

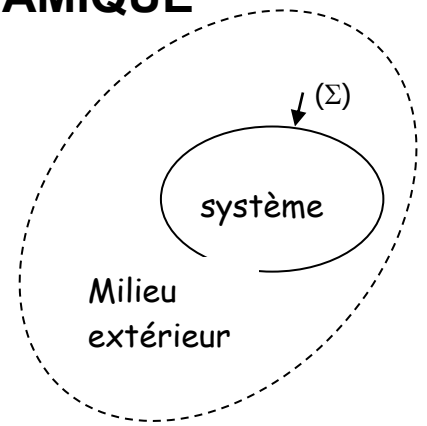
L'ESSENTIEL DE LA THERMODYNAMIQUE

1. DESCRIPTION DES SYSTEMES

1.1. Le système

Un **système** est formé d'un corps ou d'un ensemble de corps séparés du reste de l'Univers (appelé **milieu extérieur**) par une surface (Σ), surface fictive ou réelle, rigide ou déformable.

L'ensemble {système, milieu extérieur} constitue " l'Univers ".



Un système fermé est caractérisé par une quantité de matière constante à l'intérieur de la surface (Σ)

Un système isolé ne peut échanger ni matière ni énergie avec le milieu extérieur.

L'Univers constitue un système isolé.

1.2. Paramètres d'état .

Un paramètre intensif est défini en chaque point du système et ne possède pas la propriété d'additivité relative aux dimensions du système, ni à la quantité de matière du système.

Exemples : température T , pression P , masse volumique μ , ...

Un paramètre extensif est une grandeur additive liée aux dimensions du système et à la quantité de matière.

Exemples : masse m , volume V , quantité de matière n (mol), énergie, ...

2. TRANSFORMATIONS D'UN SYSTEME

2.1 Equilibre

Un système est en équilibre lorsque toutes ses variables d'état sont constantes au cours du temps.

2.2 Notion de réversibilité

Une transformation est dite réversible si elle est une suite d'états d'équilibre infiniment voisins :

- équilibre à l'intérieur du système (paramètres d'état définis à chaque instant)
- et équilibre entre le système et le milieu extérieur.

Le meilleur critère de réversibilité est de pouvoir repasser le "film" de la transformation à l'envers et de ne rien remarquer de choquant physiquement.

Les plus fréquents phénomènes à l'origine de l'irréversibilité d'une transformation sont :

- les flux de chaleur entre deux systèmes de températures différentes,
- les frottements mécaniques.

Une transformation **quasi-statique** est une succession d'états d'équilibre interne du système.

On n'impose aucune condition au milieu extérieur. La succession d'états d'équilibre doit être suffisamment lente pour qu'il y ait continuité de tous les paramètres du système.

2.3. caractéristiques d'une transformation

attention à la précision des définitions, chaque mot est nécessaire

Transformation **isotherme** : la température T du système est constante au cours de la (T).

Transformation **isochore** : le volume V du système est constant au cours de la (T).

Transformation **isobare** : la pression P du système est constante au cours de la (T).

Transformation **monotherme** : le système est en contact avec un milieu extérieur de température T_{ext} constante au cours du temps ; la température du système peut varier entre l'état initial et l'état final.

Transformation **monobare** : le système est en contact avec un milieu extérieur de pression P_{ext} constante au cours du temps ; la pression du système peut varier entre l'état initial et l'état final.

Transformation **adiabatique** : (T) au cours de laquelle il n'y a pas d'échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur.

Transformation **cyclique** : (T) pour laquelle l'état initial et l'état final sont identiques.

3. PREMIER PRINCIPE.

3.1. Energie interne et énergie totale.

L'énergie interne U d'un système thermodynamique macroscopiquement au repos est la somme de :

- l'énergie cinétique microscopique totale $E_{\text{C micro}}$ et de
- l'énergie potentielle totale d'interaction entre les particules du système $E_{\text{P int}}$

$$U = E_{\text{C micro}} + E_{\text{P int}}$$

L'énergie totale E du système est la somme de son énergie interne, de l'énergie potentielle associée aux actions extérieures et de l'énergie cinétique macroscopique, liée au mouvement d'ensemble du système ou de certaines parties du système.

$$E = U + E_{\text{P ext}} + E_{\text{C macro}}$$

3.2. Enoncé du premier principe.

Au cours d'une transformation quelconque d'un système thermodynamique fermé, la variation de son énergie totale E est égale à l'énergie échangée (grandeur algébrique) par le système avec le milieu extérieur : travail W et transfert thermique Q (ou quantité de chaleur)

$$\Delta E = W + Q$$

$W > 0$: le système reçoit effectivement du travail

$W < 0$: le système donne effectivement du travail

Dans de nombreux cas (**systèmes macroscopiquement au repos**), la variation d'énergie totale se réduit à celle de l'énergie interne du système.

Alors, entre un état initial 1 et un état final 2 : $\Delta U = U_2 - U_1 = W + Q$

ΔU ne dépend que des états 1 et 2 et non du "chemin" suivi pour aller de 1 à 2.

W et Q dépendent du chemin suivi pour aller de 1 à 2.

3.3 Travail des forces de pression ***

Au cours d'une transformation entre un état 1 et un état 2 : $W = - \int_1^2 P_{\text{ext}} \cdot dV$

Si la transformation est mécaniquement réversible, à chaque instant la pression extérieure est égale à la pression du système : $\delta W = - P dV$.

Au cours d'une transformation mécaniquement réversible entre un état 1 et un état 2 :

$$W = - \int_1^2 P \cdot dV$$

- Cas particuliers importants, travail entre un état initial i et un état final f

Transformation isochore : $W = 0$

Transformation monobare : $W = - P_{\text{ext}} (V_f - V_i)$

Transformation isobare réversible : $W = - P (V_f - V_i)$

Transformation isotherme d'un gaz parfait : $W = - nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$

3.4 Enthalpie

- On définit la fonction d'état extensive, appelée fonction enthalpie : **$H = U + PV$**

- cas d'une transformation monobare avec $P_{\text{in}} = P_{\text{fin}} = P_{\text{ext}}$ (démonstration à connaître)

Supposons que le système subisse une transformation monobare, c'est-à-dire à pression extérieure constante : il reçoit des forces de pression le travail $W = -P_{\text{ext}} (V_{\text{fin}} - V_{\text{in}})$.

Sa variation d'énergie interne est $\Delta U = U_{\text{fin}} - U_{\text{in}} = W + Q = -P_{\text{ext}} (V_{\text{fin}} - V_{\text{in}}) + Q$.

Si le système est en équilibre mécanique avec l'extérieur dans les états final et initial : $P_{\text{in}} = P_{\text{fin}} = P_{\text{ext}}$

On a alors $\Delta H = H_{\text{fin}} - H_{\text{in}} = \Delta U + (P_{\text{fin}} V_{\text{fin}} - P_{\text{in}} V_{\text{in}}) = W + Q + P_{\text{ext}} (V_{\text{fin}} - V_{\text{in}}) = Q$

$\Delta H = Q$ transfert thermique au cours d'une transformation à pression extérieure constante, avec $P_{\text{in}} = P_{\text{fin}} = P_{\text{ext}}$

4. SECOND PRINCIPE

4.1. Enoncé ***:

Pour tout système fermé il existe une fonction d'état S, appelée entropie, fonction extensive non conservative, dont la variation entre deux dates successives t_1 et t_2 ($t_2 > t_1$) s'écrit :

$$\Delta S = S_2 - S_1 = S_{\text{échange}} + S_{\text{création}}$$

$S_{\text{échange}}$: terme d'échange, lié à la chaleur échangée à travers la surface délimitant le système.
Il peut être positif si le système reçoit de la chaleur
négatif donne
ou nul ou n'échange pas

$S_{\text{création}}$: terme de production d'entropie par suite de phénomènes irréversibles à l'intérieur du système
ce terme est positif si la (T) est irréversible, nul si la (T) est réversible.

S étant une fonction d'état, ΔS ne dépend pas de la transformation suivie entre les états 1 et 2.

4.2. Cas particuliers importants ***

Système **isolé** : $\Delta S = S_{\text{création}} > 0$, l'entropie S du système augmente

Transformation **adiabatique réversible** : $\Delta S = 0$, $S = \text{cte}$, la transformation est isentropique

Transformation **réversible** : $\Delta S = S_{\text{échange}}$

Transformation **isotherme à T_0 et réversible** (cas d'une source de chaleur) : $\Delta S = Q/T_0$

Transformation où le **système est en contact avec une source de chaleur** : $S_{\text{ech}} = Q/T_{\text{source}}$

4.3. Causes d'irréversibilité

- a) existence de **forces de frottement** dont le travail se transforme systématiquement en énergie interne ou en chaleur.
- b) **non uniformité des grandeurs intensives** :
 - Masse volumique non uniforme : flux de diffusion de particules des régions de forte densité vers les régions de faible densité.
 - Température non uniforme : transfert de chaleur des régions chaudes vers les régions froides .
 - Pression non uniforme : détente de Joule.

5. CAS PARTICULIERS A CONNAITRE PARFAITEMENT

5.1 Corps condensé (liquide ou solide)

Pour un solide ou un liquide on admet que $C_p = C_v = \text{cte}$; soit c la capacité calorifique massique.

Lors d'une transformation entre un état initial (EI) et un état final (EF), avec c indépendant de T :

$$\Delta U = \Delta H = m.c.(T_f - T_i) \qquad \Delta S = m.c.\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

5.2. Gaz parfait

- Pour un gaz parfait : $H = U + PV = U + nRT$;
- relations de Mayer :

$C_{pm} = C_{vm} + R$ avec C_{pm} et C_{vm} capacités calorifiques molaires

$C_p = C_v + R/M$ C_p et C_v capacités calorifiques massiques, M masse molaire

On définit pour tout gaz le coefficient $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ Pour un GP : $C_{pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$ $C_{vm} = \frac{R}{\gamma - 1}$

- **Lors d'une transformation entre un état initial (EI) et un état final (EF), avec C_{vm} et C_{pm} indépendants de T :**

$$\Delta U = m.c_v.(T_f - T_i) = n.C_{vm}.(T_f - T_i)$$

$$\Delta H = m.c_p.(T_f - T_i) = n.C_{pm}.(T_f - T_i)$$

$$\Delta S = n C_{vm} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + n R \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = n C_{pm} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - n R \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

- Cas d'une **transformation adiabatique réversible (isentropique)** d'un GP, avec γ indépendant de T : relation de Laplace : $PV^\gamma = \text{cte} = P_i V_i^\gamma$