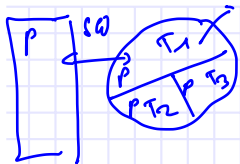


5.b Système fermé maintenu à pression et entropie totale constante (p, S)
 $H(S, p, \{N_i\}) = U + pV$ 

$$S = ck \quad \dot{S} = 0 = I_S + \Sigma S$$

$$\begin{aligned} \text{à l'équilibre} \quad \Sigma S &= 0 \quad I_S = 0 \\ \text{hors équilibre} \quad \Sigma S &> 0 \quad I_S < 0 \end{aligned}$$

$$\Sigma S \geq 0 \quad I_S \leq 0$$

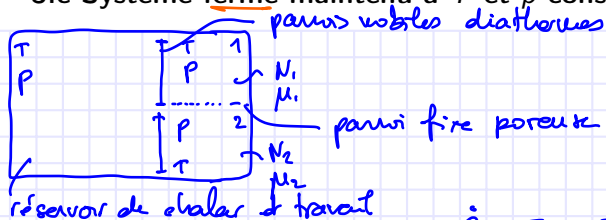
$$H = U + pV \quad \dot{H} = \dot{U} + p\dot{V} = \underbrace{I_Q + I_W + I_C}_0 + p\dot{V}$$

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

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

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

Un système fermé maintenu à p et S constants évolue de manière à minimiser H

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

$$G(T, p, \{N_i\})$$

$$G = U - TS + pV \quad T = dt \quad p = dp$$

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

$$\dot{G} = \dot{I}_Q + \cancel{\dot{I}_W} + \cancel{\dot{I}_C} - T\dot{S} + \cancel{p\dot{V}}$$

$$\dot{G} = \dot{I}_Q - T\dot{S} = \cancel{\dot{I}_Q} - T(\cancel{\dot{I}_S} + \dot{\bar{Z}}_S)$$

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

$$\bar{Z}_S \geq 0$$

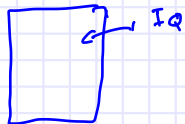
$$\bar{Z}_S = 0 \quad \text{à l'équilibre}$$

$$\Rightarrow \dot{G} = 0$$

$$\bar{Z}_S > 0 \quad \text{hors équilibre}$$

$$\Rightarrow \dot{G} < 0$$

Système fermé maintenu à T et p constants évolue de manière à minimiser G

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

+ rigid

$$\dot{V} = 0$$

$$I_w = 0$$

$$\text{fermé } I_e = 0$$

$$\dot{U} = I_Q + \cancel{I_c} + \cancel{I_w}$$

$$\dot{S} = I_s + \Sigma s = 0$$

$$I_s = - \Sigma s$$

$$\text{à l'équilibre } \Sigma s = 0 \Rightarrow I_s = 0 \Rightarrow I_Q = 0 \Rightarrow \dot{U} = 0$$

$$\text{hors équilibre } \Sigma s > 0 \Rightarrow I_s < 0 \quad I_Q < 0 \Rightarrow \dot{U} < 0$$

Un système fermé maintenu à V & S constants tend de manière à minimiser U

Résumé (systèmes fermés)

~~$\dot{N}_i = 0$~~

$T_c = 0$

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

	p	V
T	G enthalpie libre spontanément $\dot{G} < 0$ à l'équilibre $\dot{G} = 0$	F énergie libre évolution spontanée $\dot{F} < 0$ éq $\dot{F} = 0$
S	H enthalpie évolution spontanée $\dot{H} < 0$ équilibre $\dot{H} = 0$	U énergie interne évolution spontanée $\dot{U} < 0$ équilibre $\dot{U} = 0$

$U(S, V)$

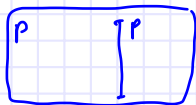
$H(S, p)$

$F(T, V)$

$G(T, p)$

6. Signification physiques des potentiels thermodynamiques

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



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

$$p = cte = p_{ext}$$

$$\delta W = -p^{ext} dV = -p dV$$

$$\Rightarrow dH = \delta Q$$

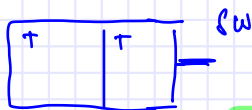
Système fermé et rigide $V = cte$ $\delta W = 0$

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

\Rightarrow

$$dU = \delta Q$$

Système fermé $T = cte$ couplé à un thermostat, transfo réversible



$$dF = dU - d(TS) = \cancel{\delta W} + \cancel{\delta Q} - TdS$$

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

$$\boxed{dF = \delta W}$$

G? Système ouvert T et p constants, transfo réversibles

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

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

$$\Rightarrow \boxed{dG = \delta C}$$

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" \rightarrow on veut 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 $f(x, y)$

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

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

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

$$= T dS - p dV + \{ \mu_A dN_A \}$$

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

Une relation de Maxwell

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

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

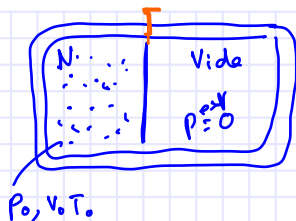
$$H(S, p) \Rightarrow dH = T dS + V dp \Rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_p$$

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

$$\frac{\partial S}{\partial T} \rightarrow ?? \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_T = -1$$

$$\rightarrow \text{cf } \frac{\partial x}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial z} \frac{\partial z}{\partial x} = -1$$

8. Application : détente de Joule ou Gay-Lussac



→ détente dans le vide

système total est fermé, rigide, adiabatique

à $t=0$ on libère la paroi → détente à $p^{\text{ext}} = 0$
pour tous systèmes de gauche

1: calculer dT en fonction de grandeurs connues/mesurables

2: calculer $S^{\text{créé}}$ entropie créée.

$\delta Q = 0$ Sous système gauche $du = \delta Q + \delta W = 0 - \int_0^{p^{\text{ext}}} dv$
 $du = 0$ $u = \text{cte}$

$u(s, v) ? \Rightarrow \underline{u(s(T, v), v)}$

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

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

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

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

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

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

$$du=0 \quad C_v dT = \left(p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right) dv \quad du=0 \quad \underline{u=cte}$$

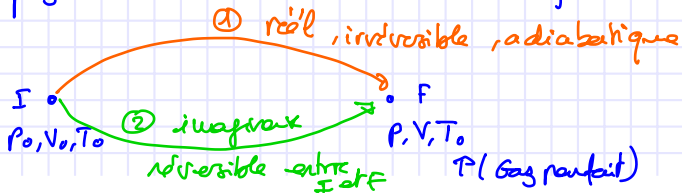
$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_u = \frac{1}{C_v} \left[p - \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right) \right] \text{ coefficient de Joule.}$$

Pour un gaz parfait $pV=nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{nR}{V} \Rightarrow$

$$T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{nRT}{V} = \underline{p}$$

$$\frac{\partial T}{\partial v} = \frac{1}{C_v} [p - p] = 0 \Rightarrow \text{la détente se fait à } T=cte$$

Entropie créée?



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

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

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

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

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

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

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

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

$$S^{créé} = NR \ln \frac{V}{V_0}$$