

# Rezensionen

Solo: *Um funktionieren*

- Cello
- Cello - Zita - Chitarra
- Ref. (low Back)
- Rose - Fing. (Hyp. 2)
- Banjo: Cello, zweit hand  
[bright]

→ Themo: *les Guitars - Cello* di mico en mico

- II Cello: a. la part l'oi

→ Bonus Lien: *metin leysen* *(yorum gibi)* yorum  
*Elektronik*

→ Brak: *Bonus* *testi* *ve video* *minicatina* *tarzı*  
↳ *sunclipse* *intervenir* *en*  
*metin* *anam* *okey!*  
*hava* *sayı* *en* *metin?*

→ Solo: *→* *Yorum*  
- I. *part*  
- *metin* *le*  
- *testi* *le*  
- *video* *le*  
↳ *Yorum gibi* *les guitars*

↳ *high* *part*

↳ *metin* *Yorum* *part*

↳ *Yorum - yorum* *U*

093: T Y

293: TC abr

406: TC *darkly*

407: *Dream*

503: *Ypsilonolu*

P6

295: P6

298: *word* *redundancy*

## Intro:

{ thermo : échange d'énergie échelle macro

{ statistique : Part des loi micro  $\rightarrow$  deduire pts macros.  
 $\hookrightarrow$  même résultat pour les 2.

Exemple: gaz volume  $\sqrt{N}$  molécules

T

approche thermo : débit gaz par  $N, V, T$  Etat macrosc

approche microsc :  $N$  molécules, coordonnées  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$   
 gérant  $P_1, P_2, \dots, P_N$

Nombre de points glés de tout compatible avec NVT.

## I- Etat microscopiques et Etat macroscopiques

### 1) Etat microsc

ensemble des données nécessaires pour décrire l'état de l'espce des phases du systèmes.

ex : gaz :  $N$  molécules (ou atomes)

1 micro-état : donnée de la position des  $N$  molécules + gérage  $5N$  coordonnées

\* syst magnétique :

Spin Ising      ↑ ↓  
 N particules       $\vec{S}_1, \dots, \vec{S}_N$

\* Polymère

### 2) Observables

$\hookrightarrow$  grandeur  $\varphi$  qui est donnée pour 1 micro-état

$$\text{ex: } E_C = \sum_i \frac{1}{2} \frac{\vec{p}_i^2}{m_i}$$

\* système magnétique       $\vec{M} = \sum \vec{S}_i$

### 3) Intégrales premières

Certaines observables ne évoluent pas au cours du temps.

Exemple : Système Hamiltonien

On écrit que  $L$  ne dépend pas explicitement du temps

$$H = \sum_{i=1}^{2m} \frac{p_i^2}{2m_i} + V(r_1, \dots, r_N)$$

reste constant si système hamiltonien

↳ intégrale première

Pour un syst isolé :  $\vec{P} = \sum p_i$  ne dépend pas du temps

Théorème de Noether :

↳ si invariance de lagrangien

Donc qu'on a intégrale première, on a plein d'état microscopiques associés

↳ fixes

↳ on a donc des intégrales premières ( $E, N, V$ ) pour décrire l'état macroscopique.

Vidéo YouTube :

Thémo classique : au départ de l'échelle microscopique

↳ Je regarde que certaines grandeurs ( $3 ou 4$ )  $\Rightarrow$  Etat macroscopique

Principe du 1<sup>er</sup> principe : Il y a plein d'état micro.

↳ on regarde que des moyennes d'observables fluctuation petit moyenne.

From : je transfert de l'énergie dans un milieu j'uxète

## D) Ensemble thermodynamique

### D) Ensemble microcanonique (Yaté)

Système dans une enceinte de volume  $V$   
pas mobile (pas chgt V, pas travail)  
imperméable - particule  
adiabatique (pas échange chaleur)  
transfert thermique

$\Rightarrow$  système isolé (thermo)

N, V, E fixé

### D) Ensemble canonique

Système en contact avec thermostat  
pas mobile  
imperméable  
(pas adiabatique) = diatherme

N, V  
fixé

Eps fixé mais  $\langle E \rangle$  fixé  
 $T$  fixée

### D) Ensemble grand canonique

Système en contact avec thermostat + réservoir de particule  
Pas diatherme permis

V

$\langle E \rangle$  fixé  $\Leftrightarrow T$  fixé  
 $\langle N \rangle$  fixé  $\Leftrightarrow P$  chimique fixé

Énergie fluctue autour valeur moyenne.

### D) Ensemble de micro-États accessibles

Si je fixe les conditions extérieures

$\hookrightarrow$  L'ensemble de micro-états compatibles avec ces conditions.  
exemple : gaz isolé



N, V, E fixé

Le plein de micro-état compatible

Service réservé pour certains micro-états  
on peut calculer  $P$  (1 micro-état)

## D) Ensemble thermodynamique

### D) Ensemble micro-canonical ( $\Psi_{stat}$ )

Système dans une enceinte de volume  $V$   
paroi immobile (pas chgt V, pas travail)  
imperméable particule  
adiabatique (pas échange chaleur)  
transfert thermique

$\Rightarrow$  système isolé (thermo)

N, V, E fixé

### D) Ensemble canonique

Système en contact avec thermostat  
paroi immobile  
imperméable  
(pas adiabatique) = diatherme

N, V  
fixe

E pas fixé mais  $\langle E \rangle$  fixé  
 $T$  fixée

### D) Ensemble grand canonique

Système en contact avec thermostat + réservoir de particule

Pour diatherme perméable

V

$\langle E \rangle$  fixé  $\Leftrightarrow T$  fixé  
 $\langle N \rangle$  fixé  $\Leftrightarrow \mu_{chimique}$  fixé

Énergie fluctue autour valeur moyenne.

### D) Ensemble de micro-États accessibles

Si je fixe les conditions extérieures

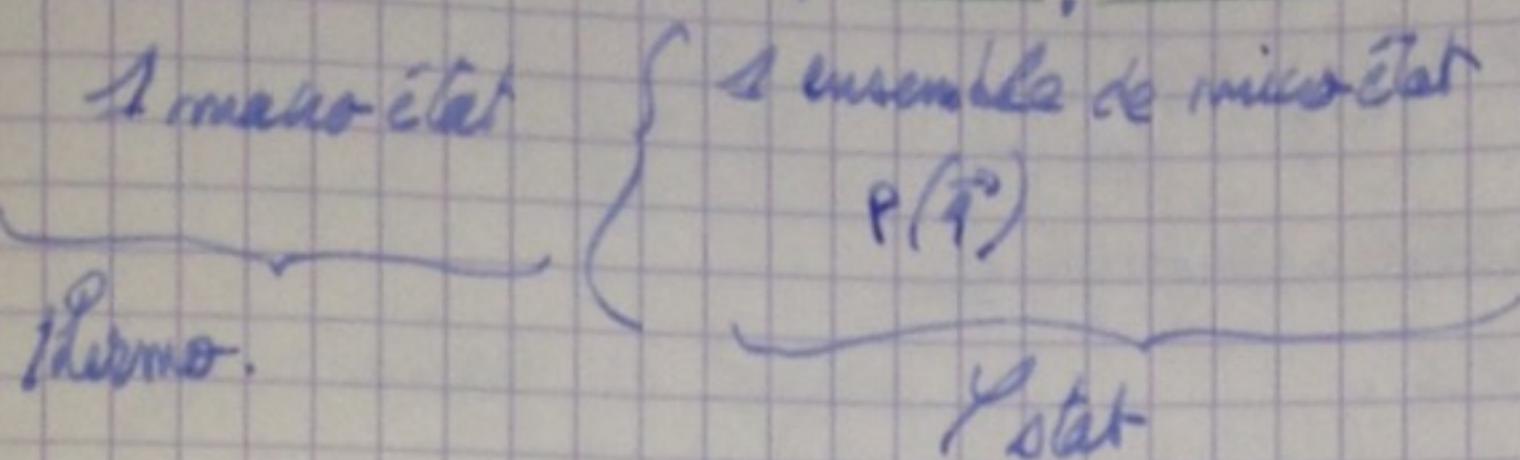
$\hookrightarrow$  1 ensemble de micro-états compatibles avec ces conditions.  
exemple : gaz isolé

N, V, E fixé

Le plein de micro-état compatible

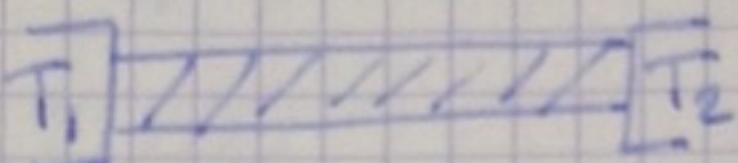
se voit repasser par certains micro-états  
on peut calculer P (1 micro-état)

5-) Etat macroscopique n'équilibre



Pour que ce soit un macro-état d'équilibre il faut que  $\rho(\Omega)$  ne dépendent pas du temps  
• pas de flux

Ystat stationnaire pas à l'équilibre



| équilibre : il n'y a de flux de particules pas de flux d'énergie

partie d'information

1 macro-état  
paramètres

Phys stat  
1 ensemble de micro-état  
+  $\rho(\Omega)$  NVE de  $10^{23}$

3, 4 : ça dépend du système : couple moment magnétique

Il n'y en a pas bcp.

En Thermo :

Entropie  $\Rightarrow$  traduit la partie d'inform. (2<sup>e</sup> principe)

B) Travail / Chaleur

2) Travail intime

1 macro-état  $\leftrightarrow$  1 ensemble de micro-Etat  $(\Omega)$   
 $\rho(\Omega)$   
 $E^*(\Omega)$  - 1 ensemble ouvert de micro-état.  
La prise dans le ref barométrique

Ystat N particules

$$E_C = \frac{1}{2} m v_b^2 + E_C^*$$

dans le ref barométrique

$$E_{stat} = \frac{1}{2} m v_b^2 + E_C^* + E_B$$

⑤

En thermo, on mesure le rayon :

$$\text{Energie intérieure } U = \sum_{\vec{q}} E^*(\vec{q}) f(\vec{q})$$

Rq 1. Ensemble micro-canonical.

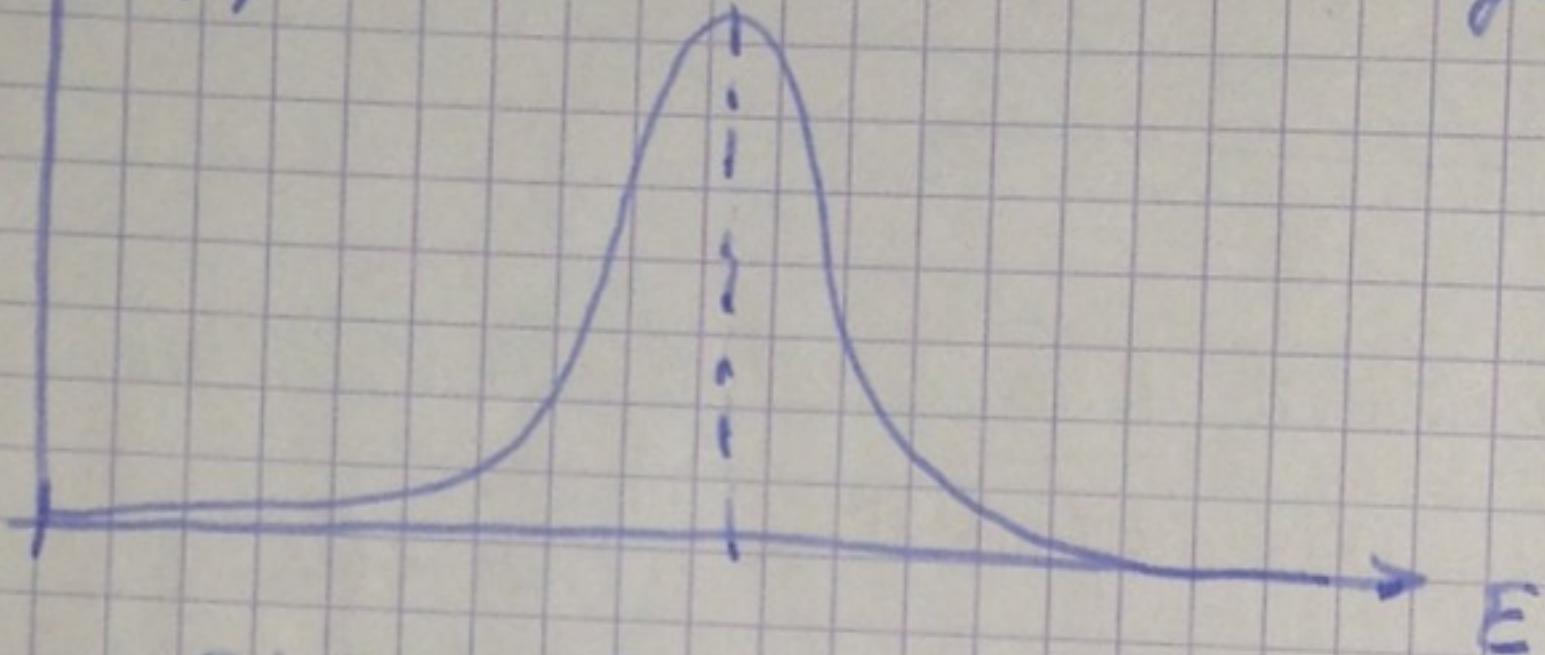
N, V, E fixé :

Pour tous les micro-états  $E^*(\vec{q}) = E$

$$\Rightarrow U = E$$

Rq 2. Ensemble canonique

$P(E) \Rightarrow$  probabilité d'avoir un micro-état d'énergie  $E$



$$P(E) = \sum_{\vec{q} | E(\vec{q})=E} P(\vec{q})$$

On montre que  $\frac{\Delta E}{\langle E \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N'}}$

si  $N$  est gd.  $\Rightarrow$  très piqué  $U = \langle E \rangle = E_{\max}$

$\hookrightarrow$  limite thermo : on ne voit que des micro-états avec énergie  $E_{\max}$

$\hookrightarrow$  On néglige les fluctuations

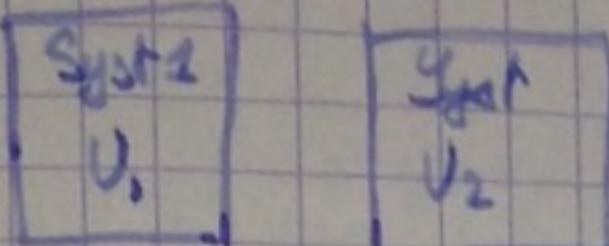
$\hookrightarrow$  Donc ensemble micro-canonical ( $\hookrightarrow$  canonique)

Dans la limite thermodynamique

PEDA  
GO

On cherche à clarifier la notion d'énergie intérieure

\* Vest additive



$$U(Sys1 \cup Sys2) = U_1 + U_2$$

Si je néglige l'interaction entre les systèmes.

# magia d'intero o Super

Surface  $\propto \frac{1}{L}$  pour des systèmes gd ou négligeables

## b) Traoril et chateau

→ 1 Transformation (tgt parameters defined in code)

$$U = \sum_{\vec{q}} E(\vec{q}) P(\vec{q})$$

$$dU = \sum_q dE(q) P(q) + \sum E(q) dP(q)$$

Demande : Travail future

## II. Equilibre thermodynamique

Thermodynamique  
En therm :  $\rightarrow$  Trouver l'état d'équilibre d'un système  
 $\rightarrow$  lois fondatrices d'équilibre d'un syst fermé.  
 $\rightarrow$  travail de phase

- Transit de phase
- Evolution d'un système ou état d'équilibre après transfo.  
Loi de la machine thermique

→ 2 points de vue non indépendants

## 1.) Premier Principe

- Existence d'une énergie interne  
l'énergie se conserve

Y a-t-il énergie de conversion  $\rightarrow$  si un système perd de l'énergie, il le donne à un autre syst.

↳ Troubles d'origine :  
• Travail  
• Transport / Remorque  
• Rayonnement.

U est une fonction d'état connue depuis  
que des l'électromicroscopique  
3 variables

En therm., on conserve :

### 2) 2<sup>e</sup> principe

#### 3) S entropie

↳ 1<sup>e</sup> d'état : ne dépend que de l'état macrosc.

↳ Pour un syst isolé, au cours d'une transformation

→ ne permet pas de dépasser l'état d'équilibre d'un système.

$$\Delta S \geq 0$$

### 3) Autre expression du 2<sup>e</sup> principe

Pour 1 syst isolé, 1 macro-état défini par N, V, U

3) une entropie  $S(N, V, U, x, \dots)$ , fonction d'état

Syst isolé

$$S \geq 0$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{N, V, x} \geq 0$$

additive

A l'équilibre  $S$  est maximum par rapport aux variables internes.

+ Si on relaxe une contrainte,  $S$  tendue de manière à maximiser  $S$ /variables internes.

Variétés internes : grandeurs que le syst est libre de fixer par lui-même.

V, N, E

$$N_1 + N_2 = N$$

exemples  
syst isolé

|                                 |                                 |
|---------------------------------|---------------------------------|
| N <sub>1</sub> , P <sub>1</sub> | N <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> |
|---------------------------------|---------------------------------|

N, V, E : paramètres extérieurs

N<sub>1</sub> et N<sub>2</sub> : variables internes

But déterminer quels sont les variables internes et externes ...

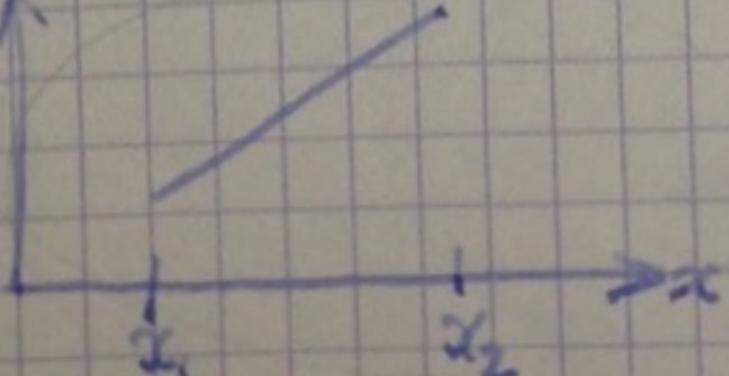
On maximise  $S$  / variables

Rq.  $S_{\text{max}} / x$

$$\cdot \frac{\partial S}{\partial x} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 S}{\partial x^2} < 0$$

$$S \uparrow$$

→ travail de phase



Dix, Ballon fin ou flottant

PEPA  
GO

{

## 4° Variables conjointes

### a) Définition

$$S(U, V, N, x)$$

- $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N, x}$  : définition de la température associée aux  $U = \{H, N\}$
- $P = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N, x}$

$$\cdot \frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U, N, x}$$

mme état  
 lorsque  $S(U, V, N, x)$   
 $T(U, V, N, x)$   
 $P(U, V, N, x)$ , f° d'état.

### b) Variables extérieures / intérieures

- extérieure :  $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N, \lambda x) = \lambda S(U, V, N, x)$ ,  $U, V, N, S, g$
- intérieure : invariante si on change la taille du système  $p, \rho, I, \frac{N}{V}$
- variable mi intérieure mi extérieure : Surface

### c) Différence entre dérivées partielles et différentielles

1 fonction d'état : ex:  $S$

$$S(U, V, N, \dots)$$

1 état d'équilibre :

$S(U, V, N, \dots)$   
- dépendance : valeur constante de l'espèce

$$dS = S(U + dU, V + dV, N + dN, \dots) - S(U, V, N, \dots)$$

$$dS = \left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_{V, N} dU + \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{U, N} dV + \left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{U, V} dN$$

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

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

1 état équilibre :

$$S(U + dU, V + dV, N + dN, \dots)$$

Toujours vrai  $\rightarrow$  n'est pas toujours vrai  
casus-éts.

Exercice

D) 2<sup>e</sup> mini:

Relation de Maxwell:

égalité des différences totales.

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

$$\frac{\partial U}{\partial N|U,V} = \frac{\partial (-P)}{\partial V|U,N}$$

$$S(U+dU, V, N+dN) - S(U, V, N) =$$

$$= S(U+dU, V, N+dN) - S(U, V, N+dN) + S(U, V, N+dN) - S(U, V, N)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T(U, V, N+dN)} dU - \frac{P}{T}(U, V, N) dN$$

$$= S(U+dU, V, N+dN) - S(U+dU, V, N) + S(U+dU, V, N) - S(U, V, N)$$

$$= -\frac{P}{T}(U+dU, V, N) dN + \frac{1}{T(U, V, N)} dU$$

$$dU \left( \frac{1}{T(U, V, N+dN)} - \frac{1}{T(U, V, N)} \right) = dN \left( \frac{P}{T}(U, V, N) - \frac{P}{T}(U+dU, V, N) \right)$$

$$dU \left( \frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial N|U,V} \right) dN = dN \left( -\frac{\partial \frac{P}{T}}{\partial U|N,V} \right) dU$$

Démonstration aussi avec la théorie

Pb: on demande de montrer que certaines grandeurs sont égales à une autre  
sans pourvoir utiliser cette relation

Exercice

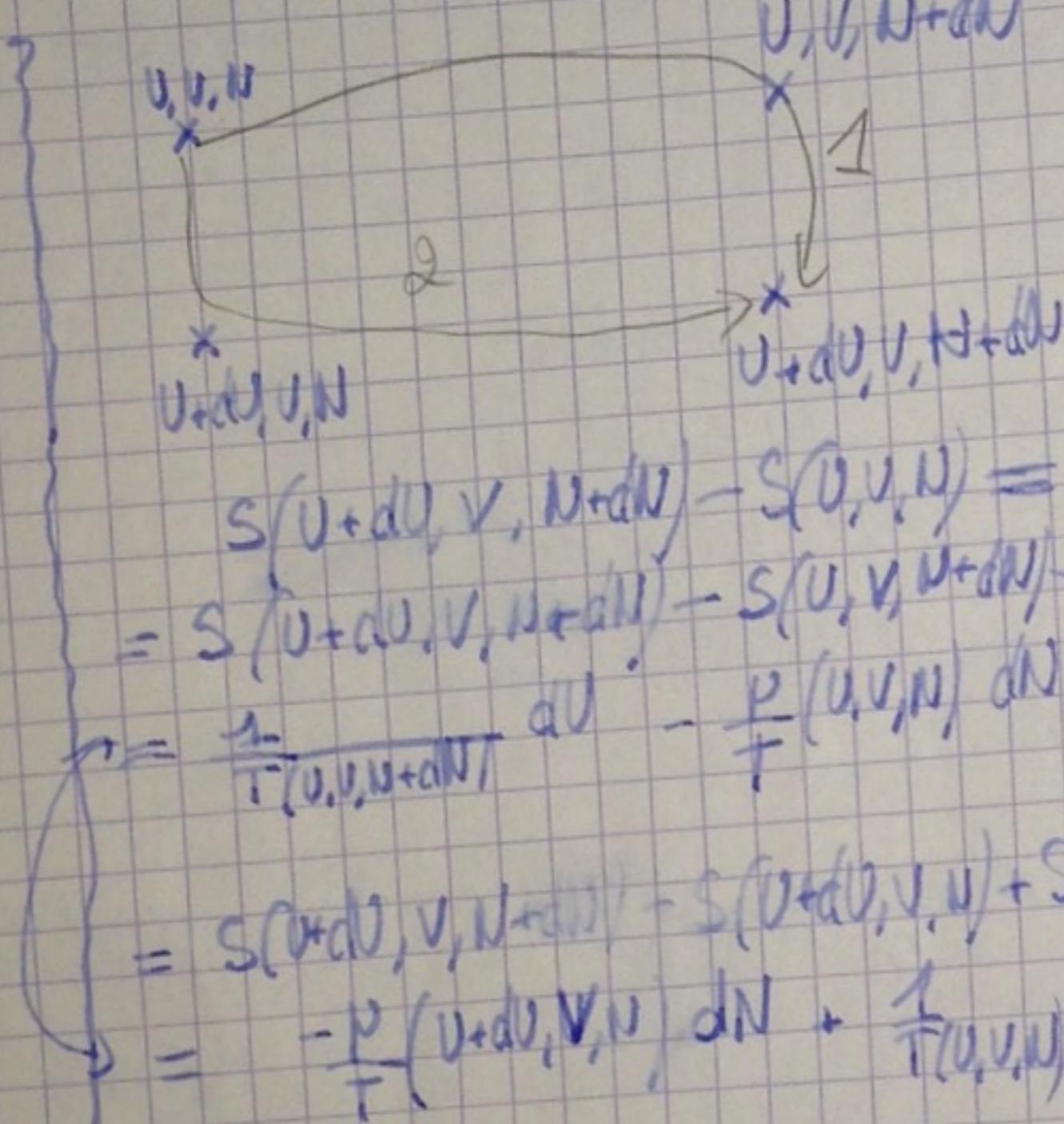
D) 2<sup>e</sup> méthode

Relation de Maxwell:

égalité des différences totales.

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

$$\frac{\partial \left(\frac{1}{T}\right)}{\partial N|U,V} = \frac{\partial \left(-\frac{\nu}{T}\right)}{\partial U|V,N}$$



$$dU \left( \frac{1}{T(U, V, N+dN)} - \frac{1}{T(U, V, N)} \right) = dN \left( \frac{\nu}{T}(U, V, N) - \frac{\nu}{T}(U+dU, V, N) \right)$$

$$dU \left( \frac{\partial \frac{1}{T}}{\partial N|U,V} \right) dN = dN \left( -\frac{\partial \frac{\nu}{T}}{\partial U|N,V} \right) dU$$

Démonstration avec théorème de l'hôpital

Pb: on demande de montrer que certaines qtés sont égales à une autre  
il faut penser à cette relation

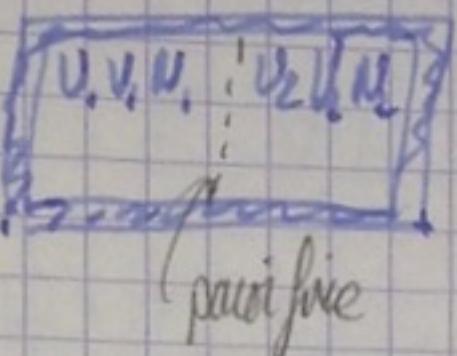
### 5° homogénéité des variables internes à l'équilibre

Pour un système à l'équilibre, les variables internes sont égales

donc

système

$U, V, N$



$V_1$  et  $V_2$  sont fixé

$U_1, U_2, N_1, N_2$  sont variables internes

$$\overline{S}(U, V, N) = \overline{S}_1(U_1, V_1, N_1) + \overline{S}_2(U_2, V_2, N_2)$$

fonction  
enfin  
enfin  
variables  
internes

on cherche à minimiser  
la fonction  $\overline{S}$ . ce n'est pas  
une vraie entropie usuellement  
définie à l'état d'équilibre.

$$= \overline{S}_1(U_1, V_1, N_1) + \overline{S}_2(U_2, V_2, N_2)$$

$$U = U_1 + U_2$$

$$V = V_1 + V_2$$

$$N = N_1 + N_2$$

~~$$\frac{\partial \overline{S}}{\partial U_1} = 0 = \frac{\partial \overline{S}_1}{\partial U_1, V_1, N_1} + \frac{\partial \overline{S}_2}{\partial U_1}$$~~

~~$$\frac{\partial \overline{S}}{\partial U_2} = 0$$~~

$$\overline{dS} = \left( \frac{\partial \overline{S}_1}{\partial U_1} \right)_{V_1, N_1} dU_1 + \left( \frac{\partial \overline{S}_2}{\partial U_2} \right)_{V_2, N_2} dU_2 + \left( \frac{\partial \overline{S}_1}{\partial V_1} \right)_{U_1, N_1} dV_1 + \left( \frac{\partial \overline{S}_2}{\partial V_2} \right)_{U_2, N_2} dV_2 - dN_1 - dN_2$$

$$\overline{dS} = \left( \frac{1}{T_1(U_1, V_1, N_1)} - \frac{1}{T_2(U_2, V_2, N_2)} \right) dU_1 + \left( \frac{-P_1}{T_1} (U_1, V_1, N_1) + \frac{P_2}{T_2} (U_2, V_2, N_2) \right) dN_1$$

$$T_1 = T_2$$

$$\mu_1 = \mu_2$$

$$\text{Donc } \overline{dS} = 0$$

$$T_1(U_1, V_1, N_1) = T_2(U_2, V_2, N_2)$$

$$\mu_1(U_1, V_1, N_1) = \mu_2(U_2, V_2, N_2)$$

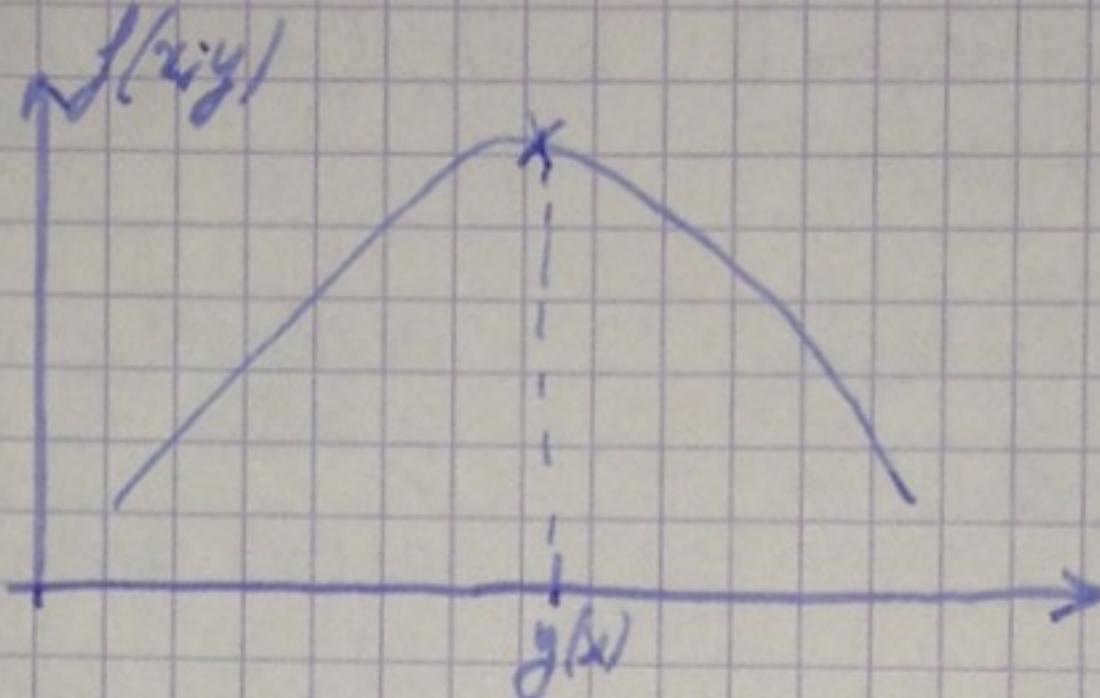
→ L'égal signe de toutes  $U_1^*, V_1^*, N_1^*, U_2^*, V_2^*$

$$\underbrace{S(U, V, N, V_1)}_{\text{entropie du syst}\ddot{\text{e}} \text{t}} = S(U, V, N, V_1, V_2; U_1, U_2; N_1, N_2)$$

à l'équilibre  
qui dépend  
 $U, V, N, V_1$  extérieure

$S$  ne dépend pas de  $V_2$

$f(x,y)$   
est intime



### b) Potential thermodynamique externe.

objectif : déterminer l'état d'équilibre d'un syst

[un automne  
d'état d'un  
système]

#### a) Système isolé :

maximiser l'entropie , p/h variables intimes.  
en mésa : équilibre min de  $E_p$ .

On minimise  $-S$  par rapport aux variables intimes.

#### b) Système en contact avec thermostat

Thermostat : Système à pos  $T$  est indépendant de son énergie.

$$\frac{\partial T}{\partial U} / \dots = 0 \Rightarrow \text{coefficient catalytique nul}$$

paramètres fixes  
 $\downarrow$   
 $V, N$  fixé

Système  $U, V, N$

Thermostat

$U_h, V_h, N_h$

échange  $V$  avec  
thermostat

$U_h, N_h, T_h$  fixé

Système Total. isolé

variable extérieure :  $\{V, N, V_H, N_H, T_H\}$

$$U_{tot} = U_H + U$$

variable intérieure :  $U, U_H$

équilibre du système total.

$$-\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}|_T$$

$$\chi_T = \infty$$

Maximiser

$$S(V, N, V_H, N_H, U_{tot}; U, U_H)$$

$$= S_{sys}(U, N, N) + S_{thermostat}(U_H, V_H, N_H)$$

$$U_{tot} - U$$

$$= \underbrace{\dots}_{\text{maximum } S_{sys}} + S_{thermostat}(U_{tot}, V_H, N_H) - U \frac{\partial S_{sys}}{\partial U}(U_{tot}, V_H, N_H)$$

maximum  $S_{sys}$

$$\frac{P}{T} dU$$

équivaut à minimiser

$$F^*(U, V, N) = U - T_{thermostat} S(U, V, N) \frac{P}{r} U$$

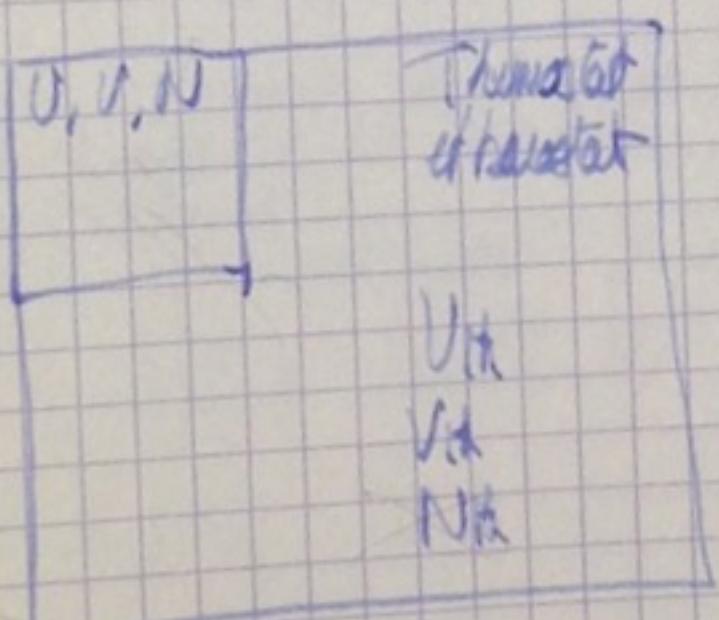
$F^*$  est le potentiel thermodynamique libre extérieur

Rq.  $F^*$  dépend des variables intérieures

Etat d'équilibre du système est atteint par  $F^*$  p/l variable intérieure.

c) équilibre à l'équilibre avec la thermostat et barostat.

Définition barostat  $P$  est indépendant du volume !



hypothèse :  $N$  fixé  
paramètre intérieur immobile

$V_A$  fixé  
 $T_H, P_H$  fixé

$$Syst\ total = U_{tot} + H_{tot} - \text{Homo-ent}$$

$$U_{tot} = U + U_{th}$$

$$V_{tot} = V + V_{th}$$

Etat d'équilibre maximise  $\bar{S}$  / variable stème

VARIABLES INTÉGRÉES :  $U, V, U_{th}, V_{th}$ .

$$\bar{S}(U, V, N, U_{tot}, V_{tot}, N_{tot}; U, V)$$

$$= S(U, V, N) + S_{th}(U_{th}, V_{th}, N_{th})$$

$$= S(U, V, N) + S_{th}(U_{th}, V_{th}, N_{th})$$

$$-\frac{U}{T_{th}} - \frac{V P_{th,ext}}{T_{th}}$$

maximise  $\bar{S}$  /  $\partial U \partial V$

$$- \min G^*(U, V, N, P_{th}, T_{th}) = U + P_{th,ext} V - T_{th} S(U, V, N)$$

d) Yatma en équilibre instat.

$$H^*(U, V, N, P_{th,ext}) = U + P_{th,ext} V$$

C-enthalpic extre.

$$\begin{cases} F^*(U, V, N, T_{th}) \\ G^*(U, V, N, T_{th}, P_{th}) \\ H^*(U, V, N, P_{th,ext}) \end{cases} \rightarrow \text{L'ext en équi avec l'enthalp.}$$

$$\begin{array}{l} V = cst \quad N = cst \\ \text{--- broust.} \quad N = wr \\ \text{--- broust.} \quad Q = 0 \end{array}$$

$$\frac{\partial \bar{S}}{\partial U} = \frac{\partial \bar{S}}{\partial V}$$

$$\bar{S} = S(U, V, N) + S(U_{th}, V_{th}) + \frac{U}{T_{th}} - V \frac{\partial S}{\partial V}$$

$$\bar{S}(U, V, N) = \frac{1}{T_{th}} U - V \frac{P_{th}}{T_{th}}$$

$$U + P_{th,ext} V - T_{th} \bar{S}(U, V, N)$$

#### 4) Exemples:

2) 1 gaz U,V,N en contact avec thermostat  $T_{th}$

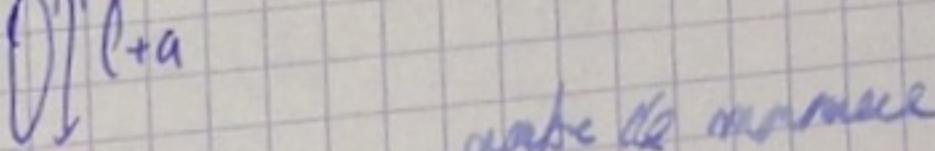
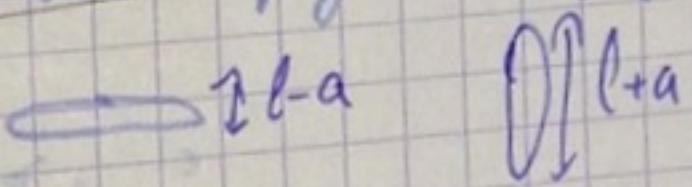
$$F^*(U, V, N, T_{th}) = U - T_{th} S(U, V, N)$$

$$\left( \frac{\partial F^*}{\partial U} \right)_{V, N} = 1 - \text{Thermostat} \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = 0$$

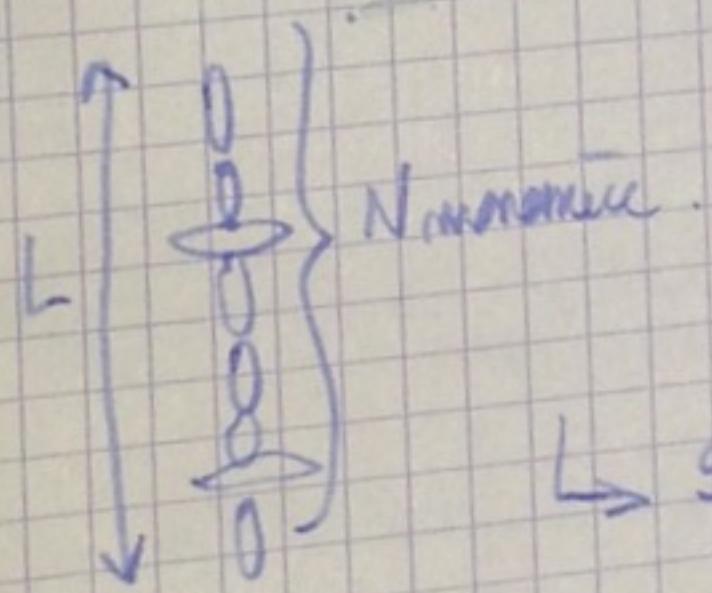
$$= 1 - \frac{\text{Thermostat}}{T_{ext}} = 0$$

équilibre obtenu pour  $T_{ext} = T_{thermostat}$   
 ↳ égal à U comme montré

B) chaîne de polymère (Nagel cargo 2005)



marque de monomer



$U, L, N$  = permet de définir l'état macromoléculaire  
 longueur de la chaîne

$$\hookrightarrow S(U, L, N)$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial L} \right)_{U, N} = f_T : \text{variable couplée à } L.$$

$\checkmark$  f ext

chaîne en contact avec un thermostat à  $T_{th}$  + fce extérieure.

Etat d'équilibre en minimisant  $J(U, L)$

$$J(U, L) - T_{th} S(U, L, N)$$

$$1 - \frac{T_{th}}{T_{ext}} = 0$$

$$-f_{ext} + \frac{T_{th}}{T} = 0$$

$$f = f_{ext}$$

? le électrochimique dans C & D:u

Leon de thermo trouvée d'autre  
 syst pour les gaz

(9) Condition de stabilité  
 exemple: condition d'équilibre minimaire  $F^*(U, V, N, T_M) = 0$   
 pour un système en eq avec l'humidité.

$$\hookrightarrow \frac{\partial F^*}{\partial U|V,N} = 0 \leftarrow \text{cond d'équilibre}$$

$$\hookrightarrow \frac{\partial^2 F^*}{\partial U^2}|_{V,N} \geq 0 \leftarrow \text{cond de stabilité}$$

$$F^*(U, V, N, T_M) = U - T_M S(U, V, N)$$

$$\frac{\partial F^*}{\partial U|N,U} = 1 - T_M \frac{\partial S}{\partial U}|_{U,V,N}$$

$$\frac{\partial^2 F^*}{\partial U^2}|_{V,N} = -T_M \frac{\partial^2 S}{\partial U^2}|_{U,V,N}$$

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}(U, V, N) < 0$$

$$\frac{\partial^2 F^*}{\partial U^2}(U, V, N) < 0$$

$$-\frac{1}{T_M} \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} < 0$$

$$-\frac{\partial T}{\partial U}|_{V,N} > 0$$

$$\frac{\partial U}{\partial T}|_{N,V} = C_V \text{ capacité à l'var}$$

$$\Rightarrow \text{cond de stabilité } C_V > 0$$

### III - Les transformations

#### 1. Définitions.

Transformations : on modifie les paramètres extérieurs  
 (marche : détachage extérieur puis remplacement → interchangeables)

Etat initial : équilibre → Etat final (quand le système)

fonction d'Etat

A<sub>i</sub>

A<sub>f</sub>

$$\Delta A = A_f - A_i$$

→ mouvement à une 1<sup>o</sup> d'état.

Si A<sub>f</sub> et A<sub>i</sub> suffisamment proche : transformation infinitésimale.

dA : différentielle

$$dS = \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{P}{T} dV - \frac{V}{T} dN$$

Interprétation : variation de S au cours d'une transfo infinitésimale.

#### 2. Transformation réversibles

→ succession de transfo infinitésimales à tout moment l'ensemble est à l'équilibre.

À tout moment, on peut définir les variables d'équilibre

$$\Delta A = \int_i^f dA \quad \text{car succession de transfo infinitésimales}$$

ext<sub>i</sub> → ext<sub>f</sub>

On fait varier des paramètres extérieurs.

i → f

Si on va dans l'autre sens, on inverse le système

f → i

L'extérieur retourne aussi son état d'équilibre

$$\Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} = 0 \quad \text{pas de débat d'énergie ;}$$

Pas de perte d'énergie sur l'état microscopique du système.

ext. ext

### 3) Transformations réversible

#### 4) Transformation quasi-stationnaire

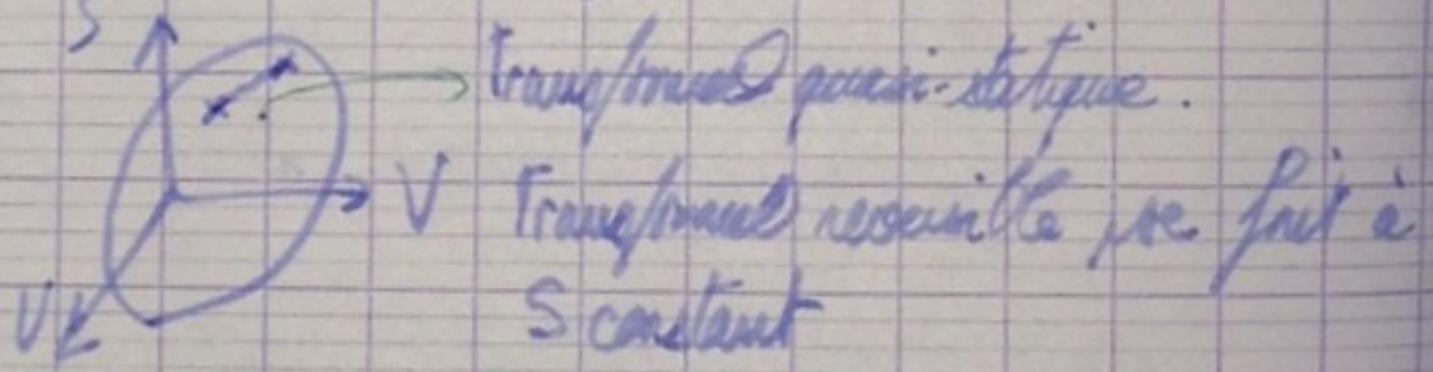
→ variation de longs intramoléculaires. Système à l'équilibre mais l'extérieur pas très à l'équilibre. Il faut y arriver, lentement.

Dans ce je révise, je ne retiens pas l'unique état d'équilibre.

→ Boulat: rev. i → si longs courts je resterai l'état initial du milieu est.

→ Dix: quasi-stationnaire + syst et extérieur intérieur à l'équilibre.  
si syst. de l'équilibre du thermostat  $T_{st} = T_K$

→ Zeller: Si syst isolé,  $S(U, V, N)$



→ Dalm: compromis avec Pst.

Particule  $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ , syst Hamiltonien  $H$   
 $P_1, \dots, P_N$  pas d'évolution de l'intérieur.

### 5) Travail

$$i \rightarrow \frac{d\phi}{dt}$$

travail magnétique :  $W$

$\delta W \rightarrow$  dépend de la trajectoire en règle général

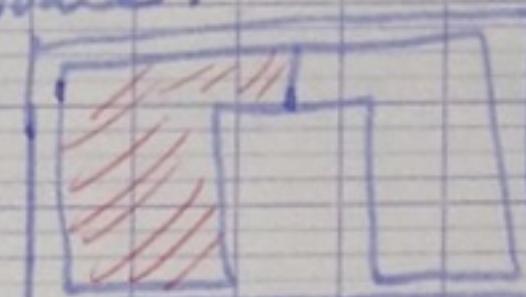
$$\text{En meca: } \delta W = \vec{F}_{ext} \cdot \vec{dl}$$

gaz:

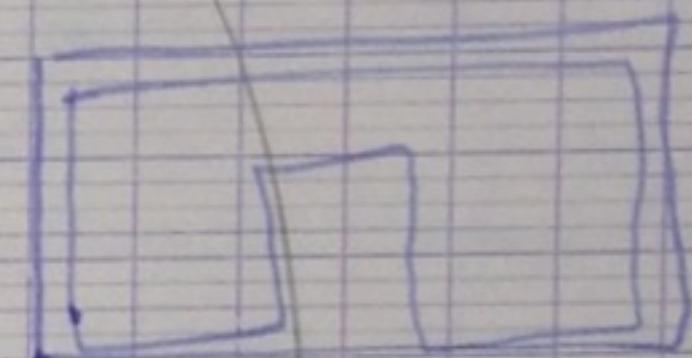
$$\checkmark F_{ext} \cdot \vec{Pout}$$

$$\delta W = P_{ext} \vec{s} \cdot \vec{de} \\ = -P_{ext} \Delta V$$

défense de Joule :

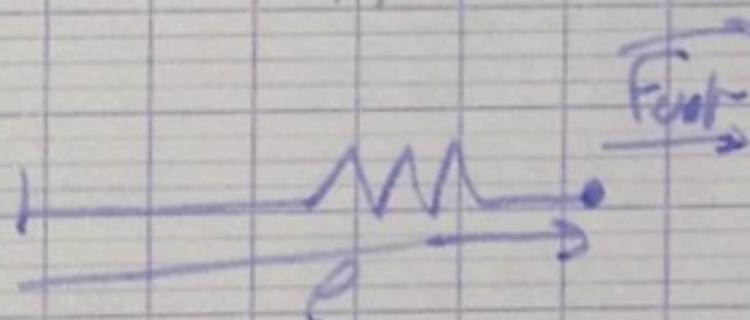


$P_{int} N$



$W = 0$  car  $\delta V = 0$

• ressort:



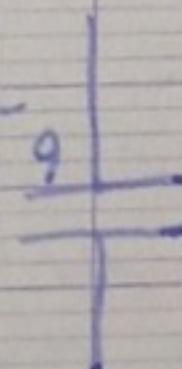
$$\delta W = \vec{F}_{ext} \cdot \vec{dl}$$

• Lien Latent énoncé de Joule

Dit Petit complément TC-L

Travail à l'état magnétique

• Travail électrique:



$$\delta W = -V_{int} dq \\ = +V_{ext} dq$$

extensif

• Travail magnétique:

$$\delta W = i d\phi \rightarrow$$

flux des champs

magnétiques

• Travail chimique:

$$\delta W_{chim} = -P_{ext} dN_{int} = P_{ext} dN$$

→ travail qui intervient dans la définition de l'ouvrage défini à l'aide des intégrales premières

### ⑤) Pôles. Température

La température se calcule

$$\Delta U = W + Q$$

température qui n'est pas du travail

$$Q = \Delta U - W$$

avec 1<sup>er</sup> princ : travail + énergie

qui n'est pas énergie interne mais travail.

D'énergie cinétique : on ne fait pas compte des forces microscopiques

### ⑥) 1<sup>er</sup> princ. de la therm

$$\text{égalité } \Delta S \geq 0$$

$\Delta S = 0$  reversible

$\Delta S > 0$  irreversible

irréversible :  $\Delta S = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$  : la réverse  
 $T_{\text{ext}}$

Irréversible  $\Delta S > \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$

### 2<sup>nd</sup> principe de V

$$\delta U = T dS - p dV + \mu dN \parallel \text{lois de Nernst}$$

$$= SW + \delta Q$$

2<sup>nd</sup> princ. irréversible :  $\delta Q < T dS$

$S_{\text{ext}} < p dV / \text{const}$

irréversible :  $dS < p dV / T$

$dS < -p dV / T$

8) 3<sup>e</sup> principe de la therm.

$$S \rightarrow 0 \text{ si } T \rightarrow 0$$

utile pour les systèmes à température constante : He

9<sup>o</sup>) Vocabulaire

Temps incliné

isotherme

isobâgne

] au minimum quasi-stationnaire

Il ne peut définir la température pure si état d'équilibre

↳ équilibre thermodynamique

monotherme : en contact avec un thermostat : échange d'énergie  
seule : necessite échange de volume

adiabatique : ( $\delta Q = 0$ )

isochorique :  $S = ct$  sous contact réversible de quasi-stationnaire  
pour définir S

## IV Fonctions thermodynamiques

Jusqu'à maintenant

$$S(U, V, N, q, \dots)$$

intégrale prévoit

$$\text{On peut écrire } U(S, V, N, q, \dots)$$

$$\text{Parce que } \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial U}{\partial S} \quad dT \geq 0$$

$$T(U, V, N, q, \dots)$$

But : à définir le système avec  $T, V, N, q, \dots$

$$U, P, N, q, \dots$$

ou  $\Omega(U, V, N) \rightarrow$  entropie

état d'équilibre du système obtenu en minimisant  $S$  / variable intime

$$\Omega(S, V, N, q)$$

$$dU = TdS - pdV + pdN$$

Pour déterminer l'état d'équilibre : minimiser  $U$  / variable intime

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

$$Y = \frac{\partial S}{\partial T}$$

$$N, V, U, P$$

$$S_{\text{minimum}} \rightarrow Y = 0$$

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

est minimum / y

$\Rightarrow$  minimum avec derivee seconde

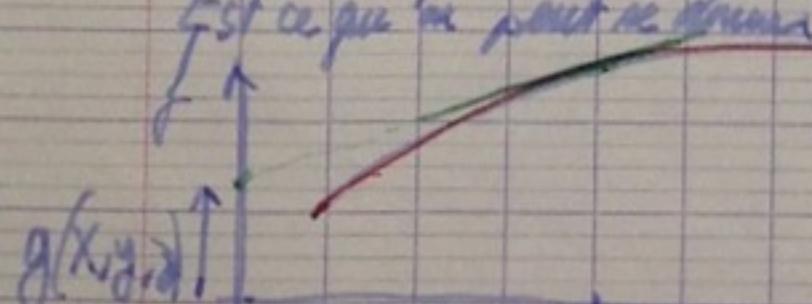
? Transformation de Legendre

$$\text{Metho: } f(x, y, z)$$

$$X = \frac{\partial f}{\partial x}(x, y, z)$$

est défini / axes principales  $x, y, z$

Est ce qu'on peut se donner une représentation de l'apport de  $X, y, z$



$$g(x, y, z) = f(x, y, z) - x x^*$$

$$\text{avec } x^* = \frac{\partial f}{\partial x}(x, y, z)$$

$$dg = \underbrace{\frac{\partial f}{\partial x} \left( \frac{\partial x^*}{\partial z} + \frac{\partial k}{\partial y} \right) dy}_{\lambda dx^*} + \frac{\partial f}{\partial y} \left( \frac{\partial y^*}{\partial z} - \frac{\partial k}{\partial x} \right) dz - \lambda dx^*$$

$$dg = -\lambda dx^* + \frac{\partial f}{\partial y} \left( \frac{\partial y^*}{\partial z} - \frac{\partial k}{\partial x} \right) dz$$

Appliqué thm:  $U(S, V, N)$  pour 1 gau

Tranf de Legendre ( $T = \frac{\partial U}{\partial S}$ )  $\rightarrow V, N$

$$F(T, V, N) = U(S^*, V, N) - TS^* \quad T = \frac{\partial U}{\partial S} (S^*, V, N)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad \text{énergie libre}$$

Etat d'équilibre du système à  $T, V, N$  fixé  $\Rightarrow$  minimum  $F$  / variables intimes.

|     |           |                 |
|-----|-----------|-----------------|
| $U$ | $S, V, N$ | Énergie intime  |
| $F$ | $T, S, N$ | Énergie libre   |
| $H$ | $S, P, N$ | enthalpie       |
| $G$ | $T, P, N$ | enthalpie libre |

Exemple: syst P, T et

|              |
|--------------|
| gau<br>libre |
|--------------|

$\rightarrow$  minimiser  $G$

grand potentiel.

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

$$dG = SdT + VdP + \mu dN$$

$$dJ = -SdT - PVdV - \mu dN$$

## D) Différence Fonction Hamac et Potentiel exterieur

exemple :  $F(T, V, N)$      $F^*(U, T_{ext}, V, N)$

rapel:

|            |           |
|------------|-----------|
|            | Potentiel |
|            | $T_{ext}$ |
| Syst & ext | $V$       |
|            | $U, V, N$ |

maximiser  $S_{totale}$  / variable intime

$\Leftrightarrow$  minimiser  $F^*(U, T_{ext}, V, N)$

$$= U - T_{ext} S(U, V, N)$$

↑ entropie du syst

$F^*$  dépend de  $U$

$$\frac{\partial F^*}{\partial U} \Big|_{T_{ext}, V, N} = 1 - T_{ext} \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = 0$$

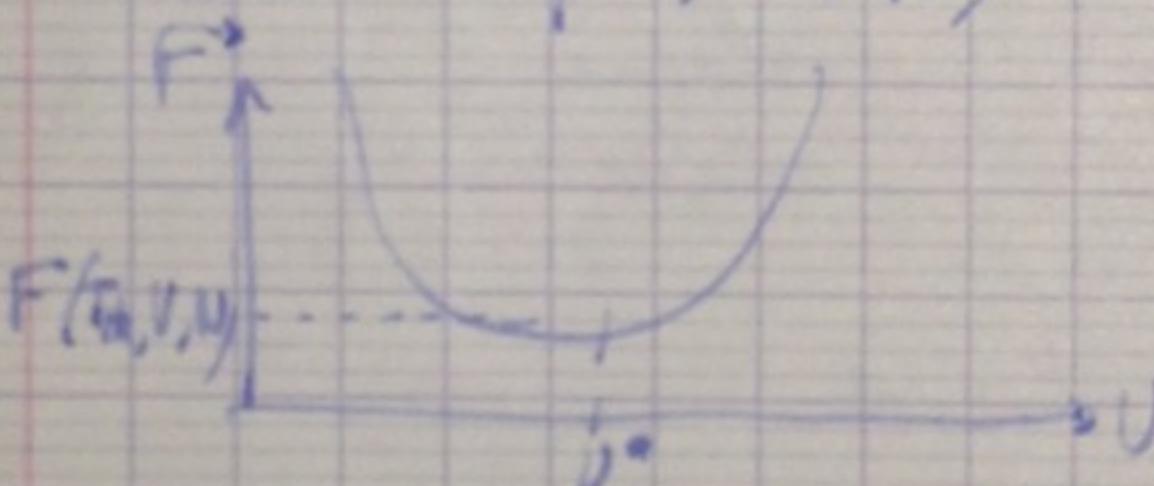
$$1 - \frac{T_{ext}}{T} = 0$$

$$T \Big|_{U, V, N} = T_{ext}$$

équation d'équilibre  $U$

sait-  $U^*$  la solution

$$F_{min}^* = F^*(U^*, T_{ext}, V, N)$$



$F^*$  pas à l'équilibre

$F$  à l'équilibre

$\hookrightarrow$  la variable intime  $U$  est déjà optimisée

### Thermo

#### 5) Relation de Gibbs-Duhem

$U(S, V, N, \dots)$  est une fonction extensive

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N, \dots) = \lambda U(S, V, N)$$

$$\text{divise} \quad \lambda \rightarrow S \frac{\partial U}{\partial S|V,N} + V \frac{\partial U}{\partial V|S,N} + N \frac{\partial U}{\partial N|S,V} = U(S, V, N)$$

$$ST - VP + \mu N = U$$

$$F = U - TS$$

$$F = -PV + \mu N$$

$$G = \mu N$$

Ainsi  $U$  n'est pas une fonction de  $T$ , variable de  $F$

#### I- Exemples de systèmes thermo

##### 1) gaz

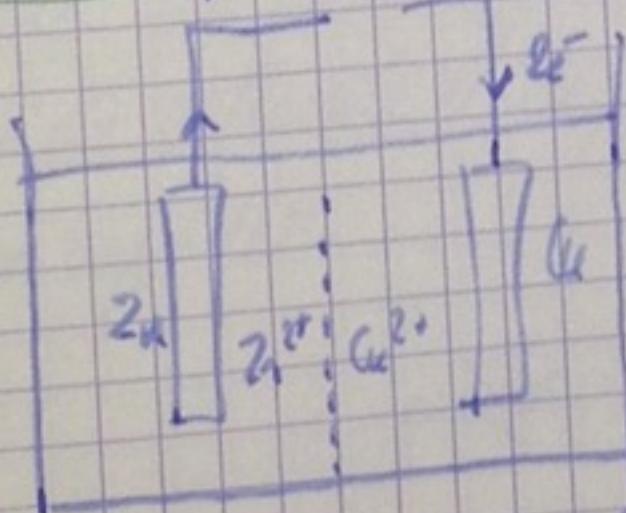
$$\rightarrow \text{gaz parfait} : PV = mRT$$

$$\rightarrow V \text{ OWS} : \left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = Nk_B T$$

} en ligne pas que gaz

ut

##### 2) Pile électrochimique (Supplément D)



Système :  $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}$

Candidat à TIP

$$\delta W = -PdV + \delta q_{\text{ext}}$$

$$\delta q_{\text{ext}} = V_{\text{ext}} dq_m + V_{\text{ext}} dq_n$$

$$dq_m + dq_n = 0$$

$$\delta W_{\text{ext}} = (V_{\text{ext}} - V_{\text{ext}}) dq_m$$

$$\delta W_{\text{ext}} = E dq_m$$

Il y a un autre travail que celui des piles de zinc.

Travail respirable (valeur et unité d'une  $\Sigma \Delta h$ )  
joue un rôle d'un thermostat et de constat

$$1^{\text{er}} \text{ principe: } T_0 dS \geq \frac{\delta Q}{T_0}$$

$$T_0 dS \geq \delta Q \\ \geq dU - SW - \delta W_{\text{elec}}$$

$$T_0 dS \geq dU + P_0 dV - \delta W_{\text{elec}}$$

$$\delta W_{\text{elec}} \geq dU + P_0 dV - T_0 dS$$

Le travail

et supérieur à l'enthalpie libre extérieure

travail respirable par l'extérieur:

$$\delta W_{\text{respir}} = -\delta W_{\text{elec}} \leq -dG^*$$

⚠ Comment se répartit ce travail: ici par le travail dû à la pile. Il faut un système avec x types de travaux.

Sous constat: n'est apposée  $F^*$

3) Travail des forces surfaces

Variétés:  $S, W, F$

$$SW = \gamma dA \\ \hookrightarrow \text{nergie de surface}$$

$$dU = TdS + CdT$$

4) Fil de polymère. Aging 2005 et Coton et Ollier et Gie

$$\xrightarrow{T_{\text{ext}}} \xrightarrow{T_{\text{int}}} SW = f dL$$

Les charges  
exercent des décalages négatifs  
+ chauffe + ça se complique !