

Chapitre 3 : Les principes de la thermodynamique

I Le premier principe

A) Enoncé

Pour tout système macroscopique et dans tout état, on peut définir une grandeur E vérifiant :

- E est conservative
- E est extensive
- A l'équilibre, E est une fonction d'état

B) Discussion

- E est conservative :

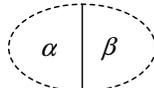
- $\sigma_E = 0$

- $\frac{\partial e}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{j}_E = 0$

- $\frac{dE}{dt} = \frac{\delta_e E}{dt}$

- Pour une surface Σ fixe : $\frac{dE}{dt} = - \oiint_{\Sigma} \vec{j}_E \cdot d\vec{S}$

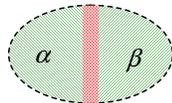
- E est extensive :



$E = E_{\alpha} + E_{\beta} + E_{\alpha\beta}$ ($E_{\alpha\beta}$: pour les interactions)

Donc $E_{\alpha\beta} = 0$.

Condition de validité :



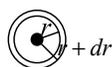
Si on a beaucoup de particules, on peut négliger $E_{\alpha\beta}$.

Problème :

La surface de contact peut être très grande, et à ce moment là l'approximation $E_{\alpha\beta} = 0$ n'est plus valable.

Exemple : des petites gouttes séparées dans un liquide on une surface totale très grande.

Si on a une énergie d'interaction $\varepsilon \sim \frac{1}{r^n}$



$E = \int_{r_m}^{\infty} 4\pi r^{2-n} dr$; il faut donc une énergie d'interaction qui décroisse au moins en $\frac{1}{r^3}$ (force en $\frac{1}{r^4}$) pour pouvoir assimiler « ∞ » à $10r_m$.

En thermodynamique, on n'a quasiment que les forces de Van der Waals, c'est-à-dire $\mathcal{E} \propto \frac{1}{r^6}$

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

Avec deux particules, $E(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{v}_1, \vec{v}_2)$ est une fonction d'état du système.

Pour N : $E(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N, \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_N)$ est une fonction d'état du système.

A l'équilibre macroscopique, on veut exprimer E en fonction de quelques variables : $E = E(V, T, \dots)$; on obtient ainsi une valeur moyenne.

C) Composantes de l'énergie

1) Energie microscopique

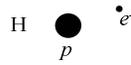


$$dE = ed\tau$$

Pour une molécule i :

- $\mathcal{E}_{ct,i}$: énergie cinétique de translation = $\frac{1}{2} m_i v_i^2$
- $\mathcal{E}_{p,i}$: énergie potentielle
- $\mathcal{E}_{p,ij}$: énergie potentielle d'interaction avec j .
- $\mathcal{E}_{i,o}$: énergie propre de la particule

Exemples pour l'énergie propre :



\mathcal{E}_{el} : énergie électrique

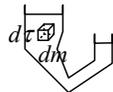


$\mathcal{E}_{el} + \mathcal{E}_{nu}$ (\mathcal{E}_{nu} : énergie nucléaire)



$\mathcal{E}_{c,r}$ (cinétique de rotation), $\mathcal{E}_{c,v}$ (cinétique de vibration)

2) Energie cinétique et potentielle macroscopique



$$E_p \text{ macroscopique (pesanteur)} = \iiint g z dm$$

$$dE_{p,macro} = \sum_{i \in d\tau} \mathcal{E}_{p,i} = \sum_{i \in d\tau} m_i \cdot g \cdot z_i = \underbrace{\left(\sum_{i \in d\tau} m_i z_i \right)}_{dmz} g$$

E_c macroscopique :



$$dE_{c,macro} = \frac{1}{2} dm.v^2$$

$$E_{c,macro} = \iiint \frac{1}{2} dm.v^2$$

$$\text{On a } dE_c = \sum_{i \in d\tau} \frac{1}{2} m_i v_i^2 \cdot \vec{v}_i = \vec{v}_{ir} + \vec{v}$$

(\vec{v}_{ir} : vitesse relative, \vec{v}_i : vitesse absolue, \vec{v} : vitesse d'entraînement)

$$\text{Donc } dE_c = \sum_{i \in d\tau} \frac{1}{2} m_i v_{i,r}^2 + \sum_{i \in d\tau} \frac{1}{2} m_i v^2 + \left(\sum_{i \in d\tau} m_i \vec{v}_{i,r} \right) \cdot \vec{v}$$

$$\text{Or, } \vec{v}_{ir} = \frac{d\vec{GP}_i}{dt} \text{ (où } G \text{ est le barycentre de masse de } d\tau \text{)}$$

$$\text{Donc } \sum_{i \in d\tau} m_i \vec{v}_{i,r} = \sum_{i \in d\tau} m_i \frac{d\vec{GP}_i}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\underbrace{\sum_{i \in d\tau} m_i \vec{GP}_i}_{=0} \right) = \vec{0}$$

$$\text{Donc } dE_c = \sum_{i \in d\tau} \frac{1}{2} m_i v_{i,r}^2 + \sum_{i \in d\tau} \frac{1}{2} m_i v^2 = \sum_{i \in d\tau} \frac{1}{2} m_i v_{i,r}^2 + \frac{1}{2} dm.v^2$$

$$\sum_{i \in d\tau} \frac{1}{2} m_i v_{i,r}^2 : \text{énergie cinétique d'agitation thermique.}$$

3) Energie interne

Définition :

On a $E = E_{c,macro} + E_{p,macro} + U$. U est appelée l'énergie interne.

U contient l'énergie cinétique d'agitation thermique, $\epsilon_{p,ij}$, $\epsilon_{i,o}$.

$E, E_{c,macro}, E_{p,macro}$ sont des fonctions d'état. Donc U en est une.

E est conservative, mais pas U en général.

Attention : dans le cas général, le premier principe s'applique à E et pas à U .

D) Composantes du flux d'énergie



$$\frac{dE}{dt} = - \oint_{\Sigma} \vec{j}_E \cdot d\vec{S}$$

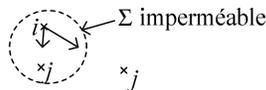
1) Décomposition du flux d'énergie

- Flux lié au transfert de matière :

$$\text{Convection : } \vec{j}_{E,conv} = e\vec{v}$$

$$\text{Conduction : } \vec{j}_{diff}$$

- Flux d'énergie lié au travail des forces microscopiques :



- Théorème de l'énergie cinétique :

(1) Pour une particule i : $dE_{c,i} = \vec{F}_i \cdot \vec{v}_i dt$

(2) Pour le système S : $dE_c = \sum_{i \in S} \vec{F}_i \cdot \vec{v}_i dt = \delta W_{\text{int}} + \delta W_{\text{ext}}$

Avec $\delta W_{\text{int}} = \sum_{i \in S} \sum_{j \in S} \vec{F}_{j \rightarrow i} \cdot \vec{v}_i dt$ et $\delta W_{\text{ext}} = \sum_{i \in S} \sum_{j \notin S} \vec{F}_{j \rightarrow i} \cdot \vec{v}_i dt$

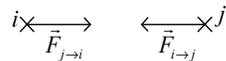
- Décomposition de l'énergie cinétique :



$$\vec{v} = \frac{\sum_{i \in d\tau} m_i \vec{v}_i}{\sum_{i \in d\tau} m_i}$$

$$dE_c = \underbrace{dE_{c,\text{macro}}}_{\iiint \frac{1}{2} \rho v^2 d\tau} + \underbrace{dE_{c,\text{micro}}}_{\text{agitation thermique}}$$

- δW_{int} :



On a une énergie $\epsilon_{p,ij}$

Donc $\delta W_{\text{int}} = -dE_{p,\text{micro}}$

- δW_{ext} :

(1) Forces à longue portée :

Pesanteur :



Energie potentielle pour une particule : $-m_i g dz_i$

Pour le système : $\sum -m_i g dz_i$

Ainsi, $\delta W_{\text{ext,longue portée}} = -dE_{p,\text{macro}}$, et $E_{p,\text{macro}} = Mgz_G$.

(2) Forces à courte portée :

Correspond principalement aux forces de Van der Waals. Comme elles sont à courte portée, on peut ne prendre en compte que les particules situées à proximité immédiates de la surface (que ce soit celles de l'intérieur ou de l'extérieur). La modélisation surfacique est donc possible.

$$\vec{v} = \frac{\sum_{i \in dS} m_i \vec{v}_i}{\sum_{i \in dS} m_i} : \text{vitesse de la paroi du système.}$$

$$\vec{v}_i = \vec{v} + \underbrace{(\vec{v}_i - \vec{v})}_{\vec{v}_{i,r}}$$

$$\text{Donc } \sum_{i \in dS} \vec{F}_i \cdot \vec{v}_i dt = \underbrace{\sum_{i \in dS} \vec{F}_i \cdot \vec{v} dt}_{d\vec{F}} + \underbrace{\sum_{i \in dS} \vec{F}_i \cdot \vec{v}_{i,r} dt}_{\delta^2 Q}$$

$$\delta^2 W$$

Ainsi, pour la surface Σ entière :

$$\delta W_{\text{ext,courte portée}} = \delta W + \delta Q$$

- Bilan :

$$\begin{aligned} dE_c &= dE_{c,\text{macro}} + dE_{c,\text{micro}} \\ &= \delta W_{\text{int}} + \delta W_{\text{ext}} \\ &= \delta W_{\text{int}} + \delta W_{\text{ext,longue portée}} + \delta W_{\text{ext,courte portée}} \\ &= -dE_{p,\text{micro}} - dE_{p,\text{macro}} + \delta W + \delta Q \end{aligned}$$

$$\text{Donc } dE_{c,\text{macro}} + dE_{c,\text{micro}} = -dE_{p,\text{macro}} - dE_{p,\text{micro}} + \delta Q + \delta W$$

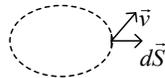
$$\text{Soit } dE_{c,\text{macro}} + dE_{p,\text{macro}} + \underbrace{dE_{c,\text{micro}} + dE_{p,\text{micro}}}_{dU} = \delta Q + \delta W .$$

Donc avec une surface imperméable, $dE = \delta W + \delta Q$

$$\text{On a alors } \vec{j}_E = \vec{j}_Q + \vec{j}_W .$$

$$\text{Ainsi, en considérant tous les flux : } \vec{j}_E = \vec{j}_{\text{conv}} + \vec{j}_{\text{diff}} + \vec{j}_Q + \vec{j}_W$$

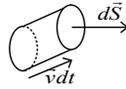
2) Expression du travail des forces de pression



$$\bullet \quad \delta^2 W = d\vec{F} \cdot \vec{v} dt$$

$$\text{On définit } P_{\text{ext}} \text{ par } d\vec{F} = -P_{\text{ext}} d\vec{S}$$

$$\text{Ainsi, } \delta^2 W = -P_{\text{ext}} d\vec{S} \cdot \vec{v} dt$$



$$\text{Donc } \delta^2 W = -P_{\text{ext}} \delta^2 V$$

$$\bullet \quad \text{Expression de } \delta W :$$

Dans le cas général,

$$\delta W = - \underbrace{\iint P_{\text{ext}} \vec{v} \cdot d\vec{S}}_{\vec{j}_w} dt = - \iint P_{\text{ext}} \delta^2 V$$

$$\bullet \quad \text{Dans le cas où } P_{\text{ext}} \text{ est uniforme :}$$

$$\delta W = -P_{\text{ext}} \iint \delta^2 V = -P_{\text{ext}} dV$$

3) Bilan d'énergie pour un système fermé

$$\text{Comme le système est fermé, } \vec{j}_{E,\text{conv}} = \vec{j}_{E,\text{diff}} = \vec{0} .$$

$$\text{Donc, comme vu en 2), } dE = \delta W + \delta Q, \text{ ou } \Delta E = W + Q$$

Remarques :

- ΔE est une variation de fonction d'état, et est donc indépendant de la transformation suivie, mais Q et W indépendamment en dépendent (on les appelle des grandeurs de transfert)

- Le bilan d'énergie fait intervenir l'énergie totale, et pas seulement l'énergie interne.
- Dans le travail des forces extérieures, on en a une partie dans W , mais aussi dans E (via E_p) ; ainsi, par exemple, il ne faut pas compter le travail du poids dans W (il y est déjà dans E)

II Second principe

A) Enoncé

Pour tout système thermodynamique Σ , on peut définir une grandeur S , l'entropie, vérifiant :

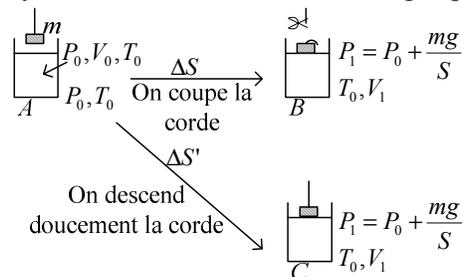
- (1) S est extensive
- (2) S n'est pas conservative : $\sigma_s > 0$ pour une transformation irréversible, et $\sigma_s = 0$ pour une transformation réversible.
- (3) A la surface d'un système fermé, $\vec{j}_S \propto \vec{j}_Q$ (on verra que $\vec{j}_S = \frac{1}{T_{\text{ext}}} \vec{j}_Q$)
- (4) A l'équilibre, $S = S(U, V, n_i, n_j)$

B) Discussion

- (1) S est une fonction d'état à l'équilibre :
 - dS est une différentielle totale, et $dS = \delta_i S + \delta_e S$
 - ΔS est indépendant du chemin suivi, $\Delta S = S_i + S_e$

Exemple 1 :

Cylindre diatherme contenant un gaz parfait :

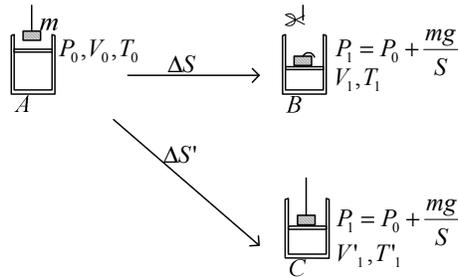


On a $B \equiv C$, donc $\Delta S = \Delta S'$;

$$\Delta S = S_e + \underbrace{S'_i}_{>0}, \quad \Delta S' = S'_e + \underbrace{S''_i}_{=0}$$

$$S(T, P) = c_p \ln T - R \ln P + \text{cte}. \quad \text{Donc } \Delta S = -R \ln \frac{P_1}{P_0}$$

Exemple 2 :
Le cylindre est ici adiabatique



$$\Delta S = \underbrace{S_e}_{=0} + \underbrace{S_i}_{>0} > 0$$

$$\Delta S' = \underbrace{S'_e}_{=0} + \underbrace{S'_i}_{=0} = 0$$

Donc $B \neq C$.

(2) Variation d'entropie d'un système :

- Cas général :

Pour une surface Σ fixe dans (R) :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\delta_i S}{dt} + \frac{\delta_e S}{dt} = \underbrace{\iiint_V \sigma_s dt}_{\geq 0} - \underbrace{\iint_{\Sigma} \vec{j}_S \cdot d\vec{S}}_{\geq 0 \text{ ou } \leq 0}$$

Ainsi, $\frac{dS}{dt}$ peut être positif ou négatif.

$$\vec{j}_S = \vec{j}_{S,\text{conv}} + \vec{j}_{S,\text{diff}} + \vec{j}_{S,\text{transfert thermique}}$$

L'entropie peut donc ne pas varier avec le travail.

- Cas d'un système thermiquement isolé (il est alors fermé) :

$$\vec{j}_S = \underbrace{\vec{j}_{S,\text{conv}} + \vec{j}_{S,\text{diff}}}_{=0} + \vec{j}_{S,\text{transfert thermique}}$$

$$\frac{\delta_e S}{dt} = -\iint_{\Sigma} \vec{j}_S \cdot d\vec{S}$$

Un système thermiquement isolé, c'est un système tel que $\forall t, \forall \vec{r}, \vec{j}_Q \cdot d\vec{S} = 0$, c'est-à-dire que le flux va au mieux raser la surface.

En effet, la condition $Q=0$ n'est pas suffisante (on peut avoir des échanges thermiques et que la somme totale soit nulle), ni même $\delta Q=0$ (puisque sur un temps très bref, on peut avoir autant de chaleur qui part à un endroit que de chaleur qui entre à un autre).

$$\text{Ainsi, } \frac{\delta_e S}{dt} = 0$$

$$\text{Donc } \frac{dS}{dt} = \frac{\delta_i S}{dt} \geq 0, \text{ soit } \Delta S \geq 0.$$

III Définition thermodynamique de T, P et des potentiels chimiques

A) Expression différentielle des principes

1) Equations fondamentales

A l'équilibre, $S = S(U, V, n_i)$: équation fondamentale à l'entropique.

Cette équation seule permet de trouver l'équation $f(P, V, T) = 0$, les capacités thermiques isobares, isochores...

On suppose que S est une fonction croissante de U . Ainsi, $U = U(S, V, n_i)$: équation fondamentale à l'énergie.

2) Définition

On définit T, P, μ_i (potentiel chimique) par :

$$dU = \underbrace{\frac{\partial U}{\partial S}}_T dS + \underbrace{\frac{\partial U}{\partial V}}_{-P} dV + \sum_i \underbrace{\frac{\partial U}{\partial n_i}}_{\mu_i} dn_i$$

3) Identité de Gibbs

Ainsi, d'après la définition, on a :

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

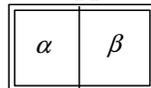
On dit que $T, -P$ et μ_i sont des paramètres conjugués de S, V, n_i .

B) Interprétation de T, P .

1) Température

- Interprétation statique :

On suppose la paroi intérieure indéformable et diatherme :



On considère un petit transfert de chaleur, réversible.

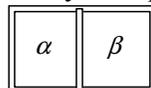
$$dV_\alpha = dV_\beta = 0. \text{ Donc } dU_\alpha = T_\alpha dS_\alpha \text{ et } dU_\beta = T_\beta dS_\beta$$

De plus, $dU = dU_\alpha + dU_\beta = 0$, et $dS_\alpha + dS_\beta = 0$.

$$\text{Donc } 0 = (T_\alpha - T_\beta) dS_\alpha, \text{ et ce quel que soit } dS_\alpha.$$

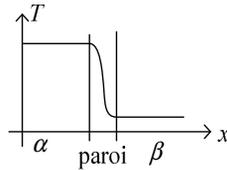
$$\text{Donc } T_\alpha = T_\beta.$$

- Dynamique :



Initialement, $T_\alpha > T_\beta$ à l'équilibre.

On rend la paroi diatherme, mais suffisamment peu pour pouvoir considérer que la température est uniforme dans chaque compartiment :



La transformation est globalement irréversible, mais elle est réversible dans chacun des deux compartiments.

$$\text{On a } dU_\alpha = T_\alpha dS_\alpha, \quad dU_\beta = T_\beta dS_\beta \text{ et } dU = dU_\alpha + dU_\beta = 0$$

$$\text{Comme } dS > 0, \quad dS_\alpha + dS_\beta > 0$$

$$\text{Ainsi, } dU_\alpha \left(\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T_\beta} \right) > 0$$

Si $T_\alpha > T_\beta > 0$, alors $dU_\alpha < 0$, c'est-à-dire $\delta Q_\alpha < 0$.

Ainsi, le compartiment le plus chaud cède de la chaleur à celui qui est le plus froid.

- Conclusion :

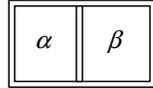
La température est ce qui s'égalise des deux côtés d'une paroi diatherme à l'équilibre.

Elle indique le sens des transferts thermiques

2) Pression

- Interprétation statique :

La paroi intérieure est mobile et athermane :



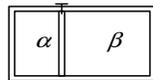
$$\text{On a } dU_\alpha = -P_\alpha dV_\alpha, \quad dU_\beta = -P_\beta dV_\beta.$$

$$dU = dU_\alpha + dU_\beta = 0, \text{ et } dV = dV_\alpha + dV_\beta = 0$$

$$\text{Donc } 0 = (P_\alpha - P_\beta) dV_\alpha, \text{ et ce quel que soit } dV_\alpha$$

$$\text{Donc } P_\alpha = P_\beta.$$

- Dynamique :



On suppose que la paroi γ a une masse m (pour éviter une accélération infinie, qui rendrait la transformation irréversible). Initialement, $P_\alpha > P_\beta$.

On retire le taquet. On a alors :

$$dU_\alpha + dU_\beta + dE_{c,\gamma} = 0, \quad dU_\beta = -P_\beta dV_\beta, \quad dU_\alpha = -P_\alpha dV_\alpha \text{ et } dV_\alpha + dV_\beta = 0.$$

Pour $E_{c,\gamma}$:

La paroi est soumise à :

$$\vec{F}_{p,\alpha} = P_\alpha S \vec{u}_x, \quad \vec{F}_{p,\beta} = -P_\beta S \vec{u}_x, \quad \vec{P}.$$

Donc d'après la relation fondamentale de la dynamique,

$$ma_x = (P_\alpha - P_\beta)S > 0$$

Donc v_x est croissante (strictement), donc $dE_{c,\gamma} > 0$

$$\text{Ainsi, } dE_{c,\gamma} = P_\alpha dV_\alpha + P_\beta dV_\beta > 0$$

Donc $(P_\beta - P_\alpha)dV_\beta > 0$, d'où $dV_\beta < 0$, et $dV_\alpha > 0$.

- Conclusion :

La pression thermodynamique, c'est ce qui s'égalise de part et d'autre d'une paroi mobile.

Le gradient de pression indique le sens des transferts de volume.

Plus généralement, si $U = U(S, X, n_i)$, alors $dU = TdS + \frac{\partial U}{\partial X}dX + \dots$. Pour un

système séparé en deux parties de façon à ce que X peut varier entre ces deux parties (et entre ces deux parties seulement), on aura à l'équilibre égalité des Y .

C) Expression de la chaleur et du travail au cours d'une transformation élémentaire d'un système fermé

On considère un système S fermé ; on a $dE = \delta Q + \delta W$.

On suppose ici que $U \equiv E$, donc $dU = \delta Q + \delta W$

1) Transformation réversible

T , P et μ_i sont définis et uniformes dans le système.

- Pour un système sans réaction chimique :

$$dU = \delta Q + \delta W, \text{ et } dU = TdS - PdV$$

δQ et δW sont indépendants l'un de l'autre, et il en est de même pour dS et dV .

Enfin, on a $\delta W = -P_{\text{ext}}dV$

On peut ainsi identifier terme à terme :

$$\delta Q = TdS, \text{ et } \delta W = -PdV$$

(Attention, ce n'est valable que pour une transformation réversible)

$$\text{Ainsi, } -P_{\text{ext}}dV = -PdV = \delta W$$

(P_{ext} représente un effet mécanique, et $P = -\frac{\partial U}{\partial V}$ par définition)

$$\text{Et } dS = \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS = -\oint \vec{j}_S \cdot d\vec{S}dt, \delta Q = -\oint \vec{j}_Q \cdot d\vec{S}dt. \text{ Donc } \oint \vec{j}_S \cdot d\vec{S}dt = \oint \frac{\vec{j}_Q}{T} \cdot d\vec{S}dt$$

Or, d'après le second principe, $\vec{j}_S \propto \vec{j}_Q$, donc $\vec{j}_S = \frac{\vec{j}_Q}{T}$.

- Système avec réaction chimique :

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

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

On aura toujours $\delta W = -PdV$ (indépendant de la transformation chimique)

Et $\delta_i S = 0$ (car la transformation est réversible)

Donc $dS = \delta_e S = \frac{\delta Q}{T}$ (l'entropie qui entre ne dépend pas de la réaction)

Ainsi, on a $\sum \mu_i dn_i = 0$

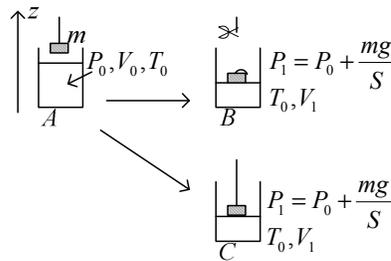
2) Transformation irréversible

On suppose que $T_{\text{ext}}, P_{\text{ext}}$ sont définis et uniformes.

- Travail :

$$\text{Expression : } \delta W = -\oint P_{\text{ext}} \delta^2 V = -P_{\text{ext}} dV$$

Exemple :



(1) : $A \rightarrow B$

$$W = -\int_i^f P_{\text{ext}} dV$$

Principe fondamental de la dynamique appliqué à {piston + masse} :

$$m\ddot{z} = -mg + P_{\text{ext}}S - P_0S$$

$$\text{Donc } P_{\text{ext}} = P_0 + \frac{mg}{S} + \frac{m\ddot{z}}{S}$$

$$\begin{aligned} \text{Donc } W &= -\int_i^f \left(P_0 + \frac{mg}{S} + \frac{m\ddot{z}}{S} \right) S dz \\ &= -\left(P_0 + \frac{mg}{S} \right) (V_f - V_i) - m \int_i^f \ddot{z} dz \end{aligned}$$

$$\text{On a : } \ddot{z} dz = \frac{d\dot{z}}{dt} \dot{z} dt = \dot{z} d\dot{z}$$

$$\text{Donc } m \int_i^f \ddot{z} dz = m \left[\frac{1}{2} \dot{z}^2 \right]_i^f$$

$$\text{Et } W = -\left(P_0 + \frac{mg}{S} \right) (V_f - V_i)$$

(2) $A \rightarrow C$

$$\delta W = -PdV = -\frac{nRT_0}{V} dV$$

Donc $W = -nRT_0 \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

- $\delta_i S > 0$, et $\delta_e S = -\oint \frac{\vec{j}_Q}{T_{\text{ext}}} \cdot d\vec{s} dt = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$

On a $dS = \delta_e S + \delta_i S$, donc $\Delta S = S_e + S_i$

Comme on connaît ΔS (calculé en **II**) et S_e , on peut ainsi calculer S_i .

- On a $dU = \delta Q + \delta W$, donc $\Delta U = Q + W$
On peut donc de même ici calculer Q .

D) Transformation quasi-statique

1) Définition

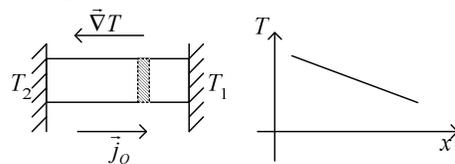
T , P et μ_i sont définis pour un système à l'équilibre ou pour une transformation réversible.

Les transformations pour lesquelles l'identité de Gibbs est valable au moins localement sont des transformations quasi-statique.

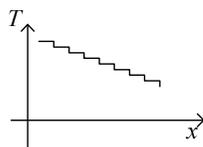
Ainsi, une transformation réversible est quasi-statique (mais une transformation quasi-statique n'est pas forcément réversible)

2) Exemples

Exemple 1 :



On ne fait pas une grosse erreur en considérant que la température est uniforme sur un petit élément ; ce petit élément évolue donc réversiblement.



On obtient ainsi une première famille de transformations quasi-statiques :
On peut *localement* définir une température.

$$d(\delta U) = Td(\delta S) - Pd(\delta V) + \dots, \text{ et } d(\delta S) = \frac{\delta^2 Q}{T}.$$

Exemple 2 :



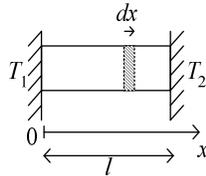
Le système suit une transformation irréversible, mais on suppose qu'elle est lente. On peut donc définir une température, une pression et un potentiel chimique *uniformes* à tout instant (à peu près uniforme pour $P \dots$).

On obtient ainsi une deuxième famille de transformations quasi-statiques.

En général, les transformations quasi-statiques non réversibles entrent dans l'une ou l'autre de ces catégories (soit une transformation réversible localement, soit réversible pour T, P mais pas pour μ_i , même localement).

IV Compléments

A) Evolution adiabatique d'une tige



On attend suffisamment longtemps pour que $T = T(x)$, indépendant du temps.

On admet qu'alors $T(x) = \frac{T_2 - T_1}{l}x + T_1$ (montré plus tard)

On enlève ensuite la tige et on la laisse évoluer de façon adiabatique.

On note S la section de la tige, c sa capacité thermique par unité de volume.

1) Calcul de T_f .

$$\delta^2 Q = \delta C \cdot dT = c \cdot S \cdot \delta x \cdot dT$$

$$\text{Donc } \delta Q = c \cdot S \cdot \delta x \cdot (T_f - T(x))$$

$$\text{Donc } 0 = Q = \int_0^l (T_f - T(x)) \delta x.$$

$$\text{Donc } T_f l - \frac{T_2 - T_1}{l} \frac{l^2}{2} - T_1 l = 0, \text{ c'est-à-dire } T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

2) Calcul de ΔS .

$d(\delta S) = \frac{\delta^2 Q}{T}$ (on peut supposer que les petits éléments évoluent réversiblement),

$$\text{soit } d(\delta S) = c \cdot S \cdot \delta x \frac{dT}{T}. \text{ Donc } \Delta(\delta S) = c \cdot S \cdot \delta x \ln \frac{T_f}{T(x)}.$$

$$\text{Donc } \Delta S = c \cdot S \int_0^l \ln \frac{T_f}{T(x)} \delta x$$

$$\text{Après calcul, on obtient } \Delta S = c \cdot S \cdot l \left(1 + \frac{T_2 \ln \left(\frac{T_f}{T_2} \right) - T_1 \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right)}{T_2 - T_1} \right)$$

Ainsi, $\Delta S > 0$, $S_e = 0$. Donc $S_i > 0$

$$\text{Si } T_2 - T_1 = \Delta T \text{ très petit, on a alors } \Delta S = S \cdot c \cdot l \frac{\Delta T^2}{8T_1^2}$$

B) Equation fondamentale à l'entropie.

Exemple :

$$S = K(UVN)^{1/3} \quad (K \text{ est une constante non nulle positive})$$

- On commence par vérifier que S peut convenir :
Déjà, S est bien extensive.

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} . \text{ Donc } \frac{1}{T} = \frac{K}{3} \left(\frac{VN}{U^2} \right)^{1/3} > 0$$

Principe de Nernst :

$$\lim_{\substack{T \rightarrow 0 \\ V, N \text{ cte}}} S = 0$$

- Recherche de l'équation d'état $f(P, V, T) = 0$:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

$$\text{Donc } \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{K}{3} \left(\frac{UN}{V^2} \right)^{1/3}$$

$$\text{D'où } \left(\frac{P}{T} \right)^2 \times \frac{1}{T} = \left(\frac{K}{3} \right)^3 \left(\frac{N^2}{V^4} VN \right)^{1/3}$$

$$\text{Soit } \frac{P^2}{T^3} = \left(\frac{K}{3} \right)^3 \frac{N}{V}, \text{ ou } P^2 V = \frac{K^3}{27} NT^3$$

- $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}$:

$$\text{De } \frac{1}{T} = \frac{K}{3} \left(\frac{VN}{U^2} \right)^{1/3}, \text{ on tire } U = \sqrt{\frac{T^3 K^3}{27} VN}, \text{ puis } C_V = K \sqrt{\frac{TVN}{12}}$$

C) Chauffage d'une brique

On prend une brique de capacité calorifique C , allant de la température T_0 à T_f .

- Si on met la brique en contact avec T_1 :

- Calcul de ΔS :

On considère une transformation réversible correspondante :

$$dS = \frac{\delta Q_{\text{rév}}}{T} = \frac{CdT}{T} . \text{ Donc } \Delta S = C \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right)$$

- $S_e = \int_{T_{\text{ext}}} \frac{\delta Q}{T_f} = \frac{1}{T_f} \int \delta Q = \frac{Q}{T_f}$, et $Q = \Delta U = C(T_f - T_0)$

$$\text{Donc } S_e = C \left(1 - \frac{T_0}{T_f} \right)$$

- Et $S_i = \Delta S - S_e = C \left(\ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right) + \frac{T_0}{T_f} - 1 \right)$

On pose $\frac{T_0}{T_f} = x$

Ainsi, $S_i = Cf(x)$, où $f(x) = x - \ln x - 1$

On a déjà $f(1) = 0$

$f'(x) = 1 - \frac{1}{x}$, donc f est décroissante sur $]0,1]$, croissante sur $[1,+\infty[$.

Donc S_i est bien positif.

$$- \Delta S_{\text{ext}} = \underbrace{S_{i,\text{ext}}}_{\substack{=0 \text{ car le milieu} \\ \text{extérieur évolue} \\ \text{réversiblement}}} + S_{e,\text{ext}} = -S_e$$

- On met la brique en contact avec T_1 , puis T_f où $T_1 \in [T_0, T_f]$

On a toujours $\Delta S = C \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right)$

$$S'_e = C \left(1 - \frac{T_0}{T_1} + 1 - \frac{T_1}{T_f} \right) \geq S_e$$

$$S'_i = \Delta S - S'_e \leq S_i$$

On divise en N étapes T_0, T_1, \dots, T_f

$$\text{Avec } \frac{T_{i+1}}{T_i} = \alpha, \text{ soit } \alpha = \left(\frac{T_f}{T_0} \right)^{1/N}$$

On a encore $\Delta S = C \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right)$

Entre i et $i+1$:

$$S_i^{(i)} = \underbrace{C \ln \left(\frac{T_{i+1}}{T_i} \right)}_{\Delta S^{(i)}} - \underbrace{C \left(1 - \frac{T_i}{T_{i+1}} \right)}_{S_e^{(i)}} = C \ln \alpha - C \left(1 - \frac{1}{\alpha} \right)$$

$$\text{Donc } S_i = CN \left(\ln \alpha - \left(1 - \frac{1}{\alpha} \right) \right) = CN \left(\frac{1}{N} \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right) - \left(1 - \left(\frac{T_f}{T_0} \right)^{-1/N} \right) \right)$$

Lorsque $N \gg 1$,

$$\left(\frac{T_f}{T_0} \right)^{-1/N} = e^{-\frac{1}{N} \ln \frac{T_f}{T_0}} = 1 - \frac{1}{N} \ln \frac{T_f}{T_0} + \frac{1}{2N^2} \left(\ln \frac{T_f}{T_0} \right)^2$$

$$\text{Donc } S_i = CN \frac{1}{2N^2} \left(\ln \frac{T_f}{T_0} \right)^2$$

(La transformation devient donc « de plus en plus » réversible)