

Expression différentielle des principes thermodynamiques

Premier principe

Il existe une fonction d'état, appelée **énergie interne** U (en J), extensive, dont la variation au cours d'une **transformation finie** pour un **système fermé** est :

$$\Delta U + \Delta E_c = W + Q$$

avec :
- W : somme des travaux des actions extérieures reçue par le système en J
- Q : transfert thermique reçu par le système de l'extérieur en J
- E_c : énergie cinétique macroscopique en J

Le premier principe de la thermodynamique lors d'une transformation infinitésimale d'un **système fermé** s'écrit :

$$dU + dE_c = \delta W + \delta Q$$

dU : **variation élémentaire** ou infinitésimale de l'énergie interne, entre deux états A et B : $\Delta U = U_B - U_A = \int_A^B dU$

δQ : **quantité élémentaire** ou infinitésimale de transfert thermique, entre deux états A et B : $Q = \int_A^B \delta Q$

Deuxième principe

Il existe une fonction d'état, appelée **entropie** S (en J.K⁻¹), extensive, dont la variation au cours d'une transformation finie pour un **système fermé**, est :

$$\Delta S = S_{ech} + S_{créé}$$

avec :
- S_{ech} : l'entropie échangée avec l'extérieur en J.K⁻¹
- $S_{créé}$: l'entropie créée en J.K⁻¹

Le deuxième principe de la thermodynamique lors d'une transformation infinitésimale d'un **système fermé** s'écrit :

$$dS = \delta S_{ech} + \delta S_{créé}$$

$\delta S_{ech} = \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i}$: entropie élémentaire échangée

Capacités thermiques

Capacité thermique à volume constant, C_V (en J.K⁻¹):

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

L'énergie interne d'un **gaz parfait** ne dépend que de la température.
Première loi de Joule :

$$dU = C_V dT$$

Capacité thermique à pression constante, C_P (en J.K⁻¹) :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

L'enthalpie d'un **gaz parfait** ne dépend que de la température.
Seconde loi de Joule :

$$dH = C_P dT$$

Identités thermodynamiques

Première identité thermodynamique

$$dU = TdS - PdV$$

Température et pression thermodynamiques d'un système à l'équilibre :

Deuxième identité thermodynamique

$$dH = TdS + VdP$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{et} \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$