

Etat des connaissances : Chap I à III

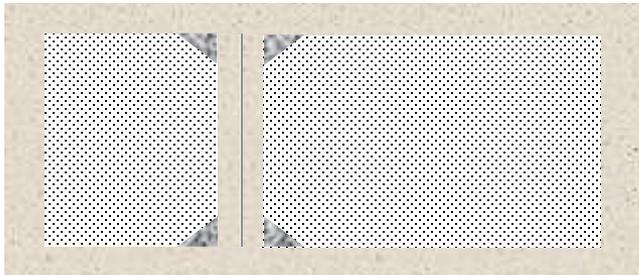
Energie interne d'un système : U

Sa variation : $dU = W + Q$ par échange de **travail** et **chaleur** avec l'extérieur

L'enthalpie $H = U + PV$

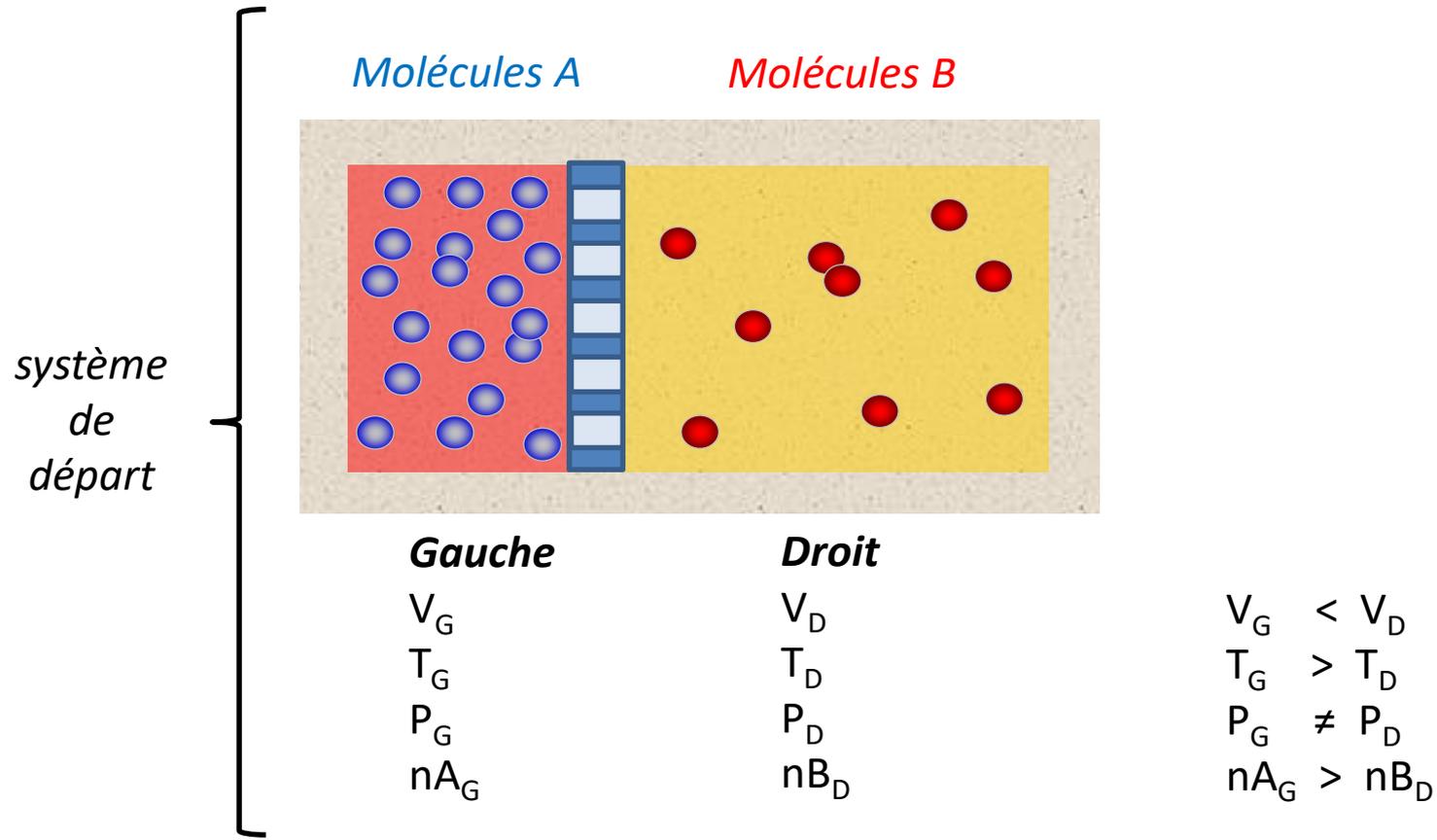
***Un système peut néanmoins évoluer spontanément sans contact avec l'extérieur.
Cette observation va conduire à la création de nouvelles grandeurs thermodynamiques.***

Utilisation d'un système simple : la boîte à deux compartiments



- le système est isolé.
- une paroi interne partage le système en deux.
- la paroi peut être rendu perméable à la chaleur.
- la paroi peut être rendu perméable à la matière.
- la paroi est fixe mais peut être mobile.

Transformations spontanées

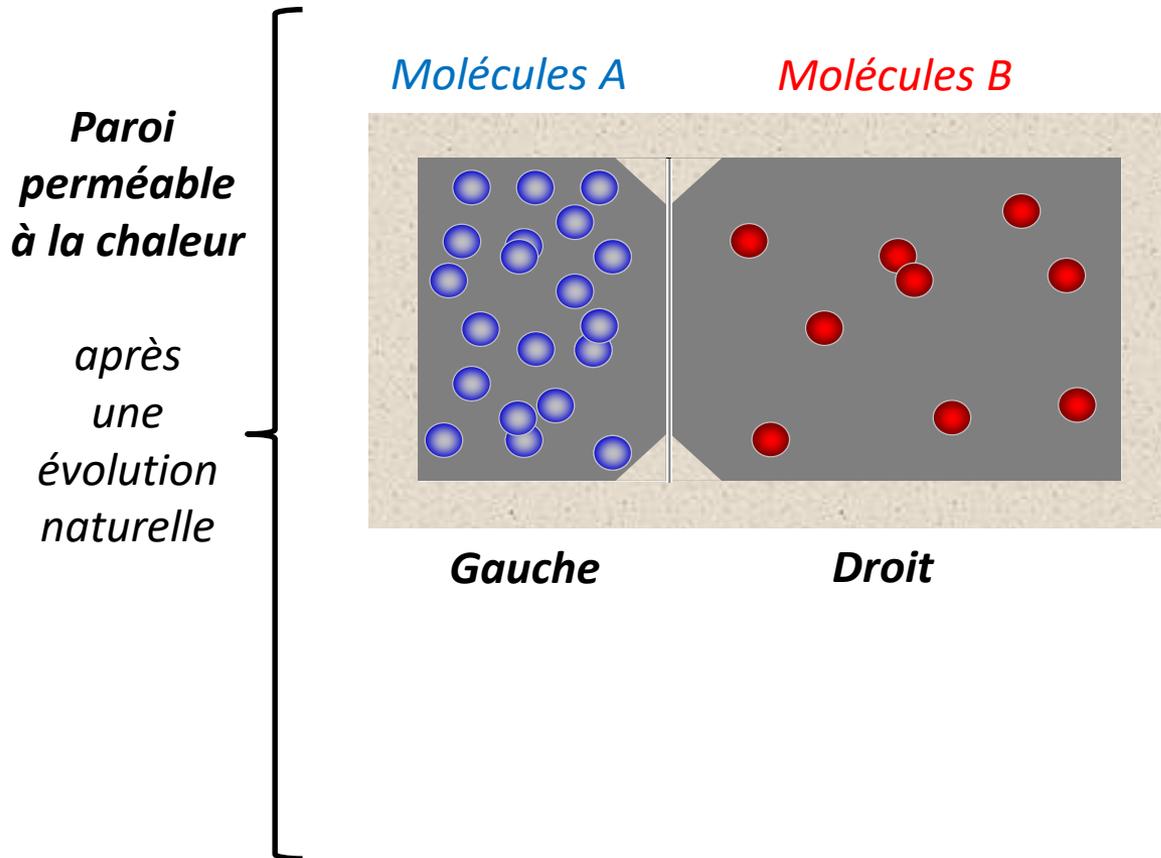


Chaque sous système (G et D) est à l'équilibre.

Le système (G + D) est à l'équilibre.

Cet équilibre est contraint à cause de la paroi fixe et imperméable = contraintes internes.

Transformation 1 : la paroi devient perméable à la chaleur.

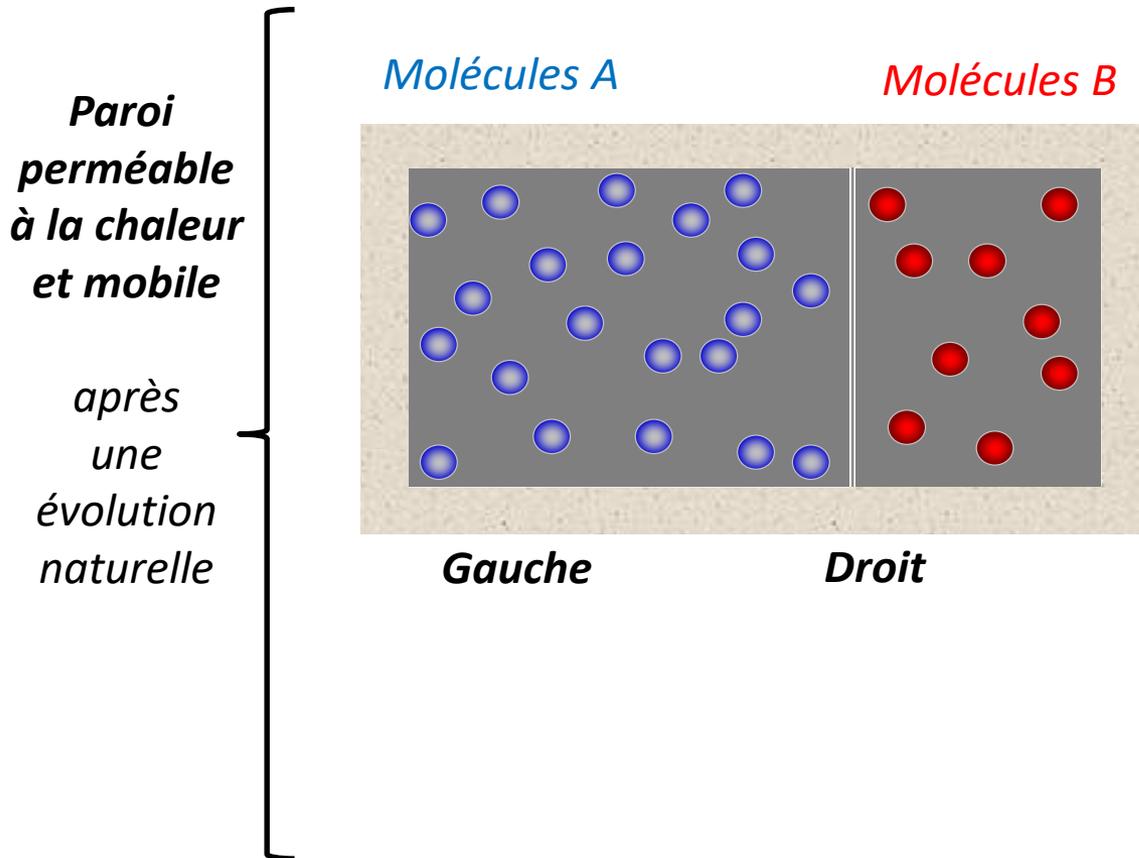


Chaque sous système (G et D) est à l'équilibre.

Le système (G + D) est à l'équilibre.

Cet équilibre est moins contraint mais toujours contraint : paroi fixe et perméable à la matière.

Transformation 2 : la paroi devient mobile.



Chaque sous système (G et D) est à l'équilibre.

Le système (G + D) est à l'équilibre.

Cet équilibre est moins contraint mais toujours contraint : paroi perméable à la matière.

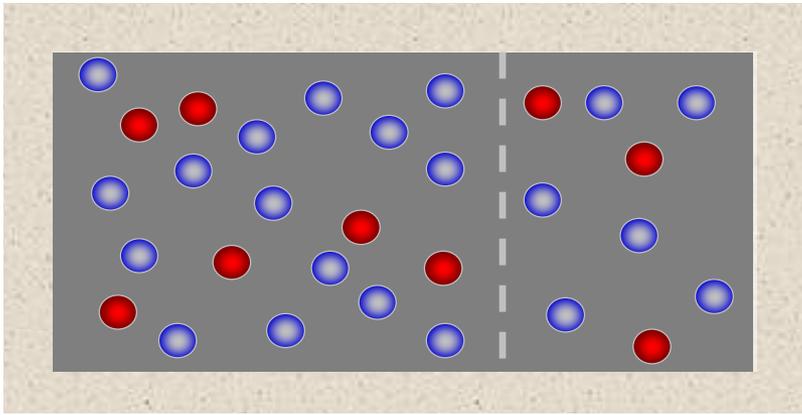
Transformation 3 : la paroi devient perméable et laisse passer les molécules.

**Paroi
perméable
et mobile**

*après
une
évolution
naturelle*

Molécules A

Molécules B



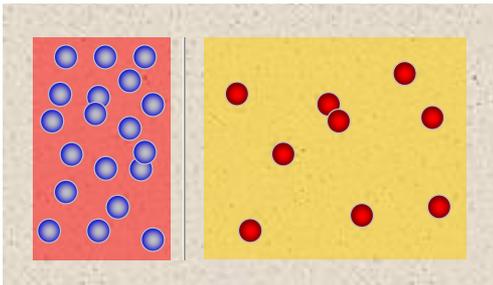
Gauche

Droit

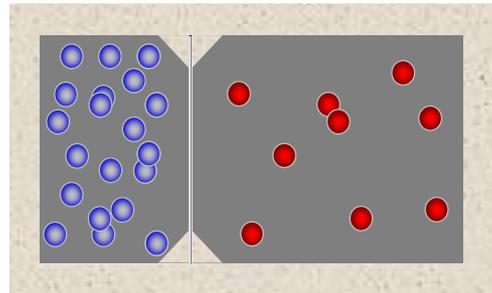
Chaque sous système (G et D) est à l'équilibre.
Le système (G + D) est à l'équilibre.
Il n'y a plus de contrainte.

Transformations spontanées

Système initial sous contraintes



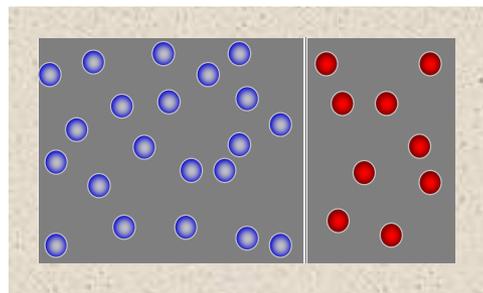
Équilibre thermique



$\Delta U = 0$

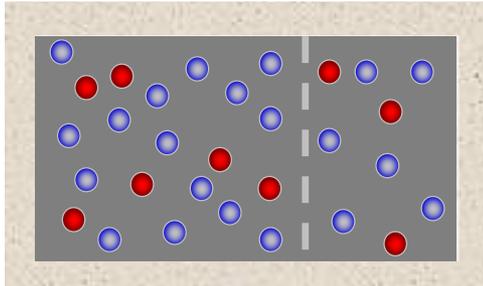
Équilibre mécanique

Système final



Équilibre osmotique

Etat d'équilibre naturel



Transformations spontanées : analyse et discussion

1- Equilibre(s) contraint(s)

- Un système peut exister dans plusieurs états d'équilibres contraints.
- Il existe un seul état d'équilibre non contraint : l'état d'équilibre naturel.

2- Evolution \Rightarrow transformation

- Une évolution spontanée d'un système implique une transformation depuis un état d'équilibre contraint vers un état d'équilibre moins contraint.
- A l'état d'équilibre naturel (non contraint), le système ne peut plus évoluer spontanément.

3- Etat d'équilibre naturel

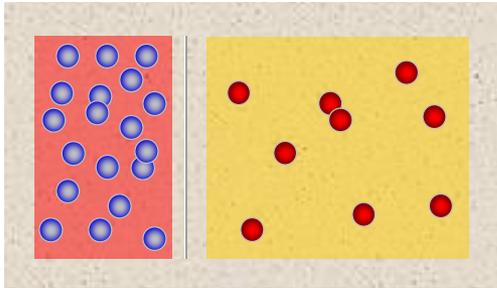
- L'état d'équilibre naturel implique simultanément l'équilibre thermique, l'équilibre mécanique et l'équilibre osmotique.

Transformations spontanées : analyse et discussion

4- Au cours d'une transformation, il y a... échange d'une grandeur extensive et homogénéisation d'une grandeur intensive

- L'évolution naturelle implique l'échange d'une variable extensive entre les deux compartiments et un échange d'énergie qui lui correspond.
- L'indicateur de l'équilibre atteint est l'homogénéité d'une variable intensive entre les deux compartiments.
- La variable extensive d'échange et la variable intensive qui s'homogénéise sont couplées dans l'expression de la variation d'énergie associée.

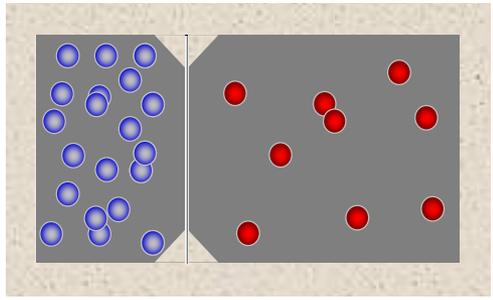
Système initial sous contraintes



Équilibre thermique



Homogénéisation d'une grandeur intensive :
Echange d'une grandeur extensive :



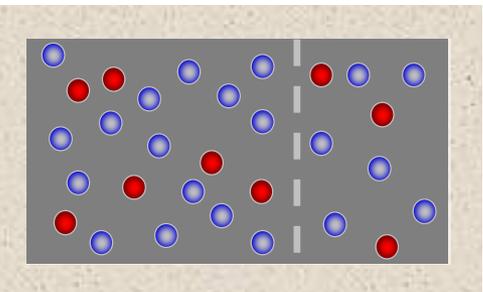
Équilibre mécanique



Homogénéisation d'une grandeur intensive :
Echange d'une grandeur extensive :



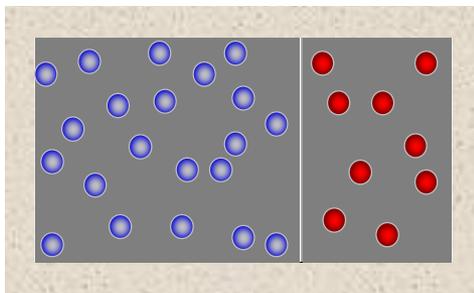
Système final



Équilibre osmotique



Homogénéisation d'une grandeur intensive :
Echange d'une grandeur extensive :



Etat d'équilibre naturel

Bilan : toute l'information est contenue dans la fonction $U(S,V,n)$



**Formule
à retenir**

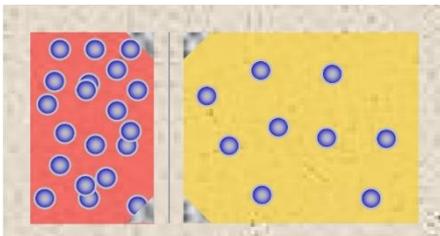
ou dans la fonction entropie $S(U,V,n)$

L'entropie apparaît comme une fonction des variables naturelles U , V et n .

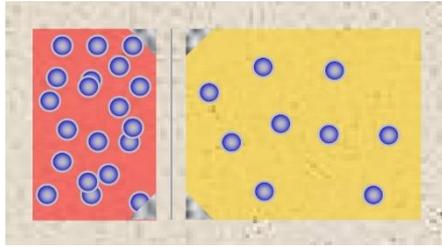
L'entropie n'est pas une énergie. C'est une grandeur d'état extensive dont l'unité est le $J.K^{-1}$ (même unité que la capacité calorifique).

L'entropie mesure la dispersion de l'énergie et de la matière lors d'un processus.

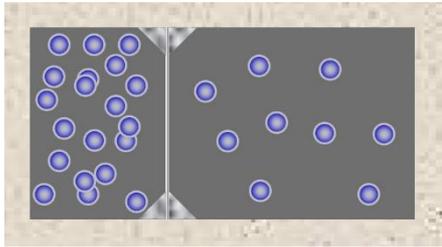
Retour sur un système à deux compartiments et observation de la variation d'entropie :



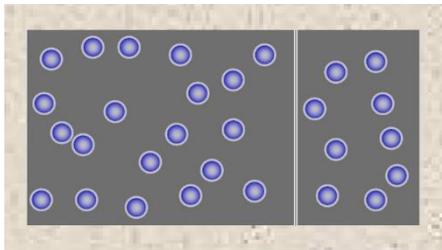
les deux compartiments contiennent le même corps pur.



Équilibre
thermique



Équilibre
mécanique



Etat d'équilibre naturel

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dn$$

$$dS = dS_G + dS_D \quad \left\{ \begin{array}{l} dS_G = \frac{1}{T_G}dU_G \\ dS_D = \frac{1}{T_D}dU_D \end{array} \right. \quad \text{car } dV = dn = 0$$

$$dS = \left(\frac{1}{T_G} - \frac{1}{T_D} \right) dU_G \quad \text{car } dU_D = -dU_G$$

$$T_G > T_D \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{1}{T_G} - \frac{1}{T_D} \right) < 0 \\ dU_G < 0 \end{array} \right. \Rightarrow dS > 0$$

$$dS = dS_G + dS_D \quad \left\{ \begin{array}{l} dS_G = \frac{1}{T_{eq}}dU_G + \frac{p_G}{T_{eq}}dV_G \\ dS_D = \frac{1}{T_{eq}}dU_D + \frac{p_D}{T_{eq}}dV_D \end{array} \right. \quad \text{car } dn = 0$$

$$dS = \frac{1}{T_{eq}}(dU_G + dU_D) + \frac{1}{T_{eq}}(p_G - p_D)dV_G \quad dV_D = -dV_G$$

$$dS = \frac{1}{T_{eq}}(p_G - p_D)dV_G \quad dU = 0$$

$$p_G > p_D \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} (p_G - p_D) > 0 \\ dV_G > 0 \end{array} \right. \Rightarrow dS > 0$$

Remarques :

A chaque transformation, bien que le système soit isolé : $dS \neq 0$ et $dS > 0$

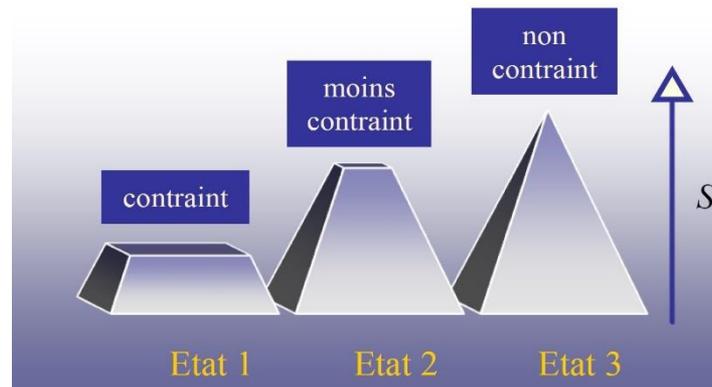
⇒ L'entropie n'est pas une grandeur conservative.

Il s'agit de la première grandeur d'état du corps pur qui présente cette propriété.

Conclusions sur l'entropie :

Toute transformation naturelle (spontanée) d'un système isolé s'accompagne d'une augmentation de l'entropie.

ou



L'entropie d'un système isolé est maximale à l'état d'équilibre naturel.

**Formulations du 2d
principe de la
thermodynamique**