

Thermodynamique formelle

T1 – Chapitre 1

I. Principes de la thermodynamique

1. Premier et deuxième principes

- $\Delta U = Q + \sum W_i$ $\delta W = A_{ext}^i dX^i$ A : var intensive X : var extensive
- $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \underbrace{S^p}_{=0: \text{rev}} \underbrace{S^p}_{>0: \text{irrev}}$
 $\rightarrow S(U, X^i)$ est fct. caractéristique $dU = TdS + \sum A^i dX_i$
 $\rightarrow U(S, X^i)$ est fct. caractéristique

2. Variables conjuguées

Phénomène	Chaleur	Pression	Traction
Variable intensive	T	$-P$	f
Variable extensive	S	V	ℓ

II. Fonctions thermodynamiques

1. Transformation de Legendre

$Y = Y(X^0, \dots, X^i, \dots, X^n)$ fct carac.

$\psi = \psi(X^0, \dots, A^i, \dots, X^n)$ fct carac. si $\psi = Y - A^i X_i$

2. Théorème de Schwarz

$$\frac{\partial A^j}{\partial X^i} = \frac{\partial A^i}{\partial X^j}$$

3. Fonctions thermodynamiques

Fonction	Pression	Traction	Maxwell
Energie interne	U		
Enthalpie	$H = U + PV$	$= U - f\ell$	
Energie libre	$F = U - TS$		$\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)$
Energie de Gibbs	$G = F + PV$	$= F - f\ell$	$\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)$

III. Transferts d'énergie et capacités thermiques

$X^i = cst$ (V cst)	$A_{ext}^i = cst$ (P cst)	$T_{ext} = cst$
$Q = \Delta U$	$Q = \Delta H$	$W = \Delta F + T_{ext} S^p$
	$W^u = W - W^{pression}$ $W^u = \Delta G + T_{ext} \cdot S^p$	Rev : $W^u = \Delta G$ Irrev : $W^u > \Delta G$
$C_X = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_X = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_X$	$C_A = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_A = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_A$	

IV. Potentiel thermodynamique et travail récupérable

	Potentiel thermo.	Travail récupérable
$A_{ext}^i = cst$	F^*	$W \leq \Delta F^* $
A_{ext}^i et $T_{ext} = cst$	G^*	$W^u \leq \Delta G^* $

Le potentiel thermodynamique est minimal à l'équilibre.