Les principes de la thermodynamique.

1 Le premier principe.

1.1 Énoncé.

Pour tout système macroscopique et tout état, on peut définir une grandeur, l'énergie E telle que :
- E est conservative.
- E est extensive.
- Pour un système à l'équilibre, E est une fonction d'état.

1.2 Discussion.

1.2.1 E conservative.

Le terme de source : $\sigma_E = 0$. $\dfrac{\delta E}{\delta t} + \overrightarrow{\nabla} \overrightarrow{j}_E = 0$. $\dfrac{dE}{dt} = \dfrac{\delta_e E}{dt}$.

1.2.2 E extensive.

Il faut que $n \geqslant 3$, que le système soit relativement grand, et que le système ne soit pas fractionné.

1.2.3 E est une fonction d'état à l'équilibre.

dE est une différentielle totale.

1.3 Composantes de l'énergie.

1.3.1 Énergie microscopique.

$$\delta e = e \cdot \delta t = \sum \varepsilon_{cin-transl_i} + \sum \varepsilon_{pot_i} + \sum \varepsilon_{inter_i} + \sum \varepsilon_{propre-ref_i}$$

1.3.2 Énergie cinétique et potentielle macroscopique.

Énergie cinétique. $\varepsilon_{c_{macro}} = \dfrac{1}{2} \cdot \rho \cdot v^2$.

Énergie potentielle macro. $\varepsilon_{p_{macro}} = \rho \cdot g \cdot z$.

1.3.3 Énergie interne.

$E = E_{c_{macro}} + E_{p_{macro}} + U$. U comprend : l'énergie cinétique d'agitation thermique, l'énergie potentielle propre à i, l'énergie potentielle d'interaction entre 2 particules. U est une fonction d'état. U n'est pas une grandeur conservative.

1.4 Composantes du flux d'énergie.

1.4.1 Décomposition du flux d'énergie.

Flux d'énergie lié au transfert de matière. convectif ($\overrightarrow{j}_{E_{conv}} = e \cdot \overrightarrow{v}$) / diffusif ($\overrightarrow{j}_{E_{diff}}$).

Flux d'énergie lié au travail des forces micro. $\delta^2 W_{micro} = \delta^2 W + \delta^2 Q,$ avec $\begin{cases} \delta^2 W = \delta F \cdot \overrightarrow{v} dt \\ \delta^2 Q = \sum \overrightarrow{F_i} \cdot \overrightarrow{v_{i_r}} dt \end{cases}$

Travail et chaleur macro sont travail micro.

1.4.2 Expression du travail des forces de pression.

Expression de j_W : $\boxed{\overrightarrow{j}_W = P_{ext} \cdot \overrightarrow{v}.}$

Expression de δW : $\delta W = -\oiint P_{ext} \cdot \delta^2 V.$ Si pression uniforme : $\boxed{\delta W = -P_{ext} \cdot dV}.$

1.4.3 Bilan d'énergie d'un système fermé.

$\boxed{\Delta E = W + Q.}$ ie. $\boxed{\Delta\left(E_c + E_p + U\right) = W + Q.}$

Q et W sont des grandeurs d'échange. Attention : E_p prend en compte le travail des forces de pesanteur (ne pas le recompter dans W).

2 Le second principe.

2.1 Énonce.

Pour tout système $\mathcal{S}$, on peut définir l'entropie S telle que :

- S est extensive.
- S n'est pas conservative : $\exists\, \sigma_S$ tel que $\sigma_S = 0$ ssi la transformation est réversible.
- Flux d'énergie : $\overrightarrow{j}_S = \overrightarrow{j}_{S_{conv}} + \overrightarrow{j}_{S_{diff}} + \overrightarrow{j}_{S_{therm}}.$
- Pour un système à l'équilibre : S est une fonction croissante de U. S est une fonction d'état.

2.2 Discussion.

2.2.1 S est une fonction d'état.

dS est une différentielle totale. $\Delta S = S_i + S_e.$ ΔS ne dépend pas du chemin suivi.

2.3 Variation d'entropie d'un système.

Dans le cas d'un système fermé et isolé thermiquement : $\Delta S = S_i \geqslant 0.$ $(\overrightarrow{j}_S = 0).$

3 Définition thermodynamique de T, P et des potentiels chimiques.

3.1 Expression différentielle des principes.

3.1.1 Equation fondamentale à l'énergie et à l'entropie.

$S = S(U,V,n_i,n_j).$ et $U = U(S,V,n_i,n_j).$

3.1.2 Définition thermodynamique.

$$dU = \underbrace{\frac{\delta U}{\delta S}}_{T} dS + \underbrace{\frac{\delta U}{\delta V}}_{-P} dV + \sum \underbrace{\frac{\delta U}{\delta n_i}}_{\mu_i} dn_i.$$

3.1.3 Relation fondamentale de Gibbs.

$$\boxed{dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i\, dn_i.}$$

3.2 Interprétation de T et P.

3.2.1 Température.

Interprétation statique : T s'égalise des 2 côtés d'une paroi diathermane.

Interprétation dynamique : T indique le sens des transferts d'entropie.

3.2.2 Pression.

Interprétation statique : P s'égalise des 2 côtés d'une paroi volume-perméable (librement deformable).

Interprétation dynamique : P indique le sens des variations de V.

3.3 δQ et δW pdt une transformation élémentaire d'un système fermé.

Hypothèses : $\mathcal{S}$ fermé. $E \equiv U$. Pas de réactions chimiques.

3.3.1 Pour une transformation réversible :

$$\boxed{\delta Q = TdS \;\; ; \quad \delta W = -pdV \;\; ; \quad P_{ext} = P \;\; ; \quad \vec{j}_S = \frac{1}{T} \cdot \vec{j}_Q.}$$

3.3.2 Pour une transformation irréversible :

$$\boxed{\delta W = -P_{ext} dv \;\; ; \quad dS = \frac{\delta Q}{T_{ext}} \;\; ; \quad Q = \Delta U - W.}$$

3.4 Transformation quasistatique.

Définition : réversibilité locale, T,P,μ_i définis localement. Équilibre thermodynamique local (ETL).

Corollaire : formule de Gibbs toujours valable au moins localement.

4 Compléments.

4.1 Source d'entropie due à la conduction thermique.

$$\sigma_S = -\frac{1}{T^2} \cdot \vec{\nabla} T \cdot \vec{j}_Q.$$

4.2 Chauffage de 2 boules.

Une boule au plafond / l'autre plafond au sol $\Longrightarrow$ prise en compte de la pesanteur.
Mais en fait, on trouve que : $\dfrac{\Delta T}{T} \sim 10^{-6}$.

4.3 Cycles réversibles - Cycles irréversibles.

Dans le cas d'un cycle réversible, l'extérieur effectue aussi un cycle réversible.
Dans le cas d'un cycle irréversible, l'extérieur effectue un cycle, mais S augmente.

4.4 Equation fondamentale à l'entropie d'un gaz parfait.

A partie de l'équation fondamentale à l'entropie, on peut exprimer l'équation d'état du système, U, S, les potentiels chimique en fonction de P,V, ainsi que les capacités calorifiques.

$$\underbrace{\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,n}}_{\to \text{Eq. d'état}} \;\; ; \quad \underbrace{\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,n}}_{\to U} \;\; ; \quad \underbrace{C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n}}_{\to C_V} \;\; ; \quad \underbrace{C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,n}}_{\to C_P} \;\; ; \quad \underbrace{-\frac{\mu}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{U,V}}_{\to \mu}.$$