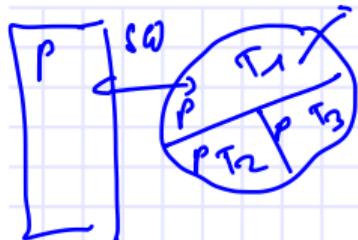


5.b Système fermé maintenu à pression et entropie totale constante



$$S = c_{\text{tr}} \quad \dot{S} = 0 = I_S + \Sigma_S$$

$$H(S, p, f_{\text{ext}}) = U + pV$$

$$\Sigma_S \geq 0 \quad I_S \leq 0$$

à l'équilibre $\Sigma_S = 0 \quad I_S = 0$

hors équilibre $\Sigma_S > 0 \quad I_S < 0$

$$H = U + pV \quad \dot{H} = \dot{U} + p\dot{V} = I_Q + I_W + \cancel{I_C} + p\dot{V}$$

$$I_W = -p \cancel{\dot{V}} = -p\dot{V} \quad \Rightarrow \dot{H} = I_Q - p\dot{V} + p\dot{V} = I_Q$$

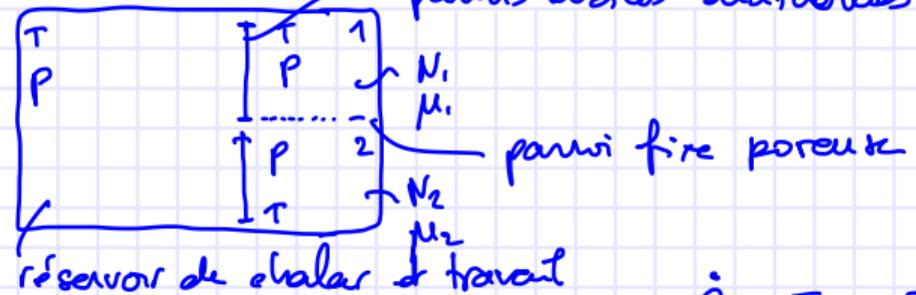
$I_S < 0 \Rightarrow I_Q < 0 \Rightarrow$ hors équilibre $\dot{H} < 0$

quand $I_S = 0 \quad I_Q = 0 \quad$ à l'équilibre $\dot{H} = 0$

Un système fermé maintenu à pressions constantes
évolue de manière à minimiser H

5.c Système fermé maintenu à T et p constant, paroi poreuse

parois mobiles diathermiques



$$G(T, p, fN_A^3)$$

$$G = U - TS + pV \quad T = \text{cte} \quad p = \text{cte}$$

$$\dot{G} = \dot{U} - T\dot{S} + p\dot{V}$$

$$\dot{G} = I_Q + \cancel{I_W} + I_C - T\dot{S} + p\dot{V}$$

$$\dot{G} = I_Q - T\dot{S} = I_Q - T(I_S + \bar{z}_S)$$

$$\dot{G} = -T\bar{z}_S$$

$$\bar{z}_S \geq 0 \quad \bar{z}_S = 0 \quad \text{à l'équilibre} \Rightarrow \dot{G} = 0$$

$$\bar{z}_S > 0 \quad \text{hors équilibre} \Rightarrow \dot{G} < 0$$

1 Système fermé maintenu à T et p constants s'ouvre de manière à minimiser G

5.d Système fermé maintenu à volume total et entropie totale constants
+ rigide



$$\dot{V} = 0 \quad I_{\omega} = 0$$

fermé $I_{\alpha} = 0$

$$\dot{U} = I_Q + I_C + I_{\omega}$$

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

$$I_S = -\Sigma_S$$

à l'équilibre $\Sigma_S = 0 \Rightarrow I_S = 0 \Rightarrow I_Q = 0 \Rightarrow \dot{U} = 0$

hors équilibre $\Sigma_S > 0 \Rightarrow I_S < 0 \quad I_Q < 0 \Rightarrow \dot{U} < 0$

Un système fermé maintenu à $V \& S$ constants évolue de manière à minimiser U

Résumé (systèmes fermés)

~~$N_A \neq \infty$~~

$I_C = \emptyset$

Potentiel thermodynamique pour un système dont deux variables "naturelles" sont constantes

	p	V
T	G enthalpie libre spontanément $G < 0$ à l'équilibre $G = 0$	F énergie libre évolution spontané $F < 0$ éq $F = 0$
S	H enthalpie évolution spontané $H < 0$ à l'équilibre $H = 0$	U énergie intérieure évolution spontané $U < 0$ à l'équilibre $U = 0$

$U(S, V)$

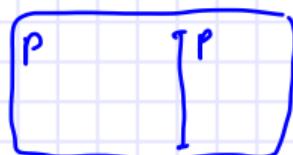
$H(S, p)$

$F(T, V)$

$G(T, p)$

6. Signification physiques des potentiels thermodynamiques

Système fermé couplé à 1 réservoir de travail $p=ct$ $H=U+pV$



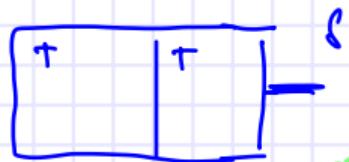
$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV = \delta Q + \cancel{\delta W} + \cancel{\delta C} + pdV$$

$$p = cte = p_{ext} \quad \underline{\delta W = -p_{ext} dV = -pdV} \Rightarrow dH = \delta Q$$

Système fermé et rigide $V = cte$ $\delta W = 0$

$$dU = \delta Q + \cancel{\delta W} \Rightarrow \boxed{dU = \delta Q}$$

Système fermé $T = \text{cte}$ couplé à un thermostat, transf. réversibles



$$dF = dU - d(TS) = \delta W + \cancel{\delta Q} - TdS \quad \text{rôle de } \delta S^{\text{ext}}$$

$$\text{réversible } \delta S^{\text{ext}} = dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \underline{\delta Q = TdS}$$

$$dF = \delta W$$

G? Système ouvert T et p constants, transf. réversibles

$$dG = dU - d(TS) + d(pV) = \cancel{\delta Q} + \cancel{\delta W} + \cancel{\delta C} - TdS + pdV$$

$p: p^{\text{ext}} = p \Rightarrow \delta W = -pdV$; $\delta Q?$ Néanmoins $\delta S^{\text{ext}} = dS = \frac{\delta Q}{T} \Rightarrow \underline{\delta Q = TdS}$

$$\Rightarrow dG = \delta C$$

Système fermé, échange de chaleur à volume constant : $dU = \delta Q$

Système fermé, échange de chaleur à pression constante : $dH = \delta Q$

Système fermé, échange de travail à température constante : $dF = \delta W$

Système ouvert, échange de matière à pression et températures constantes :
 $dG = \delta C$

{ hypothèse
transfo
réversibles -

7. Relations de Maxwell

On peut avoir des dérivées partielles "pas pratiques" - on peut les exprimer avec d'autres variables -

On a des relations du type $dU = TdS - pdV + \sum \mu_A dN_A$

On a le théorème de Schwarz $f(x, y)$

$$\Rightarrow df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \quad \text{les dérivées croisées sont égales}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)$$

$$U(S, V, \{N_A\}) \Rightarrow dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial V} dV + \{ \frac{\partial U}{\partial N_A} dN_A \}$$

$$= T dS - pdV + \{ \mu_A dN_A \}$$

$$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \left. \frac{\partial (-p)}{\partial S} \right)_V$$

Une relation de Maxwell

$$F(T, V, \{N_A\}) \quad dF = \boxed{-S} \boxed{\frac{\partial T}{\partial V}} \boxed{-p} \boxed{dV} + \{ \mu_A dN_A \}$$

$$\left. \frac{\partial (-S)}{\partial V} \right)_T = \left. \frac{\partial (-p)}{\partial T} \right)_V \Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$H(S, p) \Rightarrow dH = T dS + V dp \Rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$$

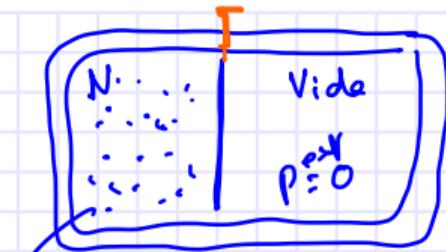
Remarque avec Maxwell on croit les grandeurs conjuguées $T \leftrightarrow S$ et $p \leftrightarrow V$

$$\frac{\partial S}{\partial T} \rightarrow ??$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \cdot \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \cdot \left. \frac{\partial p}{\partial S} \right)_T = -1$$

$$\hookrightarrow \text{et} \quad \left. \frac{\partial z}{\partial y} \right. \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right. \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right. = -1$$

8. Application : détente de Joule ou Gay -Lussac



P_0, V_0, T_0

→ détente dans le vide

système total est fermé, rapide, adiabatique

à $t=0$ on libère la paroi \rightarrow détente à $p_{ext} = 0$
pour tous système de gauche

1: calculer dT on fonction de grandeurs connues / mesurables

2: calculer $S^{creé}$ entropie créée.

$$\delta Q = 0$$

sous système gauche $dU = \delta Q + \delta W = 0 - P_{ext} dV$

$$dU = 0 \quad \underline{U = \text{cte}}$$

$U(S, V)$? $\Rightarrow \underline{U(S(T, V), V)}$

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \cdot \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{T} dT}_{T} + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}_{T} dV}_{T} + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV}_{-P}$$

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right) dV$$

$$\underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}_{?} \rightarrow \text{Maxwell } dF = -S dT - P dV \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right) dV$$

Admettons que $\left(T \frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V$ capacité calorifique à volume constant

$$dU = C_V dT + \left(T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right) dV$$

$$dU=0$$

$$C_V dT = \left(p - T \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

$$dU=0$$

$U=cste$

$$\frac{\partial T}{\partial V}_U = \frac{1}{C_V} \left[p - \left[T \frac{\partial p}{\partial T} \right]_V \right] \text{ coefficient de Joule.}$$

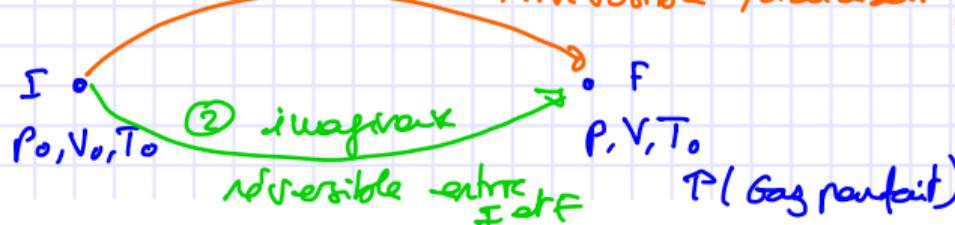
Pour un gaz parfait $pV=nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial T}_V = \frac{nR}{V} \Rightarrow$

$$T \frac{\partial p}{\partial T}_V = \frac{nRT}{V} = p$$

$$\frac{\partial T}{\partial V} = \frac{1}{C_V} [p - p] = 0 \Rightarrow \text{la détente se fait à } T=cste$$

① réel, irreversible, adiabatique

Entropie créée ?



Chemin 1 adiabatique $dS = \cancel{\frac{\delta S}{0}}^{\text{éch}} + \delta S^{\text{créé}} \Rightarrow \Delta S = S^{\text{créé}}$

Chemin 2 réversible PAS adiabatique $S^{\text{créé}} = 0 \quad \Delta S = S^{\text{éch}}$

$T_{\text{initial}} = T_{\text{final}} = T_0$ je choisis une isotherme, réversible $dS = \frac{dQ}{T_0}$

$$\Delta S = \frac{1}{T_0} Q^{\text{②}}$$

On a vu en exercice U ne dépend que de T pour un gaz parfait

$$\text{à } T = \text{cte} \Rightarrow U = \text{cte} \quad dU = 0 = \delta Q + \delta W \Rightarrow \delta Q = - \delta W = p dV$$

$$Q = \int_{V_0}^V \frac{NRT_0}{V} dV = NRT_0 \int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = NRT_0 \ln\left(\frac{V}{V_0}\right)$$

$$\Delta S^{\text{②}} = \frac{1}{T_0} NRT_0 \ln \frac{V}{V_0} = NR \ln \frac{V}{V_0} = \Delta S^{\text{①}} = S^{\text{créé}} \text{ ①}$$

$$S^{\text{réée}} = NR \ln \frac{V}{V_0}$$