

Chap I / Notions fondamentales de la Thermodynamique - Principe "Zéro" et "Premier Principe" -

I. Systèmes Thermodynamiques - Variables d'état:

1. Système Thermod.: En général, c'est un syst. confiné dans une enceinte où les parois assurent une séparation avec le milieu extérieur.

2. Systèmes Isolés:

a) Système isolé: syst. qui n'a aucune interaction avec le milieu extérieur. (Parois imperméables à tout échange avec le milieu extérieur).

Dans un système isolé, l'énergie totale est constante.

b) Enceinte adiabatique: enceinte ne permettant pas qu'un transfert de chaleur s'opère avec le milieu extérieur.

3. Systèmes fermés: Syst. pour lequel seulement des échanges d'énergie avec le milieu extérieur sont possibles mais pas d'échange de matière.

• Systèmes ouverts: Syst. qui échange de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.

4. Equilibres:

1. Etat d'équilibre: Etat macroscopique d'un système isolé qui apparaît de lui-même après un temps suffisamment long.

• et l'équilibre, les variables thermody. sont définies et mesurables (et fixes): var. d'états.

si l'évolution d'un syst. est lente, on dira qu'il est en équilibre.

2. Équilibre thermique : Principe Zéro de la thermody. :

Deux corps mis en contact tendent à acquies un état d'équilibre thermique. Ils sont alors à la même T^{eq} .

Deux corps en équilibre thermique avec un 3^{ème}, sont en équilibre thermique entre eux.

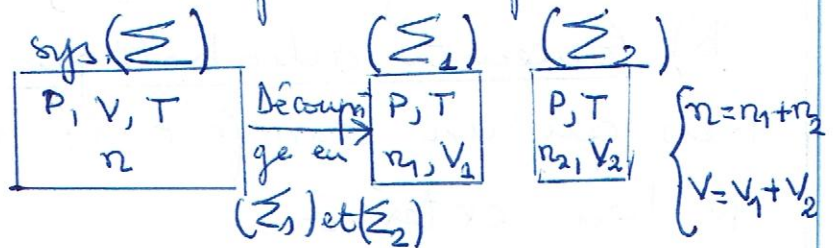
5. Grandeurs extensives - Intensives :

À l'équilibre thermody. les grandeurs extensives sont additives.

Exemple : le volume V , la masse M , entropie...

Les grandeurs intensives ne dépendent pas de la taille du syst.

Ex. : P, T, ρ .



6. Equation d'état ou équation caractéristique :
 fonction reliant diverses grandeurs thermod.

En général, l'éqt. d'état ne peut être déterminée qu'empiriquement.

L'état thermody. d'un syst. en équilibre, est déterminé par la donnée de ses variables indépendantes.

Exemples : ① gaz parfait : $PV = nRT$

les variables indépendantes : (P, V) ou (p, \bar{T}) ou (V, \bar{T}) .

L'éqt. d'état : $f(P, V, T) = 0$.

$P \rightarrow \text{Pa}$; $T \rightarrow \text{K}$.

$V \rightarrow \text{m}^3$

n : quantité de matière en mole (mol.)

R : constante des gaz parfaits = $8,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

où $R = k \cdot N^A = 1,38 \cdot 10^{-23} \times 6,02 \cdot 10^{23}$

cte. de Boltzmann nombre d'Avogadro.

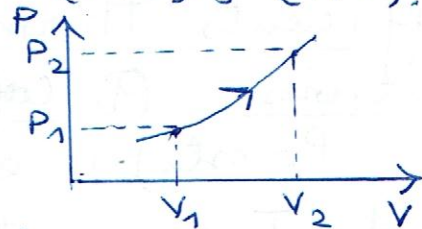
(2) Eqpt. d'état de Van der Waals pour gaz réel.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right) (V - b) = RT \quad (\text{pour 1 mole}),$$

où $\left\{ \begin{array}{l} b: \text{vol. propre des molécules.} \\ \frac{a}{V^2} = \pi: \text{pression interne.} \end{array} \right.$

• Diagramme de Clapeyron: sur le plan (P,V), on trace le réseau des courbes. Ex: $p = f(V)$ à $T = \text{constantes}$: Réseau d'isothermes.

• Il y a d'autres diag. (P,T); (V,T).



7. Fonction d'état: une fet. f de variables d'état dont la variation Δf au cours d'une transformation du syst. ne dépend que des états initial et final mais pas du chemin suivi. Sa différentielle df est une diff. totale.

Ex.: L'énergie interne U est une fet. d'état pour un syst. isolé. : $\int_1^2 dU = U_2 - U_1$.

Par contre, le travail W n'est pas une fet. d'état. $\int_1^2 \delta W \neq W_2 - W_1$.

8. Transformations infinitésimales:

Si un syst. passe d'un état d'équ. à l'autre avec une varia θ . très faible des propriétés thermodynam. l'eqpt. d'état reste valable.

Une telle évolution dite "Transformao infinitésimale" est possible que si elle a lieu lentement.

Exemple: Eqt. d'état d'un syst.: $V = f(p, T)$.

On peut écrire: $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$

état ① $\xrightarrow{P=cte}$ état ② : $\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Delta T$.

à $T=cte$: $\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \Delta p$.

la variation globale: $\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \Delta p$.

• Coefficients Thermoélastiques:

Définitions: ① Coefficient de dilatation volumique (à $P=cte$): exprime une variation relative de V qd. T augmente:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

② Coefficient de Compressibilité isotherme

$$\gamma = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

On a: $dV = (-\gamma V) dp + (\alpha \cdot V) dT$: une Eqt. d'état.
(α et γ sont considérés comme des constantes et sont facilement mesurables).

De la même façon, on peut obtenir:

$$dp = -\frac{\alpha}{\gamma} dT - \frac{1}{\gamma V} dV$$

$$\text{et } dT = -\frac{\gamma}{\alpha} dp + \frac{1}{\alpha V} dV.$$

* Formule de Reech:

• coeff. de comp. adiab.

$$\gamma_Q = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_Q$$

• coeff. de comp. isotherme

$$\gamma_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

Pour un gaz parfait :

$$\frac{\gamma_Q}{\gamma_T} = \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_Q} = \frac{1}{\gamma} \Leftrightarrow \boxed{\gamma_T = \gamma \gamma_Q}$$

- Définitions:

a/ Transformation quasi-statique : C'est une évolution lente où le syst. thermod. peut être considéré comme étant à l'équilibre à chaque étape de la transformation.

b/ Transformation réversible : Évolution quasi-statique où le syst. peut revenir de l'état final à l'état initial par les n étapes intermédiaires.

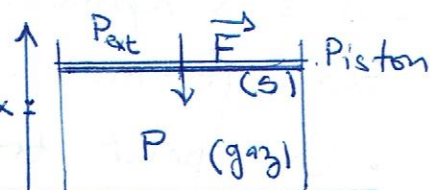
c/ Transformation irréversible : évolution plutôt brutale. Les états intermédiaires et les variables d'état ne sont pas définis. (attention: une quasi-statique peut être irréversible!).

II/ Les échanges d'Énergie:

1. Action des forces extérieures; ex: travail des forces de pression.

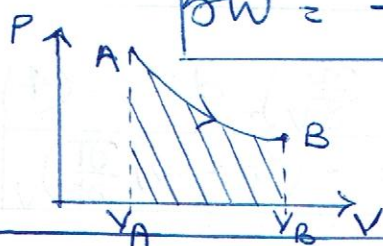
2. Chaleur: agitation des molécules du syst. par interaction désordonnée.

$$\delta W = \vec{F}_{\text{ext}} \cdot d\vec{e} = -P_{\text{ext}} \cdot S \cdot dx$$



Dans une transformation quasi-statique: $P_{\text{ext}} = P$.

$$\boxed{\delta W = -P dV} \Leftrightarrow \boxed{W = -\int_{V_1}^{V_2} P \cdot dV}$$



- si $\delta W > 0$: travail reçu par le gaz
- si $\delta W < 0$: " fourni par le gaz.

transf. Isochore: $dV = 0 \Rightarrow W = 0$.

Notion de chaleur: c'est la quantité de chaleur échangée lors d'une transformation infinitésimale (transf. thermique).

$$\delta Q = C_p dT \quad \text{pour une transf. à } p = \text{cte.}$$

$$\delta Q = C_v dT \quad \text{" " " " à } V = \text{cte.}$$

C_p, C_v : coeff. calorimétrique \equiv Chaleur spécifique molaire (à $p = \text{cte}$ et $V = \text{cte}$).

Déf.: C_v est la qtté de chaleur nécessaire pour faire varier la T^e du syst. de $1K$ ($\text{ou } 1^\circ\text{C}$) à vol. constant.

Remarque: Il y a d'autres coeff. calorimétr.:

l, h, λ, μ

• Pour une transf. infinit. rév.:

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta Q = C_v dT + l dV \quad \text{---(1)} \\ \text{ou } \delta Q = C_p dT + h dp \quad \text{---(2)} \\ \text{ou } \delta Q = \lambda dp + \mu dV \quad \text{---(3)} \end{array} \right.$$

l, h, λ, μ expriment des échanges de chaleur mettant en jeu des variations de V et p .

• Ils s'apparentent aux chaleurs latentes de transform. lors des chngts. de phases.

• On peut trouver des relations les reliant avec C_p et C_v :

$$\text{On a: } dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right) dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT$$

$$(2) \Rightarrow \delta Q = \left(C_p + h \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + h \frac{\partial p}{\partial V} dV \quad \text{---(4)}$$

$$(4) \text{ et (1) : } \boxed{C_p + h \frac{\partial p}{\partial T} \Big|_V = C_v} \Leftrightarrow \boxed{h = - (C_p - C_v) \frac{\partial T}{\partial p} \Big|_V}$$

Aussi, on a: $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$

(1) $\Rightarrow \delta Q = (C_V + l \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P) dT + l \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP$ (5)

(5) et (2) $\Rightarrow C_V + l \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = C_P \Rightarrow \boxed{l = (C_P - C_V) \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P}$

De la même manière: $\boxed{\alpha = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_T}$ et $\boxed{\mu = C_P \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P}$

* Déf.: L'Énergie interne U d'un syst. représente l'énergie cinétique microscopique ainsi que l'E. potentielle associée aux forces intérieures -

* Déf.: L'Énergie totale E d'un syst. est:

$\boxed{E = E_m + U}$ où $E_m = \text{énergie mécanique}$
 $= E_p + E_c$
des forces ext. conservatives - \downarrow macros

• $E_m = \text{cte.}$ pour les forces ext. conservatives -

Rq.: • U est une fon. d'état:

$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$

III) Premier Principe de la Thermodynamique:

Il exprime la Conservation de l'Énergie. Lors d'une évolution, la variation de l'Énergie totale E du système est égale à la somme des travaux et transferts thermiques reçus par le système -

$\boxed{\Delta E = \Delta E_{\text{mec}} + \Delta U = W + Q}$

• En particulier: $\Delta E_{\text{mec}} = 0$ ou très faible par rapport à ΔU .

Le 1^{er} Principe devient: $\Delta U = W + Q.$

• Pour une transformation infinitésimale: $dU = \delta W + \delta Q.$

• Pour un cycle: $\Delta U = 0.$

1) Application au gaz parfait:

1°/ Energie interne d'un gaz parfait:

Pour N particules: $U = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = N \langle E_c \rangle$
 $\Leftrightarrow U = N \cdot \frac{1}{2} m u^2$

où $u^2 = \langle v^2 \rangle$: vitesse quadratique moyenne.

Par la théorie Cinétique des gaz: $u = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

où k : constante de Boltzmann.

n : nombre de moles.

Donc: $U = \frac{3}{2} k N T = \frac{3}{2} n \underbrace{(k N_A)}_R T$

$$\Leftrightarrow \boxed{U = n \left(\frac{3}{2} R T \right)}$$

$(k N_A) = R$: constante des gaz parfaits.

Remarque: L'Énergie interne U d'un gaz parfait ne dépend que de la température (1^{ère} loi de Joule).

1. gaz parfait monoatomique:

$$U = C_v T \Leftrightarrow \boxed{C_v = \frac{3}{2} n R}$$

• Pour 1 mole de gaz: $C_v = \frac{3}{2} R \quad (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$

2/ Principaux travaux et transferts thermiques:

1. Evolution isochore: se fait à $V = \text{cte}$ $\boxed{W = 0}$

Pour un gaz parf. : $dU = \delta Q = C_v dT \Leftrightarrow \boxed{\Delta U = Q = C_v \Delta T}$

2. évol. Isobare: A $\xrightarrow{P = \text{cte}}$ B

$$\delta W = -p dV \Leftrightarrow \boxed{W = -p(V_B - V_A)}$$

3. évol. Isotherme: $T = \text{cte}$.

$$\text{On a: } p = n \frac{RT}{V} \Rightarrow \delta W = -nRT \frac{dV}{V}$$

$$\Leftrightarrow W = -nRT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V}$$

$$\Leftrightarrow \boxed{W = nRT \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right) = nRT \ln\left(\frac{P_B}{P_A}\right)}$$

• $\boxed{\Delta U = 0}$ (U ne dépend que de T) $\Leftrightarrow W = -Q$

4. évol. adiabatique du gaz parfait: $\delta Q = 0$ ou $\boxed{Q = 0}$

$$\text{On a: } dU = \delta Q + \delta W = C_v dt = n C_{v,m} dt$$

$$\text{où: } \begin{cases} C_v = \frac{3}{2} nR \\ C_p = \frac{5}{2} nR \end{cases} \text{ et } \begin{cases} C_{v,m} = \frac{R}{\gamma-1} \\ C_{p,m} = \frac{\gamma R}{\gamma-1} \end{cases}$$

$$\text{et } \begin{cases} C_v = \frac{nR}{\gamma-1} \\ C_p = \frac{n\gamma R}{\gamma-1} \end{cases} \text{ et } \begin{cases} \gamma = \frac{5}{3} \text{ (gaz monoatom.)} \\ \gamma = \frac{7}{5} \text{ (gaz diatomique.)} \end{cases}$$

Rappels: Relation de Mayer: $C_p - C_v = nR$
ou $C_{p,m} - C_{v,m} = R$
 $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

$$\text{Ainsi: } \boxed{\Delta U = W = \frac{nR}{\gamma-1} (T_B - T_A) = \frac{P_B V_B - P_A V_A}{\gamma-1}}$$

5. Evol. adiabatique réversible - Lois de Laplace

On a : $T V^{\gamma-1} = \text{cte} \Leftrightarrow P V^{\gamma} = \text{cte} \Leftrightarrow T^{\gamma} P^{1-\gamma} = \text{cte}$

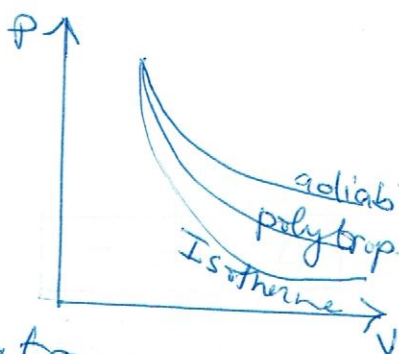
Pour une adiab.

$$\Delta U = W = C_v \Delta T.$$

Remarques: 1° Une transformation qui n'est ni isotherme, ni adiabatique rév. \rightarrow transf. polytropique - telle que :

$$P V^k = \text{cte.}$$

$\left. \begin{array}{l} k=1 : \text{ isotherme.} \\ k=\gamma : \text{ adiab.} \\ 1 < k < \gamma : \text{ polytrop.} \end{array} \right\}$



2° Pour le gaz parfait monoatomique:

$$\left\{ \begin{array}{l} C_v = \frac{3}{2} R \\ C_p = \frac{5}{2} R \end{array} \right. \text{ et } \left\{ \begin{array}{l} h = -V \\ l = p \end{array} \right. \text{ et } \left\{ \begin{array}{l} \lambda = \frac{3}{2} V \\ \mu = \frac{5}{2} p \end{array} \right.$$

IV) Notion d'Enthalpie:

Dans le cas d'une évolution isobare : $dp = 0$

On a : $p dV = p dV + V dp = d(pV)$

dmc : $dU = -p dV + \delta Q_p = -d(pV) + \delta Q_p$

$$\Leftrightarrow d(U + pV) = \delta Q_p \dots (1) \quad (\delta Q_p : \text{transfert therm. à } p = \text{cte})$$

Soit : $H = U + pV \rightarrow$ Enthalpie du syst.

$$(1) \Leftrightarrow dH = \delta Q_p \Leftrightarrow \Delta H = Q_p$$

H : grandeur extensive, fonc d'état.

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

Remarques: 1°/ $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$: capacité therm. à P. exte.

2°/ L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la T^e . (2^{ème} loi de Joule).

$$dH = C_p dT \Leftrightarrow \boxed{\Delta H = C_p \Delta T}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0$$

3°/ La variation d'énergie interne ΔU peut toujours être calculée pour une transformation réelle compliquée, par une transformation fictive pourvu qu'on garde les mêmes états final et initial. La variation ne dépend que du chemin suivi.

4°/ La connaissance de l'éq. d'état et les variations d'un chaleur spécifique en fct. de la T^e , permet de déterminer tous les coefficients calorimétriques à partir des équations déterminées dans le chapitre.

5°/ $H = U + PV$: la différence entre H et U est essentielle surtout pour les systèmes gazeux.

• Pour les liquides et les solides, les variations du terme d'énergie (PV) sont beaucoup plus petites devant ΔU : $\Delta U \approx \Delta H$.

6°/ Pour les solides et les liquides, les Capacités thermiques sont similaires: $C_p \sim C_v$.