to 2}$$

$$\dot{U}_1 = T_1 \dot{S}_1 = I_Q^{21} \Rightarrow \dot{S}_1 = \frac{1}{T_1} I_Q^{21}$$

$$\dot{U}_2 = T_2 \dot{S}_2 = I_Q^{12} = -I_Q^{21} \qquad \dot{S}_2 = \frac{1}{T_2}\left(-I_Q^{21}\right)$$

$$\left\{ \dot{S} = \frac{1}{T_1} I_Q^{21} - \frac{1}{T_2} I_Q^{21} \right.$$

$$\Sigma_S = I_Q^{21}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$$

si $T_2 > T_1$ alors $\frac{1}{T_2} < \frac{1}{T_1} \Rightarrow \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} > 0 \Rightarrow I_Q^{21} > 0$

le 2^d principe impose le sens de circulation du chaud vers le froid

R. Clausius 1850 Il n'existe pas de processus dont la seule action est de transférer de la chaleur d'un corps froid vers un corps chaud. Interdit de Clausius.

2^d pcp entropie max dans un futur lointain

$S = S_{max}$ $\qquad \dot{S} = I_Q^{21}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \dot{U}_1\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$

$\frac{dS}{dt} = \frac{dU_1}{dt}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial U_1} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$ à $t = \infty$ $\frac{\partial S}{\partial U_1} = 0 \Rightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}$

donc $T_1 = T_2$ à l'infini

tant que $T_1 \neq T_2$ courant de chaleur.

6. Mise en contact de deux sous systèmes à p_1 et p_2

Système total isolé séparé en 2 sous systèmes par une paroi mobile diatherme étanche

$T_1 = T_2 = T$ mais $p_1 \neq p_2$

$$\dot{S} = \dot{S}_1 + \dot{S}_2 = I_S + \Sigma_S = \Sigma_S \qquad \dot{U} = 0 = \dot{U}_1 + \dot{U}_2 \qquad \dot{U}_1 = -\dot{U}_2$$

$$\dot{U}_1 = T\dot{S}_1 - p_1\dot{V}_1 + \underbrace{\cancel{\{\mu_A \dot{N}_{A,1}\}}}_{0}$$

$$\dot{U}_2 = T\dot{S}_2 - p_2\dot{V}_2$$

$$\dot{U}_1 + \dot{U}_2 = T(\underbrace{\dot{S}_1 + \dot{S}_2}_{\Sigma_S}) - p_1\dot{V}_1 - p_2\dot{V}_2$$

$$T\Sigma_S = p_1\dot{V}_1 + p_2\dot{V}_2 \quad ; \quad \dot{V}_1 = -\dot{V}_2$$

$$T\Sigma_S = p_1\dot{V}_1 - p_2\dot{V}_1 = \dot{V}_1(p_1 - p_2)$$

$$\boxed{\Sigma_S = \frac{1}{T}\dot{V}_1(p_1 - p_2)}$$

$\Sigma_S > 0$ si $p_1 > p_2$ $\quad p_1 - p_2 > 0 \Rightarrow \dot{V}_1 > 0$

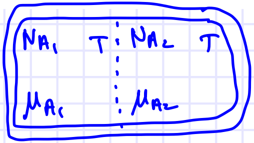
si $p_1 > p_2$ le volume de (1) augmente !

$$\dot{S} = \Sigma_S = \frac{dS}{dt} = \frac{1}{T}\frac{dV_1}{dt}(p_1 - p_2) \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{1}{T}(p_1 - p_2)$$

$t \to \infty \quad \frac{\partial S}{\partial V_1} \to 0$ donc $p_1 \to p_2 \quad p_1 = p_2$

le 2^d principe impose le sens de l'évolution et l'état d'équilibre.

7. Mise en contact de deux sous systèmes à μ_1 et μ_2



système isolé séparé en 2 sous systèmes séparés par une paroi perméable diatherme fixe

$\dot V_1 = \dot V_2 = 0 \qquad \dot \mu = 0 \rightarrow \dot U_1 + \dot U_2 = 0 \qquad \dot U_1 = -\dot U_2$

On a le même gaz des 2 côtés et pas de réaction chimiques.
une seule espèce A

$$\dot N_{A_1} = -\dot N_{A_2} = I_A^{21} = -I_A^{12}$$

$$\left.\begin{array}{l} \dot U_1 = T\dot S_1 - \cancel{P_1 \dot V_1} + \mu_{A_1}\dot N_{A_1} \\ \dot U_2 = T\dot S_2 + \mu_{A_2}\dot N_{A_2} \end{array}\right\} \dot U_1 + \dot U_2 = 0 = T(\underbrace{\dot S_1 + \dot S_2}_{\Sigma_S}) + \mu_{A_1}\dot N_{A_1} - \mu_{A_2}\dot N_{A_1}$$

$$\boxed{\Sigma_S = -\frac{1}{T}\dot N_{A_1}(\mu_{A_1} - \mu_{A_2})}$$

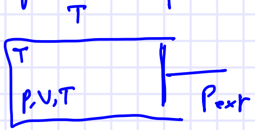
la matière va du côté où μ est le + faible

$$\dot{S} = -\frac{\dot{N}_{A_1}}{T}\left(\mu_{A_1} - \mu_{A_2}\right) \Rightarrow \frac{\partial S}{\partial N_{A_1}} = -\frac{1}{T}\left(\mu_{A_1} - \mu_{A_2}\right)$$

$\dfrac{\partial S}{\partial N_{A_1}} \to 0$ pour $t \to \infty$ $\Rightarrow \mu_{A_1} - \mu_{A_2} \to 0$ à $t \to \infty$ égalité des μ.

8. Mises en contact avec l'univers ; $S_{\text{créée}}$, $S_{\text{échangée}}$

Système fermé diatherme déformable mis en contact avec l'univers



$$\Sigma_s = \frac{1}{T}\dot{V}_1 (p_1 - p_2) \quad \text{(slide 22)}$$

devient ici $\Sigma_s = \frac{1}{T}\dot{V}(p - p_{ext})$

la création de S vient de $p \neq p_{ext}$.

$p = p_{ext}$ $\Sigma_s = 0$ $\qquad$ $p \neq p_{ext}$ $\Sigma_s > 0$

transformation réversible $I_W^{rev} = -p\dot{V}$ $\qquad$ t. irréversible $I_W = -p_{ext}\dot{V}$

$$T\Sigma_s = I_W^{irr} - I_W^{rev}$$

$$\Sigma_s = \frac{1}{T}\left(I_W^{irr} - I_W^{rev}\right) \qquad I_W^{rev} < I_W^{irr}$$