

# 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 :  $\Delta U = U_B - U_A = \int_A^B dU$

$\delta Q$  : Transfert thermique **élémentaire**, entre deux états A et B :  $Q = \int_A^B \delta Q$

$\delta W$  : Travaux élémentaires des forces extérieures, entre deux états A et B :  $W = \int_A^B \delta W$

## 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 :

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

$dS$  : **Variation élémentaire** ou infinitésimale d'entropie, entre deux états A et B :  $\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B dS$

$\delta S_{ech} = \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i}$  : entropie élémentaire échangée, entre deux états A et B :  $S_{ech} = \int_A^B \delta S_{ech}$

$\delta S_{créé}$  : entropie élémentaire créée, entre deux états A et B :  $S_{créé} = \int_A^B \delta S_{créé}$

## Energie interne

Pour une **transformation isochore** :

**Capacité thermique à volume constant**,  $C_V$  (en  $J.K^{-1}$ ) :

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

Pour une **phase condensée** :

**Première identité thermodynamique** (composition du système fixe)

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

$$\Delta U = Q$$

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

$$dU = C_V dT$$

$$dU = C dT$$

$$dU = T dS - P dV$$

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

## Enthalpie

**Définition** : ( $J$ )

Pour une **transformation monobare (ou isobare)** :

**Capacité thermique à pression constante**,  $C_P$  (en  $J.K^{-1}$ ) :

L'enthalpie d'un **gaz parfait** ne dépend que de la température.

Pour une **phase condensée** :

**Deuxième identité thermodynamique** (composition du système fixe)

$$H = U + PV$$

$$\Delta H = Q$$

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

$$dH = C_P dT$$

$$dH = C dT$$

$$dH = T dS + V dP$$

## Enthalpie libre

**Définition :** ( $J$ )

Pour une **transformation monobare, monotherme et spontanée (isobare, isotherme, spontanée)** :

$G = H - TS$
$\Delta G \leq 0$ Potentiel thermodynamique

**Potentiel thermodynamique** : fonction d'état permettant de déterminer l'évolution spontanée d'un système libéré de certaines contraintes extérieures et telle que :

- Elle décroît lors d'une évolution spontanée
- Elle est minimale lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique.

### Système fermée composition variable

Dans le cas d'un mélange de  $N$  constituants  $A_i$  (appelés  $A_1$  à  $A_N$ ) de quantité de matière  $n_{i,i=1..N}$  :

Fonctions d'état	Energie interne	Enthalpie	Entropie	Enthalpie libre
Grandeurs molaires partielles ( $J \cdot mol^{-1}$ )	$U_{m,i} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}}$	$H_{m,i} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}}$	$S_{m,i} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}}$	$G_{m,i} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}}$
Grandeurs massiques partielles ( $J \cdot kg^{-1}$ )	$u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial m_i}\right)_{T,P,m_{j \neq i}}$	$h_i = \left(\frac{\partial H}{\partial m_i}\right)_{T,P,m_{j \neq i}}$	$s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial m_i}\right)_{T,P,m_{j \neq i}}$	$g_i = \left(\frac{\partial G}{\partial m_i}\right)_{T,P,m_{j \neq i}}$
<b>Identités d'Euler</b> Pour une fonction d'état, $X$ :	$X(n_{i,i=1..N}) = \sum_{i=1}^N n_i X_{m,i}$ et $X(m_{i,i=1..N}) = \sum_{i=1}^N m_i x_i$			

### Potentiel chimique

**Définition :** ( $J \cdot mol^{-1}$ )

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_{j \neq i}} = G_{m,i}$$

Identité d'Euler :

$$G = \sum_i \mu_i n_i$$

Expression générale :

$$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i)$$

avec : -  $\mu_i^0(T)$  : potentiel chimique standard du constituant à la température  $T$  du mélange

-  $a_i$  : activité du constituant  $A_i$

Constituant	Activité	Potentiel chimique
Gaz parfait à la pression partielle $P_i$ dans un mélange idéal de gaz parfaits	$a_i = \frac{P_i}{P^0}$	$\mu_i(T, P_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right)$
Phase condensée pure	$a = 1$	$\mu(T, P) = \mu^0(T)$
Solvant d'une solution infiniment diluée	$a = 1$	$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T)$
Soluté d'une solution infiniment diluée	$a_i = \frac{c_i}{c^0}$	$\mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln\left(\frac{c_i}{c^0}\right)$

### Identités thermodynamiques

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

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

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