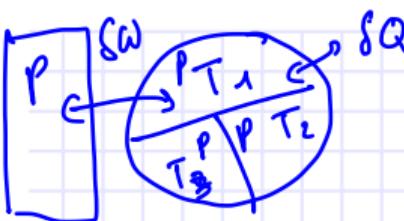


## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 5. Equilibres

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



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

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

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

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

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

$$H(S, p, \overset{(p, S)}{\cancel{\text{INT}}})$$

$$\Sigma_S \geq 0 \Rightarrow I_S \leq 0$$

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

hors équilibre  $\dot{H} < 0$

à l'équilibre  $\dot{H} = 0$

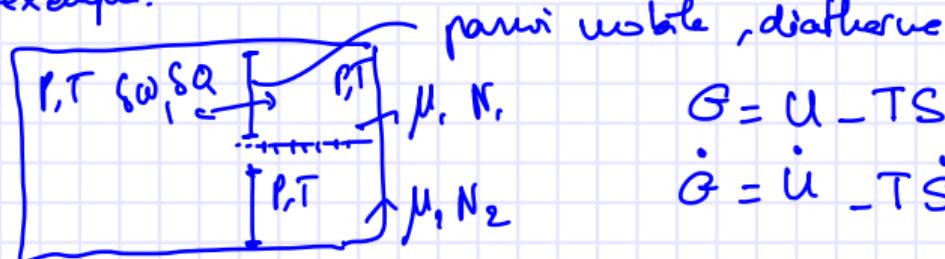
$$\Rightarrow \dot{H} = I_Q$$

## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 5. Equilibres

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

exemple:



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

$$G = U - TS + pV$$

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

$$\begin{aligned}\Rightarrow \dot{G} &= I_Q - T\dot{S} = I_Q - T(I_s + \sum_s) \\ &= I_Q - TI_s - T\sum_s\end{aligned}$$

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

$$\Rightarrow \dot{G} = -T\sum_s \quad \sum_s \geq 0$$

à l'équilibre  $\sum_s = 0$

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

hors équilibre  $\sum_s > 0$

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

$$\beta(T, p)$$

## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 5. Equilibres

Système fermé maintenu à  $T$  et  $p$  constantes  
d'évolue de manière à minimiser  $G$

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

$$\boxed{\text{ } \rightarrow I_Q \quad \dot{V}=0 \quad I_w=0} \quad V \quad dS \quad U(S, V)$$

$$\dot{U} = I_Q + \cancel{I_w} + \cancel{I_C} = I_Q \quad \dot{S} = I_S + \cancel{S_S} = 0$$

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

Un système maintenu à  $V, dS$  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 intérieure évolution spontanée $\dot{U} < 0$ équilibre $\dot{U} = 0$

## 6. Signification physiques des potentiels thermodynamiques

- Système fermé  $\xrightarrow{\text{exposé à un n° extérieur de travail}} \rightarrow p = \text{cte}$



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

$$p = p^{\text{ext}} = \text{cte} \Rightarrow \delta W = -pdV \Rightarrow dT = \delta Q$$

système fermé à  $p = \text{cte}$   $dT = \delta Q$

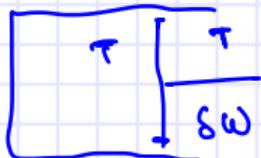
- Système fermé à  $V = \text{cte}$  [rigide]

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

$\Rightarrow dU = \delta Q$  système fermé et rigide

## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres thermodynamiques

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



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

transfo réversible

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

$$dF = \delta W$$

- Système ouvert à  $T$  et  $P$  constantes, transfo réversible

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

$$p = p^{\text{ext}} \Rightarrow \underline{\delta W = -pdV}$$

$$\text{et } \underline{\delta Q = TdS}$$

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

## 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 :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$$

$\Rightarrow$  appliqué à  $dU = TdS - pdV + \sum \mu_A dN_A$

$\uparrow$                        $\nearrow$                        $\searrow$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, \{N_A\}} \quad \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, \{N_A\}}$$

## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 7. Relations de Maxwell

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

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

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

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

Une relation de Maxwell

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

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

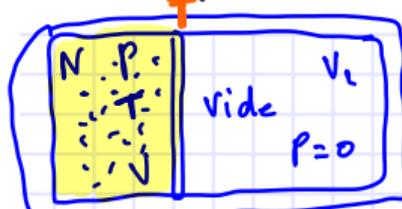
en est une relation de Maxwell

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

$$\frac{\partial S}{\partial T} \Big)_{\dots} ??$$

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

### 8. Application : détente de Joule ou Gay-Lussac



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

- 1) but : calculer  $\delta T$  en fonction de grandeurs connues ou mesurables
- 2)  $S_{crée}$  ? à calculer.

$$dU = \cancel{S\dot{Q}}_0 + SW + \cancel{f\dot{Q}_0} = SW = - \int_0^{\text{ext}} P dV = 0 \quad dU=0 \quad U=\text{cte}$$

$$U(S, V, f(N_A?)) = U(S, V) \quad N=\text{cte}$$

$$= U(S(C(V, T)), V) = U(T, V)$$

$$\left[ f(g(x)) \right]' = f'(g(x)) \cdot g'(x)$$

#### IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 8. Application : détente de Joule ou Gay-Lussac

$$dU = \left[ \frac{\partial S}{\partial V} \right]_T \underbrace{\frac{\partial U}{\partial S}}_T dV + \left[ \frac{\partial U}{\partial T} \right]_S dV + \left[ \frac{\partial S}{\partial T} \right]_V \underbrace{\frac{\partial U}{\partial S}}_T dT = 0$$

$$dU = \left[ T \frac{\partial S}{\partial T} \right]_V dT + \left[ + \frac{\partial S}{\partial V} \right]_T - p dV$$

→ Maxwell (on ne voit plus de  $S$ )

$$dF = -SdT - pdV \Rightarrow \left[ \frac{\partial S}{\partial V} \right]_T = \left[ \frac{\partial P}{\partial T} \right]_V$$

$$dU = \boxed{\left[ T \frac{\partial S}{\partial T} \right]_V} dT + \left[ T \frac{\partial P}{\partial T} \right]_V - p dV$$

- admettons  $\left[ T \frac{\partial S}{\partial T} \right]_V = C_V$   
capacité thermique à vol constant

$$dU = C_V dT + \left[ T \frac{\partial P}{\partial T} \right]_V - p dV = 0$$

#### IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 8. Application : détente de Joule ou Gay-Lussac

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

$$T(u, v) \quad dT = \frac{\partial T}{\partial v} \Big|_u dV + \frac{\partial T}{\partial u} \Big|_v dU$$

$$\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_u = \frac{1}{C_V} \left( p - T \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

Coefficient de Joule dépend du gaz!

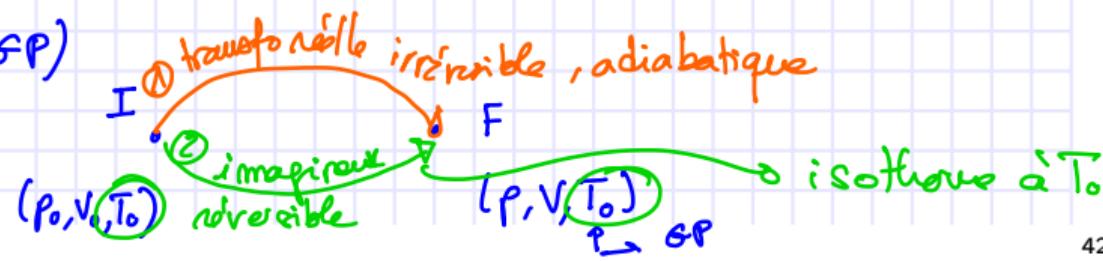
Si gaz parfait

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

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

Si autre gaz coeff de Joule > 0  $T \uparrow$  si coeff de Joule < 0  $\Rightarrow T \downarrow$

Entropie créée (hypothèse GP)



## IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres 8. Application : détente de Joule ou Gay-Lussac

Chemin 1:  $dS = \cancel{\delta S^{\text{sch}}} + \cancel{\delta S^{\text{ord}}} \Rightarrow \Delta S^{\text{(1)}} = S^{\text{ord}}_{(1)}$

O (adiabatique)

Chemin 2 Réversible isotherme  $\Delta S^{\text{(2)}} = \Delta S^{\text{(1)}}$

$$\Delta S^{\text{(2)}} = S^{\text{sch}}_{(2)} + \cancel{S^{\text{ord}}_{(2)}} = S^{\text{sch}}_{(2)} \quad dS = \frac{\delta Q}{T_0}$$

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

$$T = c_V \Rightarrow U = c_V T \quad dU = 0 \Rightarrow \delta Q + \delta W = 0 \Rightarrow \delta Q = -\delta W = p dV$$

$$Q = \int_{V_0}^{V_f} \frac{NRT_0}{V} dV = NRT_0 \ln \left( \frac{V_f}{V_0} \right) \quad \Delta S^{\text{(2)}} = \frac{T_0}{T_f} Q = NR \ln \frac{V_f}{V_0}$$

$$S^{\text{ord}}_{(2)} = \Delta S = NR \ln \frac{V_f}{V_0}$$