

GP monoatomique (atomes isolés : Ne, He, Ar, ...)

$$U_{GP, mono} = \frac{3}{2} nRT$$

GP diatomique (molécules à 2 atomes : H₂, N₂, O₂, ...)

$$U_{GP, di} = \frac{5}{2} nRT$$

Gaz parfait (GP)

$$\mathcal{E}_{p,int} = 0$$
$$U_{GP} = \mathcal{E}_{c,micro}$$

ne dépend que de T

Energie interne (en joules)

$$U = \mathcal{E}_{c,micro} + \mathcal{E}_{p,int}$$

Phase condensée incompressible et indilatable

Energie cinétique liée à un mouvement d'ensemble du système

Energie cinétique d'agitation thermique des particules à l'échelle microscopique

Energie potentielle d'interaction entre particules à l'échelle microscopique

Energie potentielle liée aux forces conservatives macroscopiques

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_{c,tot} + \mathcal{E}_{p,tot}$$

Energie totale d'un système

	GP monoatomique	GP diatomique
Capacité thermique à volume constant	$C_V = \frac{3}{2} nR$	$C_V = \frac{5}{2} nR$
Capacité thermique molaire à volume constant (J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)	$C_{V,m} = \frac{C_V}{n} = \frac{3}{2} R$	$C_{V,m} = \frac{C_V}{n} = \frac{5}{2} R$
Capacité thermique massique à volume constant	$c_V = \frac{C_V}{m} = \frac{3}{2} \frac{R}{M}$	$c_V = \frac{C_V}{m} = \frac{5}{2} \frac{R}{M}$

Gaz parfait (GP)

$$\Delta U = C_V \Delta T$$

1^{ère} loi de Joule

Energie à apporter à un système, à volume constant, pour augmenter sa température d'1 K.

$$C_V = \frac{dU}{dT} \Rightarrow \Delta U = C_V \Delta T$$

Capacité thermique à volume constant

Phase condensée incompressible et indilatable

Volume constant par définition

$$C = \frac{dU}{dT} \Rightarrow \Delta U = C \Delta T$$

Capacité thermique molaire : $C_m = \frac{C}{n}$

Ex : $C_{m,eau} = 75,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Capacité thermique massique : $c = \frac{C}{m}$

Ex : $c_{eau} = 4,18.10^3 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

Au cours d'une transformation thermodynamique, la variation d'énergie totale $\mathcal{E}$ d'un système fermé est égale à l'énergie échangée avec le milieu extérieur (sous forme de travail W ou de transfert thermique Q) :

① $\Delta(U + E_{c,macro} + E_{p,ext}) = W + Q$

Travail des forces non conservatives (en particulier, forces de pression)

② $\Delta(U + E_{c,macro}) = W + Q$

Travail de toutes les forces agissant sur le système

③ $\Delta U = W + Q$ pour un système purement thermodynamique (sans mouvement d'ensemble et dont on néglige le poids)

Travail des forces de pression et/ou des forces électriques

Transformation A : $\Delta U_{1 \rightarrow 2}^A = W_A + Q_A$

Etat initial 1

Etat final 2

Transformation B : $\Delta U_{1 \rightarrow 2}^B = W_B + Q_B$

U est une **fonction d'état** (ne dépend que de paramètres d'état) $\Rightarrow \Delta U_{1 \rightarrow 2}^A = U_2 - U_1 = \Delta U_{1 \rightarrow 2}^B$

U est extensive.

1^{er} principe $\Rightarrow W_A + Q_A = W_B + Q_B$ mais $W_A \neq W_B$ et $Q_A \neq Q_B$

Le système reçoit de l'énergie de la part du milieu extérieur $W > 0$ $Q > 0$

Le système cède de l'énergie au milieu extérieur $W < 0$ $Q < 0$

ISOTHERME

la température T du système reste constante

$$\forall t, T(t) = cste$$

ISOBARE

la pression P du système reste constante

$$\forall t, P(t) = cste$$

ISOCHORE

le volume V du système reste constant

$$V = cste$$

MONOTHERME

la température T_{ext} du milieu extérieur reste constante

$$T_{ext} = cste$$

MONOBARE

la pression P_{ext} du milieu extérieur reste constante

$$P_{ext} = cste$$

Etat d'équilibre thermodynamique initial (P_i, T_i, V_i)

Transformation

Etat d'équilibre thermodynamique final (P_f, T_f, V_f)

QUASI-STATIQUE (QS)

infiniment lente

succession d'états d'équilibre thermodynamique infiniment proches les uns des autres

REVERSIBLE

quasi-statique

sens d'évolution réversible

modèle IDEAL

IRREVERSIBLE

sens d'évolution non réversible

souvent « brutale » et rapide

Causes d'irréversibilité : gradient (= inhomogénéité) de grandeur intensive (pression, température, concentration, ...) dans le système

Etat d'équilibre thermodynamique initial

Etat d'équilibre thermodynamique final

Transformation quasi-statique : piston mobile AVEC frottement

Transformation réversible : piston mobile SANS frottement

PREMIER PRINCIPLE DE LA THERMODYNAMIQUE - BILANS D'ENERGIE

Energie interne U

Transformation d'un système thermodynamique

1^{er} principe de la thermodynamique

Travail des forces de pression

Système = gaz + piston mobile

Pour la transformation infinitésimale $A \rightarrow A'$

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

Pour la transformation macroscopique $A \rightarrow B$

$$W = \int_A^B \delta W = - \int_{V_A}^{V_B} P_{ext} dV$$

Transfert thermique (chaleur)

Energie échangée entre deux systèmes de températures différentes en contact au travers d'une paroi **diathermane** : le corps chaud cède de l'énergie thermique corps froid.

1^{er} principe $\Rightarrow Q = \Delta U - W$

Transformation **ADIABATIQUE** $\Rightarrow Q = 0$

Paroi **athermane** ou **calorifugée**

Enthalpie H

$$H = U + PV$$

(en joules)

Forme d'énergie à privilégier pour une transformation monobare ou isobare

1^{er} principe $\Rightarrow \Delta H = W_{autre} + Q$

Travail des forces autres que les forces de pression

H est une **fonction d'état** (ne dépend que de paramètres d'état).

H est extensive.

Corps pur diphasé

Enthalpie d'un système diphasé présent sous les phases 1 et 2 :

$$H = n_1 H_{m1} + n_2 H_{m2} = n \left((1 - x_2) H_{m1} + x_2 H_{m2} \right)$$
$$= m_1 h_1 + m_2 h_2 = m \left((1 - x_2) h_1 + x_2 h_2 \right)$$

Fraction molaire ou massique dans la phase 2

$$H = n \left(H_{m1} + x_2 (H_{m2} - H_{m1}) \right) = m \left(h_1 + x_2 (h_2 - h_1) \right)$$

Enthalpie massique (ou chaleur latente ℓ) de changement d'état (isotherme et isobare) 1 $\rightarrow$ 2 :

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} h = h_2(T) - h_1(T)$$

1^{er} principe $\Rightarrow \Delta_{1 \rightarrow 2} H = Q = m \Delta_{1 \rightarrow 2} h$

masse du système qui change d'état

Capacité thermique à pression constante

Energie à apporter à un système, à pression constante, pour augmenter sa température d'1 K.

$$C_P = \frac{dH}{dT} \Rightarrow \Delta H = C_P \Delta T$$

J.K⁻¹

Gaz parfait (GP)

$$\Delta H = C_P \Delta T$$

2^{ème} loi de Joule

Capacité thermique molaire à pression constante : $C_{P,m} = \frac{C_P}{n}$

Capacité thermique massique à pression constante : $c_P = \frac{C_P}{m}$

Relation de MAYER :

$$C_P - C_V = nR$$
$$C_{P,m} - C_{V,m} = R$$
$$c_P - c_V = \frac{R}{M}$$
$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$
$$C_P = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$$

Coefficient gamma :

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} = \frac{c_P}{c_V}$$

GP monoatomique : $\gamma = \frac{5}{3}$

GP diatomique : $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$ (cas de l'air)

Phase condensée incompressible et indilatable

$$H \simeq U \text{ car } PV \ll U$$
$$C_P \simeq C_V = C$$
$$\Delta H \simeq \Delta U = C \Delta T$$