

Chap T-phys : rappels de thermophysique (cad sans variation de composition)

I- Echange énergétique :

- **Hypothèse :**
 - Système fermé, monophasé, sans variation de constitution (pas de réaction chimique) : on ne considère qu'une transformation physique.
- **Echange énergétique :**
 - **Chaleur (Q) :**
 - Forme d'énergie dès que l'on a une différence de température entre le système et l'extérieur ou un changement d'état.
 - **Travail (W) :**
 - Nous avons d'une part le travail des forces de pressions extérieures et d'autre part le travail utile (Ex : travail électrique...) (noté classiquement W' ou W_{utile}) .
 - Ici on se limite au travail des forces de pression extérieures :
$$\delta W = - P_{\text{ext}} dV$$
 - Lors d'une transformation isobare $\Rightarrow P_{\text{ext}} = P_{\text{int}} = P$ $\delta W = - P dV$

II- Énoncé du premier principe :

- A tout système **fermé immobile**, on peut associer une fonction appelée énergie interne (notée $U(T,V,n_i)$) ayant les caractéristiques suivantes :
 - U est extensive
 - U est une fonction d'état : sa variation ne dépend pas du chemin suivi
 - $U_F - U_I = \Delta U = W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2$
 - $dU = \delta W + \delta Q$
- **Rmq** : pour une transformation isochore :
 $V = \text{cstte}$ (cad $dV = 0$) $dU = \delta Q$ et $\Delta U = Q_V$.
 - Pour un système isolé fermé on a $\Delta U = 0 \Rightarrow U = \text{cstte}$ cad conservation de l'énergie interne du système.

III- Fonction enthalpie, H :

- $H(T,P,n_i)=U+pV$ fonction d'état extensive
- Rmq :
 - pour une transformation monobare : $P_i=P_F=P_e$
 - $U_F-U_i=Q - P_e(V_F-V_i) = Q - P_F V_F + P_i V_i$
 - $\Rightarrow U_F + P_F V_F - (U_i - P_i V_i) = Q$
 - Soit $H_F-H_i = Q_p = \Delta H$

IV- U et H d'un corps pur :

- **Gaz parfait :**
 - H et U ne dépendent que de la température (lois de Joule)
 - $dU = C_v(T) dT$ et $dH = C_p(T) dT$
 - C_v (C_p) est appelé capacité calorifique à V (P) constante.
 - Relation entre C_v et C_p : $C_p - C_v = nR$ (relation de Mayer)
- **Phases condensées :**
 - Dans le cas des phases condensées, $U(T, \mathbf{P}, n_i)$, idem pour H
 - Cependant on peut dans une bonne approximation considérer que si on a une phase incompressible, $U(T)$ et $H(T)$.
 - On a de même $dU = C_v(T) dT$ et $dH = C_p(T) dT$
 - Et $C_p \approx C_v \approx C$
- **Rmq : toutes ces formules sont extensives (U, H, C_p , C_v , n) !**

V- 2nd principe : Fonction entropie

- Pour tout système il existe une fonction d'état extensive S , appelée entropie. On peut décomposer S en 2 contributions : $dS = \delta_e S + \delta_c S$
 - $\delta_e S$ est la quantité d'entropie échangée par le système avec une source à température T_e
 $\delta_e S = \delta Q / T_e$
 - $\delta_c S$ est la quantité d'entropie créée au sein du système.
et $\delta_c S \geq 0$, à l'équilibre : $\delta_c S = 0$.
- **Conséquence : Inégalité de Clausius : $\delta Q / T_e \leq dS$ ou $Q / T_e \leq \Delta S$**
 - Causes d'irréversibilité :
 - ❖ échanges thermiques
 - ❖ irréversibilité mécanique
 - ❖ irréversibilité due à la réaction chimique
- $S = k_b \times \ln(\Omega)$ avec Ω le nombre de micro-états accessibles pour un état macroscopique donné.
 - $k_b = R / N_A$ constante de Boltzmann
 - **Conséquence : plus un état est désordonné, plus il a de micro-états, plus son entropie est grande.**
- 3^{ème} principe : L'entropie de tout corps pur cristallisé est nulle au zéro absolu ($T=0 \text{ K}$) $\Rightarrow S_i(0\text{K})=0 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

VI- Formulaire

- **Fonction d'état** : sa variation ne dépend pas du chemin suivi $\Rightarrow$ **U, H et S**
- $dU = \delta W + \delta Q$
- $\delta W = - P_{\text{ext}} dV$
- **$H(T, P, n_i) = U + pV$**
- **Pour un GP** : $dU = C_v(T) dT$ et $dH = C_p(T) dT$
- Pour une phase condensée $dU \approx dH \approx C(T) dT$
- Pour une transformation isochore **$\Delta U = Q_v$**
- Pour une transformation monobare **$\Delta H = Q_p$**
- $dS = \delta_e S + \delta_c S$ avec $\delta_e S = \delta Q / T_e$ et $\delta_c S \geq 0$
- **Inégalité de Clausius** : **$\delta Q / T_e \leq dS$**
- $S = k_b \times \ln(\Omega) \Rightarrow$ **plus un état est désordonné, plus S est grande**
- **$S_i(0K) = 0 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$**