

1 THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSFORMATION PHYSICO-CHIMIQUE

TCO : LES DEUX PRINCIPES DE LA THERMO : FORMULATION INFINITÉSIMALE

I - Les deux principes

1 - Principe de "conservation de l'énergie"

Pour tout sys. FERMÉ (Σ), \exists une fonction énergie interne U tq :

(i) U est additive (ou extensive)

(ii) si (Σ) subit une évolut° de (i) \rightarrow (f)

$$U(f) - U(i) = \Delta U \quad \text{tq} \quad \Delta U + \Delta E_C^{\text{macro}} = W^{\text{ext}} + Q^{\text{ext}}$$

Δ : "grande variation" \rightarrow cas très fréquent : $\Delta U = W^{\text{ext}} + Q^{\text{ext}}$ (en chimie)

\rightarrow fréquent en \mathcal{I}_i : évolut° monobare voire isobare

$$P_i = P^{\text{ext}} = P_f \quad (\text{monobare}) \quad P = \text{cte} = P^{\text{ext}} \quad (\text{isobare})$$

hyp: seules les forces de pressions travaillent

$$W^{\text{ext}} = - \int_i^f P^{\text{ext}} dV = - [P_f V_f - P_i V_i] = - \Delta PV$$

$$\Rightarrow \Delta U = Q^{\text{ext}} - \Delta(PV) \quad \underbrace{H \equiv U + PV}_{\text{enthalpie}} \quad \Delta H = Q^{\text{ext}}$$

(iii) Si le sys (Σ) est à l'équilibre (rien ne varie et rien n'est échangé)

U est une fonction d'état i.e. U ne dépend que d'un petit nombre de paramètres d'état (2 pour un fluide)

2. Second principe "d'évolution"

Pour tout sys. (Σ) FERMÉ, \exists fonction S "entropie" tq

(i) S est additive (extensive)

(ii) Si (Σ) subit une évo. de (i) \rightarrow (f)

$$S(f) - S(i) = \Delta S = \int_{\text{éch}} + \int_{\text{cr}} \quad \text{avec} \quad \int_{\text{éch}} = \sum_i \frac{Q_i^{\text{ext}}}{T_i^{\text{ext}}}$$

$$\text{et} \quad \int_{\text{cr}} \geq 0 \quad (= 0 \text{ si réversible})$$

Succession d'états d'éq + éq. est avec ext

→ cas particuliers

⊙ évo. monotherme : 1 thermostat de temp T_{ext} , $\int_{\text{ech}} = \frac{Q_{\text{ext}}}{T_{\text{ext}}}$
 $\Rightarrow \Delta S \geq \frac{Q_{\text{ext}}}{T_{\text{ext}}}$

⊙ sys. isolé (évo. adiabatique)

$Q_{\text{ext}} = 0 \Rightarrow \Delta S \geq 0$

⊙ transf. rév : $\int_{\text{cr}} = 0 \Rightarrow \Delta S = \int_{\text{ech}}$

II - Formulation infinitésimale des 2 principes de la thermo

Soit 2 états (i) et (f) infiniment proches

→ variation élémentaire de U , E_c^{macro} , S , H entre (i) et (f) :

dU , dE_c^{macro} , dS , dH

⊙ 1^{er} ppe $dU + dE_c^{\text{macro}} = \delta W^{\text{ext}} + \delta Q^{\text{ext}} \rightarrow dU = \delta W^{\text{ext}} + \delta Q^{\text{ext}}$
cas usuel

"d" = petite variation de
"δ" = petite quantité de

→ Cas usuel en X_i : $dH = \delta Q_p^{\text{ext}}$

⊙ 2^d ppe : $dS = \delta \int_{\text{ech}} + \delta \int_{\text{cr}}$ avec $\delta \int_{\text{ech}} = \frac{\delta Q^{\text{ext}}}{T_{\text{ext}}}$
et $\delta \int_{\text{cr}} \geq 0$