

## I.1 – Énergie interne

L'énergie interne  $U$  n'est pas définie par une simple formule, mais par une définition verbale dans laquelle on recense les énergies prises en compte dans son calcul. Le premier principe permet en revanche de définir sa variation de manière plus formelle :

En fonction des variables transferts	En fonction des variables d'état
$dU = \delta Q + \delta W$	$dU(S, V) = T dS - P dV$

## I.2 – Enthalpie

La définition de l'enthalpie est :  $H = U + PV$ . On en déduit simplement l'écriture du premier principe avec l'enthalpie :

En fonction des variables transferts	En fonction des variables d'état
$dH = dU + d(PV) = \delta Q + \delta W + PdV + VdP$ $= \delta Q + (P - P_{\text{ext}}) dV + V dP$	$dH = \underbrace{\frac{dU}{T dS - P dV}}_{T dS - P dV} + d(PV) = T dS + V dP$

Dans le cas où la transformation est monobare,  $dH = \delta Q$  (à savoir démontrer). On rappelle l'expression de la capacité thermique à pression constante :

$$C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_P \quad \text{ou} \quad dH = C_P dT \quad (\text{à } P = \text{cte})$$

La capacité thermique à pression constante répond à la question suivante : comment varie la température d'un système lorsqu'on lui apporte une certaine quantité de chaleur, en gardant sa pression fixée ? On sait que :

$$dH|_P = \delta Q \quad \text{donc} \quad \delta Q = C_P dT \quad (\text{lorsque } P = \text{cte})$$

La grandeur  $C_P$  établit le lien entre les variations de température d'un système et la chaleur qui lui est transférée (à  $P$  constante).

## I.3 – Énergie libre

On définit l'enthalpie libre  $G$  :  $G = H - TS = U + PV - TS$ . On en déduit simplement l'écriture du premier principe :

En fonction des variables transferts	En fonction des variables d'état
$dG = \delta Q + \delta W + PdV + VdP + T dS + S dT$ $= \delta Q + (P - P_{\text{ext}}) dV + VdP + T dS + S dT$	$dG(T, P) = \underbrace{\frac{dU}{T dS - P dV}}_{T dS - P dV} + P dV + VdP - S dT + S dT$ $= S dT + V dP$

### Variation d'enthalpie libre (à savoir démontrer)

Pour une transformation spontanée, isobare et isotherme, la variation d'enthalpie libre d'un système vérifie :  $dG < 0$

### Potentiel thermodynamique $G$

Un **potentiel thermodynamique** est une fonction d'état dont la valeur ne peut que décroître. L'enthalpie libre  $G$ , définie par :  $G(T, P) = H - TS = U + PV - TS$  est un **potentiel thermodynamique** pour les transformations à pression et température constante : le système évolue spontanément de manière à minimiser  $G$ .

## I.4 – Grandeurs thermodynamiques (pression et température)

### Température et pression thermodynamiques

De manière théorique, on peut définir la température et la pression thermodynamique via les identités thermodynamiques :

$$\begin{cases} dU(S, V) = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S dV \\ dU(S, V) = T dS - P dV \end{cases} \Rightarrow \quad P = \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S \quad \text{et} \quad T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V$$

## I.5 - Identités thermodynamiques pour les systèmes de composition variables

### Variations de U pour un système de composition variable

Dans un système de composition variable, la variation d'énergie interne s'écrit :

$$dU(S, V, n_i) = T \cdot dS - P \cdot dV + \sum_i \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dn_i$$

Où  $n_i$  est la quantité de matière du  $i$ ème composant chimique, et  $\mu_i$  est le **potentiel chimique**, grandeur intensive qu'on définit initialement comme :

$$\mu_i(S, V, n_{j \neq i}) = \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right|_{S, V, n_{j \neq i}}$$

Le potentiel chimique  $\mu_i$  du constituant  $i$  est une mesure de la variation d'énergie interne engendrée par la modification de la quantité de matière du constituant  $i$  (toutes les autres variables étant fixées).

### Expression différentielle de G et H pour un système de composition variable

En reprenant les définitions ayant permis de trouver dH et dG, on obtient :

$$\begin{aligned} H = U + PV &\Rightarrow dH(S, P, \{n_i\}) = T \cdot dS + V \cdot dP + \sum_i \mu_i \cdot dn_i \\ G = U + PV - TS &\Rightarrow dG(T, P, \{n_i\}) = -S \cdot dT + V \cdot dP + \sum_i \mu_i \cdot dn_i \end{aligned}$$

Et on en déduit des définitions équivalentes du potentiel chimique :

$$\mu_i(S, P, n_{j \neq i}) = \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right|_{S, P, n_{j \neq i}} \quad \mu_i(P, T, n_{j \neq i}) = \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right|_{P, T, n_{j \neq i}}$$

On remarque ici l'importance est paramètres gardés constants lors de la dérivation d'une quantité en thermodynamique : si on oublie de les préciser, les deux expressions ci-dessus ne sont plus correctes (et sont contradictoires).

	En fonction des variables de transferts	En fonction des variables d'état
Système de composition constante	$dU = \delta Q + \delta W$ $dH = \delta Q + \delta W + PdV + VdP$ $dG = \delta Q + \delta W + PdV + VdP - T dS - S dT$	$dU = T dS - P dV$ $dH = T dS + V dP$ $dG = -S dT + V dP$

	En fonction des variables de transferts	En fonction des variables d'état
Système de composition variable $\{n_i\}$	idem + $\sum_i \mu_i \cdot dn_i$	idem + $\sum_i \mu_i \cdot dn_i$
	Le potentiel chimique étant défini par : $\mu_i \triangleq \left. \frac{\partial G}{\partial n_i} \right _{T, P, n_{j \neq i}} \triangleq \left. \frac{\partial U}{\partial n_i} \right _{S, V, n_{j \neq i}} \triangleq \left. \frac{\partial H}{\partial n_i} \right _{S, P, n_{j \neq i}}$	

Pour un gaz parfait	$dU = C_V dT = \frac{3}{2} nR dT$	$dH = C_P dT = \frac{5}{2} nR dT$	(1 <sup>ère</sup> et 2 <sup>nde</sup> lois de Joule)
Pour une phase condensée idéale	$dU = dH = C dT = m c dT$	(c en J.K <sup>-1</sup> .kg <sup>-1</sup> , souvent approximée constante)	