

IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 5. Equilibres

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

$$H(S, p, N)$$

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

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

$$\text{à l'équilibre } \Sigma S = 0 \quad I_S = 0$$

$$\text{hors équilibre } \Sigma S > 0 \quad I_S < 0$$

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

$$I_W = -p^{\text{ext}} \dot{V} \quad p^{\text{ext}} = p \Rightarrow \underline{I_W = -p\dot{V}}$$

$$\Rightarrow \dot{H} = I_Q$$

$$I_S \leq 0 \quad I_Q \leq 0 \Rightarrow \dot{H} \leq 0$$

$$\text{hors équilibre } \dot{H} < 0$$

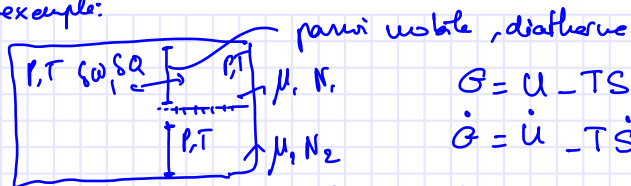
$$\text{à l'équilibre } \dot{H} = 0$$

Un système fermé maintenu à p et $S = \text{cte}$
évolue spontanément vers un min de H

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

$$G(T, p)$$

exemple:



$$p = p^{\text{ext}} = \underline{I_w = -p\dot{V}}$$

$$G = U - TS + pV$$

$$\dot{G} = \dot{U} - T\dot{S} + p\dot{V} = \cancel{I_Q} + \cancel{I_S} + \cancel{I_w} + \cancel{p\dot{V}} - T\dot{S}$$

$$\Rightarrow \dot{G} = I_Q - T\dot{S} = I_Q - T(I_S + \overset{0}{\Sigma_S})$$

$$= \cancel{I_Q} - \cancel{T I_S} - T\dot{\Sigma}_S$$

$$\underline{I_Q} = T^{\text{ext}} I_S = \underline{T I_S}$$

$$\Rightarrow \dot{G} = -T\dot{\Sigma}_S$$

$$\Sigma_S \geq 0$$

à l'équilibre $\Sigma_S = 0 \Rightarrow \dot{G} = 0$

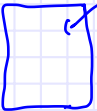
hors équilibre $\Sigma_S > 0 \Rightarrow \dot{G} < 0$

Système fermé maintenu à T et p constantes
evolue de manière à minimiser G

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

$\dot{V}=0$ $I_w=0$ $\dot{U} = I_Q + \cancel{I_w} + \cancel{I_c} = I_Q$ $\dot{S} = \dot{I}_S + \dot{\Sigma}_S = 0$

$U(S, V)$



$I_S = -\dot{\Sigma}_S$ à l'équilibre $\dot{\Sigma}_S = 0 \Rightarrow I_S = 0 \Rightarrow I_Q = 0 \Rightarrow \dot{U} = 0$
 hors équilibre $\dot{\Sigma}_S > 0 \Rightarrow I_S < 0 \Rightarrow I_Q < 0 \Rightarrow \dot{U} < 0$

Un système maintenu à V et S constants évolue de manière à minimiser U

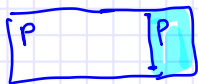
Résumé (systèmes fermés)

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

	p	V
T	$G(T, p)$ enthalpie libre évolution spontanée $\dot{G} < 0$ équilibre $\dot{G} = 0$	$F(T, V)$ énergie libre évolution spontanée $\dot{F} < 0$ équilibre $\dot{F} = 0$
S	$H(S, p)$ enthalpie évolution spontanée $\dot{H} < 0$ équilibre $\dot{H} = 0$	$U(V, S)$ énergie interne évolution spontanée $\dot{U} < 0$ équilibre $\dot{U} = 0$

6. Signification physiques des potentiels thermodynamiques

- Système fermé couplé à un réservoir de travail $\rightarrow p = cte$



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

$$p = p^{ext} = cte \Rightarrow \delta W = -p dV \Rightarrow dH = \delta Q$$

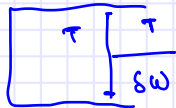
système fermé à $p = cte$ $dH = \delta Q$

- Système fermé à $V = cte$ [rigide]

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

$$\Rightarrow dU = \delta Q \text{ système fermé et rigide}$$

- Système fermé à $T = cte$ (couplé à un thermostat)



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

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

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

- Système ouvert à T et P constantes, transf. réversible

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

$P = P^{ext} \Rightarrow \underline{\delta W = -PdV}$ et $\underline{\delta Q = TdS} \Rightarrow \underline{dG = \delta C}$

Résumé

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 :
 $dG = \delta C$

7. Relations de Maxwell

théorème de Schwarz

$$f(x, y) \Rightarrow df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$$

et dérivées croisées sont =

$$\frac{\partial \frac{\partial f}{\partial x}}{\partial y} = \frac{\partial \frac{\partial f}{\partial y}}{\partial x}$$

$$\Rightarrow \text{appliqué à } dU = T dS - p dV + \sum \mu_A dN_A$$

\uparrow $\frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V, \{N_A\}}$ \uparrow $\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_{S, \{N_A\}}$

$$U(S, V, \{N_A\})$$

$$dU = \underbrace{\left[\frac{\partial U}{\partial S} \right]}_{T} dS + \underbrace{\left[\frac{\partial U}{\partial V} \right]}_{-P} dV + \sum \frac{\partial U}{\partial N_A} dN_A$$

$$\left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_{S, \{N_A\}} = \left[\frac{\partial (-P)}{\partial S} \right]_{V, \{N_A\}}$$

$$\left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_{S, \{N_A\}} = - \left[\frac{\partial P}{\partial S} \right]_{V, \{N_A\}}$$

une relation
de Maxwell

$$F(T, V, \{N_A\}) \Rightarrow dF = -SdT - PdV + \sum \mu_A dN_A$$

$$\left[\frac{\partial (-S)}{\partial V} \right]_{T, \{N_A\}} = \left[\frac{\partial (-P)}{\partial T} \right]_{V, \{N_A\}} \quad \text{en use une relation de Maxwell}$$

Maxwell : échange $T \leftrightarrow S$ $p \leftrightarrow V$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\dots} \quad ??$$

$$x, y, z \quad \rightarrow \quad \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \cdot \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x \cdot \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y = -1$$

8. Application : détente de Joule ou Gay -Lussac



à $t=0$ on libère la paroi \Rightarrow détente dans le vide $\rightarrow p_{\text{ext}} = 0$

- 1) but : calculer ΔT en fonction de grandeurs connues ou mesurables
- 2) Série ? à calculer.

$$du = \cancel{S\cancel{d\theta}} + \cancel{S\cancel{d\theta}} + \cancel{S\cancel{d\theta}} = SW = - \int_0^{\text{ext}} dV = 0 \quad du=0 \quad u=\text{cte}$$

$$\begin{aligned} \mu(S, V, \{N_A\}) &= \mu(S, V) \quad N=\text{cte} \\ &= u(S(V, T), V) = u(T, V) \end{aligned} \quad \left[f(g(x)) \right]' = f'(g(x)) \cdot g'(x)$$

$$du = \left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_T \underbrace{\left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v}_T dv + \underbrace{\left. \frac{\partial u}{\partial v} \right|_s}_{-p} dv + \left. \frac{\partial u}{\partial T} \right|_v \underbrace{\left. \frac{\partial u}{\partial s} \right|_v}_T dT = 0$$

$$du = T \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v dT + \left[T \left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_T - p \right] dv$$

$\left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_T$ \rightarrow Maxwell (on ne veut plus de s)

$$dF = -s dT - p dv \Rightarrow \left. \frac{\partial s}{\partial v} \right|_T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v$$

$$du = \boxed{T \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v} dT + \left[T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v - p \right] dv$$

admettons $T \left. \frac{\partial s}{\partial T} \right|_v = C_v$
capacité thermique à vol constant

$$du = C_v dT + \left[T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_v - p \right] dv = 0$$

$$C_v dT = \left(p - T \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dv$$

$$T(u, v) \quad dT = \frac{\partial T}{\partial v} \Big|_u dv + \frac{\partial T}{\partial u} du$$

$$\frac{\partial T}{\partial v} \Big|_u = \frac{1}{C_v} \left(p - T \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

Coefficient de Joule dépend du gaz?

Si gaz parfait

$$pV = NRT \Rightarrow p = \frac{NRT}{V} \Rightarrow \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_v = \frac{NR}{V} \Rightarrow T \cdot \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_v = \frac{NRT}{V} = p$$

$$\hookrightarrow p - T \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_v = p - p = 0 \Rightarrow \frac{\partial T}{\partial v} \Big|_u = 0 \Rightarrow T = \text{cte}$$

Si autre gaz coeff de Joule $> 0 \Rightarrow T \nearrow$ \leftarrow coeff de Joule $< 0 \Rightarrow T \searrow$

Entropie créée (hypothèse GP)

