

accenture

Autres conditions de stabilité.

• Stabilité vis-à-vis des échanges de chaleur.

→ système échange de la chaleur avec thermostat T_0 .

potentiel thermodynamique: énergie libre externe F .

$$F^* = U - T_0 S \quad \text{ou} \quad dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

$$dF^* = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dU \quad \Rightarrow \text{car } V \text{ fixe.}$$

Condition d'équilibre: si en fonction de dS au lieu de dU :

$$dF^* = (T - T_0) dS$$

$$\frac{\partial F^*}{\partial S} = T(S) - T_0 \quad (1) \quad \text{à l'équilibre: } S = S_e$$

$$\text{donc } T(S_e) = T_0 \quad \text{car } \frac{\partial F^*}{\partial S} = 0$$

• Condition de stabilité:

$$\frac{\partial^2 F^*}{\partial S^2}(S_e) > 0 \quad (\text{pas avoir un minimum})$$

$$\text{c'est à dire: } (1) \rightarrow \left| \frac{\partial^2 F^*}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V > 0$$

$$\left| C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \quad \text{donc: } C_V > 0 \text{ à l'équilibre}$$

• Stabilité vis-à-vis d'échanges simultanés de volume et de chaleur.

→ Échange chaleur thermostat (T_0) et travail réservoir volume (P_0)

potentiel thermodynamique: enthalpie libre externe.

$$G^* = U - T_0 S + P_0 V$$

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV$$

$$dG^* = dU - T_0 dS + P_0 dV$$

$$dU = T dS - P dV$$

$$dG^* = (T - T_0) dS + (P_0 - P) dV$$

$$\left. \frac{\partial G^*}{\partial S} \right|_V = T(S) - T_0$$

$$\left. \frac{\partial G^*}{\partial V} \right|_S = P_0 - P(S)$$

À l'équilibre:

$$\left. \frac{\partial G}{\partial S} \right|_V (S_e, V_e) = 0 \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial G}{\partial V} \right|_S (S_e, V_e) = 0.$$

Développons $G^*(S, V)$ autour du point (S_e, V_e) jusqu'aux termes du second ordre
 $\delta S = S - S_e$ et $\delta V = V - V_e$.

$$\overrightarrow{\delta} \quad G^*(S, V) = G^*(S_e, V_e) + \frac{1}{2} \left[\left. \frac{\partial^2 G^*}{\partial S^2} \right|_V^e (\delta S)^2 + 2 \left. \frac{\partial^2 G^*}{\partial S \partial V} \right|_e^e \delta S \delta V + \left. \frac{\partial^2 G^*}{\partial V^2} \right|_S^e (\delta V)^2 \right] + \dots$$

$$\left. \frac{\partial^2 G^*}{\partial S^2} \right|_V = \left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V$$

$$\left. \frac{\partial^2 G^*}{\partial V^2} \right|_S = - \left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_S$$

conditions de stabilité:

$$C_V > 0 \quad \text{et} \quad \chi_S > 0.$$

$$\underbrace{\left. \frac{\partial T}{\partial S} \right|_V}_{C_V} > 0$$

$$\text{et} \quad \underbrace{\left. -\frac{\partial p}{\partial V} \right|_S}_{\chi_S} > 0.$$

$$C_V > 0$$

χ_S \hookrightarrow dans une transformation isentropique, la pression d'un système diminue nécessairement si son volume augmente.

~~Compressibilité~~ Compressibilité adiabatique:

$$\boxed{\chi_S = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_S > 0}$$

Il faut une chose de plus...

accenture

• la pile

$$dG = -SdT + Vdp - Edg$$

→ Relations de Maxwell:

$$\rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_{T, g} = - \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{p, g}$$

$$\rightarrow \left. \frac{\partial E}{\partial p} \right|_{T, g} = - \left. \frac{\partial V}{\partial g} \right|_{p, T} \quad \textcircled{2}$$

$$\rightarrow \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{p, g} = \left. \frac{\partial S}{\partial g} \right|_{T, p} \quad \textcircled{3}$$

②. Si le passage de courant modifie le vol de la pile, sa f.e.m dépend de la pression et vice versa. Pour les piles constituées de solides et liquides, les variations de volume restent faibles, et E dépend peu de la pression. (solution différente lorsque le fonctionnement de la pile s'accompagne d'absorption ou de dégagement de gaz).

On intègre ③ car E ne dépend pas de g .

$$\frac{\partial S}{\partial g} \bigg|_{T, p} = \frac{\partial E}{\partial T} \bigg|_{p, g}$$

$$\boxed{S(T, p, g) = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_p \cdot g + S(T, p, 0)} \quad \textcircled{1}$$

Entropie → fonction affine de la charge de la pile.

$$C_p(T, p, g) = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{p, g} = T \left. \frac{\partial^2 E}{\partial T^2} \right|_p \cdot g + \underbrace{T \left. \frac{\partial S(T, p, 0)}{\partial T} \right|_{p, g(0)}}_{C_p(T, p, 0)}$$

La capacité C_p dépend de g , car la composition chimique quantitative de la pile modifie au fur et à mesure de sa composition.

- si transf. réversible, à T et p cts au cours de laquelle la pile délivre une charge Δq ; elle reçoit un travail mécanique.

$$W_{\text{méc}}^{\text{rev}} = -p\Delta V$$

$$\text{travail élect} \quad W_{\text{élec}}^{\text{rev}} = -\varepsilon \Delta q$$

Expression ①: la pile reçoit une qte de chaleur:

$$\Delta S^{\text{rev}} = \frac{Q}{T} \rightarrow Q = T\Delta S.$$

$$\text{Donc } Q^{\text{rev}} = T \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right|_p \Delta q$$

signe Q^{rev} dépend de $\left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right|_p$. Il change selon si la pile débite ($\Delta q > 0$) ou se comporte comme un récepteur électrochimique ($\Delta q < 0$)

Ne pas confondre Q^{rev} avec effet Jale qui est irréversible!

* Variation d'énergie interne de la pile:

$$\Delta U = W_{\text{méc}}^{\text{rev}} + W_{\text{élec}}^{\text{rev}} + Q^{\text{rev}}$$

$$\Delta U = -p\Delta V - \varepsilon \Delta q + T \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right|_p \Delta q$$

$$\boxed{\Delta U = -p\Delta V + \left(T \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right|_p - \varepsilon \right) \Delta q} \quad (4)$$

$$\boxed{\Delta H = \left(T \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right|_p - \varepsilon \right) \Delta q}$$

Rq: Pile pour laquelle on peut négliger la variation de volume au cours de fonctionnement. Elle fournit au milieu extérieur un travail électrique réversible:

$$\boxed{\tau = -W_{\text{el}}^{\text{rev}} = \varepsilon \Delta q}$$

On peut écrire à partir de ④:

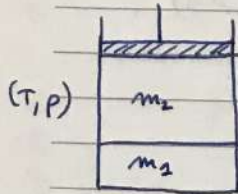
$$\boxed{\tau = T \left. \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right|_p \Delta q - \Delta U_{T,p}}$$

On dit souvent qu'une pile transforme l'énergie chimique (c'est-à-dire son énergie interne) en énergie électrique.

regarder intensif, extensif, multiplic, div - - -

accenture

- Application: étude thermodynamique d'un corps pur sous deux phases.



parois diathermes

piston sans masse

$T, P = \text{csts.}$

système: ① ⊕ ② ~~⊕ ③~~

- Paramètres de contrôle: m, T, P

Potentiel thermodynamique: enthalpie libre $\begin{cases} g_1(T, P) & \text{enth libre massique ①} \\ g_2(T, P) & \dots \dots \dots \text{②} \end{cases}$

Enthalpie libre \rightarrow fonction extensive donc:

$$G = m_1 g_1(T, P) + m_2 g_2(T, P)$$

$$x_1 = \frac{m_1}{m}, x_2 = \frac{m_2}{m}$$

$$m = m_1 + m_2$$

$$G = m_1 g_1(T, P) + (m - m_1) g_2(T, P)$$

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$G = m \cdot [x_1 g_1(T, P) + (1 - x_1) g_2(T, P)]$$

- Condition d'équilibre.

dG minimal p/r variable interne: x_1 .

$$\left. \frac{\partial G}{\partial x_1} \right|_{T, P, m} = m \cdot [g_1(T, P) - g_2(T, P)] = 0$$

Condition d'équilibre d'un corps pur sous deux phases:

$$\boxed{g_1(T, P) = g_2(T, P)}$$

Conséquences

- Lieu entre T et P .

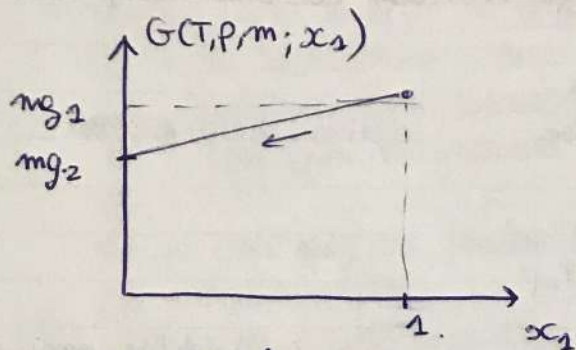
- d'équilibre entre phases ne dépend pas de x_1 , car à l'équilibre:

$$\begin{aligned} G &= m(x_1 g_1(T, P) + (1 - x_1) g_2(T, P)) \\ &= m g_1(T, P) = m g_2(T, P). \end{aligned}$$

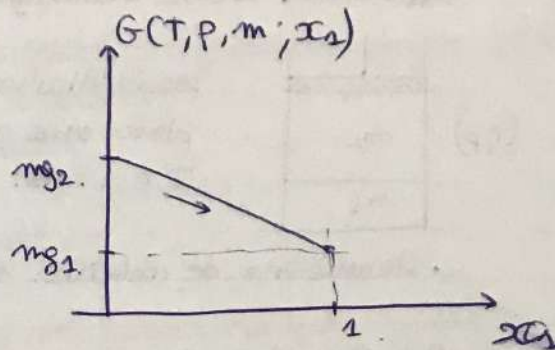
→ Condition d'évolution d'un corps pur diphasé à T et P fixées.

$$g_1(T, P) \neq g_2(T, P).$$

$$G(T, P, m; x_1) = m \cdot [(g_1(T, P) - g_2(T, P))x_1 + g_2(T, P)]$$



$$\text{si } g_1(T, P) > g_2(T, P)$$



$$\text{si } g_1(T, P) < g_2(T, P)$$

Dans les deux cas, l'état d'équilibre correspond au minimum de G par rapport à la variable interne x_1 .

Seul ~~substantiel~~ à l'équilibre la phase de plus faible enthalpie libre :

$$\text{si } g_1 > g_2 ; x_{1eq} = 0 \quad \text{si } g_1 < g_2 ; x_{1eq} = 1.$$

À T et P fixes, lorsque la condition d'équilibre entre phases n'est pas remplie, le système diphasé évolue dans le sens de disparition de la phase de plus grande enthalpie libre molaire.

L'état d'équilibre thermodynamique n'est pas un état d'équilibre entre phases.

QUESTIONS QUE JE ME POSE:

- ① - si le système n'était pas fermé, il faudrait rajouter quoi?
potentiels thermodynamiques variables?
- ② - c'est quoi une variable d'état? ✓
- ③ - " " " " primitive? ✓
- ④ - c'est quoi une fonction d'état? ✓
- ⑤ - système isolé.
- ⑥ - Interprétation statistique des pot. thermodynamiques
- ⑦ - Définition de travail utile.
- ⑧ - Coefficient de tension superficielle?
- ⑨ - Direction tension superficielle?
- ⑩ - c'est quoi l'exergie?
- ⑪ - Quand $T = T^*$? et $G = G^*$ monotone, isoth. ?

À SAVOIR:

- La thermo introduit des variables nouvelles dites "thermiques" (entropie, temp, potentiel chimique...) sous équivalent en mécanique ou en électrostat.
- La notion de potentiel en est considérablement élargie et enrichie: elle offre en outre la possibilité de prendre en compte les phénomènes de dissipation (évoqués en mécanique).
- Deux types de variables internes: celles qui s'ajustent par échange avec l'extérieur: (u, v, x, n) et celles qui varient par des échanges à l'intérieur du système lui-même, on le note y .
- Début de l'histoire - Gay-Lussac pour un gaz parfait: $\Delta u = 0$
 $u(T, v)$. Pour un gaz parfait, u ne dépend que de T .
 $u(T_0) = u(T_f)$ ce qui veut dire que $T_0 = T_f$.

RÉPONSES AUX QUESTIONS QUE JE ME POSE:

- ③, ② Considère un système isolé. (pas d'échange avec l'extérieur). Il existe des grandeurs physiques qui gardent dans le système isolé des valeurs déterminées et permettent de caractériser son état d'équilibre. Comme $(U, V, n \dots)$ c'est l'ensemble de ces grandeurs que nous appelons variables d'état primitives pour le système considéré.
- variable: grandeurs, bien que fixées (puisque le syst. est isolé), peuvent prendre différentes valeurs.
 - Variable d'état: car ~~ce~~ l'ensemble de ces variables définit l'état d'équilibre ^{macrosc.} du système
 - primitives: car c'est à partir de cet ensemble de variables d'état que va être formulé le postulat fondamental.

④ Évolution → entre deux états quelconques F^*

transformation → entre deux états d'équilibre $F^* = F$

↳ si transf. monotone