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 :

$$\delta W = - P_{ext}\, dV$$

    - Lors d'une transformation isobare $\Rightarrow P_{ext}=P_{int}=P$ $\quad \delta W = - P\, dV$

II- Enoncé 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=cstte (cad dV=0) $dU = \delta Q$ et $\mathbf{\Delta U = Q_V}$.

  - Pour un système isolé fermé on a $\Delta U = 0 \Rightarrow$ U=cstte cad conservation de l'énergie interne du système.

III- Fonction enthalpie, H :

- **$H(T,P,n_l)=U+pV$ fonction d'état extensive**

- **Rmq :**
  - pour une <u>transformation **monobare**</u> : $P_I=P_F=P_e$
  - $U_F-U_I=Q - P_e(V_F-V_I) = Q – P_FV_F + P_IV_I$
  - ⇨ $U_F + P_FV_F - (U_I – P_IV_I) =Q$
  - 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)
  - $dU = Cv(T)\,dT$ et $dH = Cp(T)\,dT$
  - Cv (Cp) est appelé capacité calorifique à V (P) constante.
  - Relation entre Cv et Cp : $Cp-Cv= nR$ (relation de Mayer)
- **Phases condensées :**
  - Dans le cas des phases condensées, $U(T,\mathbf{P},n_l)$, 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 $dU = Cv(T)\,dT$ et $dH = Cp(T)\,dT$
  - Et $Cp \approx Cv \approx C$
- **Rmq : toutes ces formules sont extensives (U, H, Cp, Cv, 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 : $\mathbf{dS = \delta_e S + \delta_c S}$
  - $\delta_e S$ est la quantité d'entropie échangée par le système avec une source à température Te

    $\mathbf{\delta_e S = \delta Q/Te}$
  - $\delta_c S$ est la quantité d'entropie crée au sein du système.

    et $\delta_c \mathbf{S \geq 0}$**, à** l'équilibre : $\delta_c \mathbf{S = 0.}$
- **Conséquence : Inégalité de Clausius : $\delta Q/Te \leq dS$ ou $Q/Te \leq \Delta S$**
  - 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.
  - kb = R/Na constante de Boltzmann
  - **Conséquence : plus un état est désordonné, plus il a de micro-états, plus son entropie est grande.**
- 3ème principe : L'entropie de tout corps pur cristallisé est nulle au zéro absolu (T=0 K) $\Rightarrow$ $\mathbf{S_i(0K)=0\ J.mol^{-1}.K^{-1}}$

VI- Formulaire

- **Fonction d'état** : sa variation ne dépend pas du chemin suivi $\Rightarrow$ **U, H** et **S**
- $dU = \delta W + \delta Q$
- $\delta W = - P_{ext}\, dV$
- **$H(T,P,n_i)=U+pV$**
- **Pour un GP : $dU = Cv(T)\, dT$ et $dH = Cp(T)\, dT$**
- 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 $\delta_e S = \delta Q/Te$ et $\delta_c S \geq 0$
- **Inégalité de Clausius : $\delta Q/Te \leq dS$**
- $S = k_b \times \ln(\Omega) \Rightarrow$ **plus un état est désordonné, plus S est grande**
- **$S_i(0K) = 0\ J.mol^{-1}.K^{-1}$**