

# Thermodynamique

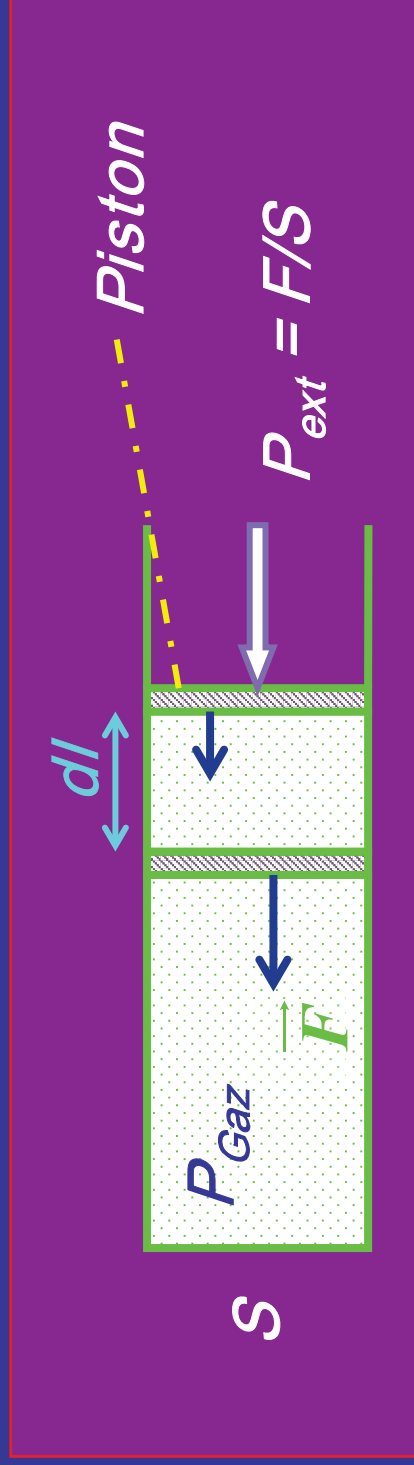
## Chapitre 0 : révision

- 0.1) Échange de travail
- 0.2) Échange de chaleur
- 0.3) Premier principe de la thermodynamique
- 0.4) Second principe de la thermodynamique



## 0.1) Échange de travail

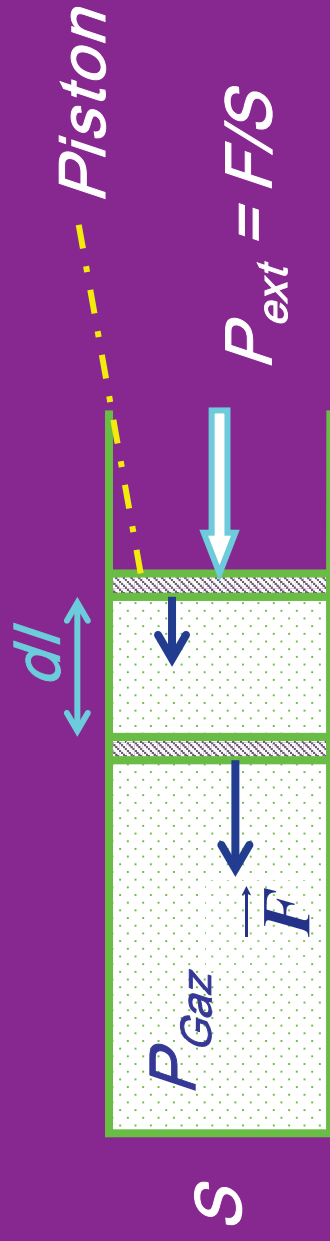
### 0.1.1) Définitions



$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{l} \quad \Rightarrow \quad |\delta W| = |\vec{F}| \cdot |d\vec{l}| = P_{\text{ext}} \cdot S \cdot |d\vec{l}| = P_{\text{ext}} \cdot dV$$

## □ Convention de signe

$$|\delta W| = P_{ext} \cdot dV$$



➤ Quand le système reçoit du travail de l'extérieur :  $\delta W > 0$

or  $dV < 0$  et  $P_{ext} > 0$   $\Rightarrow$   $\delta W = -P_{ext} \cdot dV$

➤ Quand le système fournit du travail à l'extérieur :  $\delta W < 0$

or  $dV > 0$  et  $P_{ext} > 0$   $\Rightarrow$   $\delta W = -P_{ext} \cdot dV$

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

## II.2) Chaleur

### □ II.2.1) Définition

La chaleur  $Q$  est la forme la plus dégradée de l'énergie.

$Q$  est échangée avec le milieu extérieur, et permet soit:

Une variation de température

Un changement de phase

#### *Convention :*

$Q > 0$  si elle est reçue par le système.

$Q < 0$  si elle est perdue par le système.

#### *Unités :*

La calorie (cal) : C'est  $Q$  nécessaire pour élever la température d'une masse d'eau de 1 g de  $t_1 = 14,5^\circ \text{C}$  à  $t_2 = 15,5^\circ \text{C}$ , sous pression normale.

En C.G.S.:

$[Q] = \text{cal}$  (calorie)

En S.I.:

$[Q] = \text{J}$  (Joule)

$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$

## 0.2.3) Capacité calorifique (C)

### ❑ Définition :

lorsqu'un corps absorbe une quantité de chaleur  $\delta Q$  et que sa température passe de  $T$  à  $T + dT$ , on définit sa capacité calorifique par :

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

$$[C] = J.K^{-1} \text{ en S.I.}$$

### ❑ Autre définition :

"C" est la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température d'un corps de 1K.

### ❑ Remarque:

"C" dépend de la nature du matériau et de sa température.

## II.2.4) Chaleur massique ( $C_m$ ) (chaleur spécifique)

La chaleur massique d'un corps homogène de masse  $m$  est sa capacité calorifique par unité de masse :

$$C_m = \frac{C}{m}$$

$$[C_m] = J/Kg.K$$

## II.2.5) Chaleur molaire ( $C_M$ )

La chaleur molaire  $C_M$  est la capacité calorifique d'une mole d'un corps donné :

$$C_M = \frac{C}{n}$$

$$[C_M] = J/mol.K$$

$$\text{avec } n = \frac{m}{M}$$

( Masse du corps / masse molaire)

## II.2.6) Capacité calorifique $C_p$ et $C_v$ d'un gaz



## Remarque

- ❖ D'une manière générale pour les solides et les liquides  $C_P \approx C_V$
- ❖ Pour les gaz  $C_P \neq C_V$
- ❖ On pose  $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$  ( pour tous les corps  $C_P > C_V$  et c'est  $C_P$  qui est le plus commode à déterminer expérimentalement ).

## Autres notations

Pour  $n = 1$ , au lieu de  $C_{PM}$  et  $C_{VM}$ , on utilise plutôt :  $c_p$  et  $c_v$



## Quantité de chaleur infinitésimale lors d'une transf. rév.

### II.2.9.1) Définitions

Soit un système homogène régi par l'équation  $f(P, V, T) = 0$ , faisons subir à ce système une transformation réversible  $\mathfrak{J}_{AB}$ :

$$(P, V, T) \xrightarrow{\mathfrak{J}_{AB}} (P + dP, V + dV, T + dT)$$

La quantité de chaleur élémentaire échangée lors de ce processus peut s'écrire pour  $n = 1$  (1 mole), de la manière suivante:

$$\begin{aligned} \text{Variables indépendantes : } (T, V) &\rightarrow \delta Q = c_v dT + l dV \\ \text{Variables indépendantes : } (T, P) &\rightarrow \delta Q = c_p dT + h dP \\ \text{Variables indépendantes : } (P, V) &\rightarrow \delta Q = \lambda dP + \mu dV \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_{PM} &= C_p \\ C_{VM} &= C_v \end{aligned}$$

$C_p, C_v, l, h, \lambda$  et  $\mu$  : coefficients calorimétriques

### 0.3.4) Enoncé du 1er principe

Soit une transformation thermodynamique quelconque,  $\mathcal{S}_{AB}$  :



$$\Delta U_{AB} = Q_{AB} + W_{AB}$$

### Conséquences:

1° / Si la transformation est cyclique :

$$W + Q = 0 \Rightarrow W = -Q \quad (\text{principe d'équivalence})$$

2° / Si le système est isolé, il n'échange ni travail ni chaleur :

$$W = Q = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \quad \text{ou} \quad U = \text{constante}$$

### 3° / Transformation réversible infinitésimale :

- La variation de l'énergie interne :

$$\left\{ \begin{array}{l} dU = \delta Q + \delta W \\ dU = (C_V dT + PdV) - PdV \end{array} \right. \quad \longrightarrow \quad dU = C_V dT + (1-p) dV \quad \star$$

d'autre part en écrivant  $U = f(T, V)$  :

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

En comparant les deux expressions précédentes de  $dU$ , on a :

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{et} \quad 1 - P = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

- Si la transformation est *isochore*, on n'a pas d'échange de travail:

$$dU = C_V dT \quad \Rightarrow \quad \Delta U = \int C_V dT = Q_V$$

$Q_V$  ne dépend que de l'état initial A. et de l'état final B. Elle est mesurée par les variations de  $U$ .

## 0.3.3) Enthalpie

On appelle enthalpie (chaleur interne, fonction thermique) d'un système thermodynamique la fonction d'état  $H$  définie par:

$$H = U + PV$$

Lorsqu'un système subit une transformation au cours de laquelle l'enthalpie reste constante, cette transformation est dite isoenthalpique.



## □ Variation de l'enthalpie :

$$dH = d(U + PV) = \underbrace{dU + PdV + VdP}_{\delta Q + VdP} = \delta Q + VdP$$

En tenant compte de l'expression  $\delta Q = C_p dT + h dP$  :

$$dH = C_p dT + (h + V) dP$$

D'autre part en écrivant  $H = f(T, P)$ , on peut écrire:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP$$

En comparant les deux expressions de  $dH$  :

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad \text{et} \quad h + V = \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T$$

Si la transformation est *isobare* :

$$dH = C_p dT \quad \Rightarrow \quad \Delta H = \int C_p dT = Q_p$$

$Q_p$  est mesurée par la variation de  $H$

## 0.3.5) Application aux gaz parfaits

□ Rappel : 1<sup>ère</sup> Loi de Joule  $\longrightarrow U = U(T)$  (Pour un G.P)

□ 2<sup>ème</sup> Loi de Joule :

$$\left. \begin{array}{l} H = U(T) + PV \\ PV = nRT \end{array} \right\} \longrightarrow H = H(T) \quad (\text{Pour un G.P})$$

□ Expressions des coefficients calorimétriques

En appliquant la 1<sup>ère</sup> et 2<sup>ème</sup> Loi de Joule on a :

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \iff l = P$$
$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0 \iff h = -V$$

## II.3.6) Notion d'entropie S

Pour un gaz parfait  $\delta Q$  n'est pas une différentielle totale (autrement la quantité de chaleur échangée dépend du chemin suivi), en effet :

$$\delta Q = C_V dT + PdV$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0 \\ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{nRT}{V} \right)_V = \frac{nR}{V} \neq 0 \end{array} \right.$$

□ On définit alors :  $\frac{\delta Q}{T} = dS$  qui est une différentielle totale (exacte) :

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = C_V \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T} \quad (1/T : \text{facteur intégrant})$$

En effet :  $\left( \frac{\partial C_V / T}{\partial V} \right)_T = 0$  et  $\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{P}{T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{nR}{V} \right)_V = 0$

## □ Définition :

$S$  est l'entropie du système, c'est une fonction d'état,  $S$  ne dépend pas du chemin suivi, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final :

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int_{AB} dS \\ &= \int_{AB} \frac{\delta Q}{T} \\ &= S_B - S_A\end{aligned}$$



## Entropie pour une transformation ouverte

$$\begin{array}{ccc}
 \text{❖ Réversible} & \longrightarrow & \left( \frac{\delta Q}{T} \right)^{\text{rév}} = dS \\
 & & \longrightarrow \\
 \text{❖ Irréversible} & \longrightarrow & \left( \frac{\delta Q}{T} \right)^{\text{irrév}} < dS \\
 & & \longrightarrow \\
 & & \frac{\delta Q}{T} \leq \frac{\delta Q}{T}^{\text{irrév}} \leq \frac{\delta Q}{T}^{\text{rév}} ds
 \end{array}$$

## Transformation adiabatique

❖  $\mathfrak{J}_{AB}$  transformation adiabatique réversible:

$$\Rightarrow \delta Q^{\text{rév}} = 0 \Rightarrow dS = 0 \Rightarrow S = C^{\text{te}} \quad \mathfrak{J}_{AB} : \text{isentropique}$$

❖  $\mathfrak{J}_{AB}$  transformation adiabatique irréversible :

$$\begin{array}{l}
 dS > 0 \Rightarrow S_B - S_A > 0 \Rightarrow S_B > S_A \\
 \Rightarrow S \text{ ne peut que croître}
 \end{array}$$

## Entropie des gaz parfaits pour un processus réversible

$$\delta Q = C_V dT + PdV$$

$$\delta Q = C_P dT - VdP$$

$$\delta Q = C_V T \frac{dP}{P} + C_P T \frac{dV}{V}$$

$$PV = nRT \Rightarrow$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$dS = C_V \frac{dP}{P} + C_P \frac{dV}{V}$$

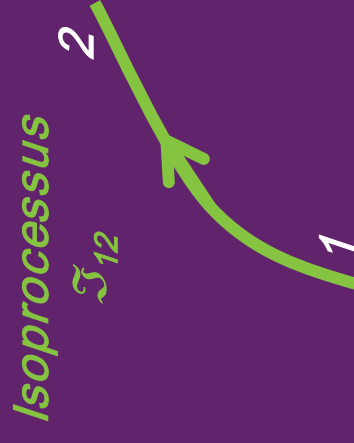
## Iso-processus réversibles $\mathfrak{T}_{12}$

$$* \text{ Isobare: } \rightarrow \Delta S_{12} = C_P \text{Ln} \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$* \text{ Isochore: } \rightarrow \Delta S_{12} = C_V \text{Ln} \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$$

$$* \text{ Isotherme: } \rightarrow \Delta S_{12} = nR \text{Ln} \left( \frac{V_2}{V_1} \right) = nR \text{Ln} \left( \frac{P_1}{P_2} \right)$$

$$* \text{ Adiab. rév.: } \rightarrow \Delta S_{12} = 0$$



## Formulation entropique du second principe

**Énoncé** : On admet l'existence d'une fonction  $S$ , appelée entropie tel que entre deux états d'équilibre  $A$  et  $B$  d'un système :

$$\Delta S = \Delta_i S + \Delta_e S$$

$\Delta_i S$  : variation d'entropie due aux phénomènes internes

$\Delta_e S$  : variation d'entropie due aux échanges avec le milieu extérieur.

❖  $\Delta_i S \geq 0$  : est la production d'entropie, (mesure le degré d'irréversibilité).

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_i S = 0 \quad \rightarrow \quad \text{transf. rév.} \\ \Delta_i S > 0 \quad \rightarrow \quad \text{transf. irrév.} \end{array} \right.$$

$$\Delta_e S = \int_A^B \frac{\delta Q}{T_S}$$

❖ Due aux échanges avec le milieu extérieur, ( $T_S = \text{temp. source}$ ,  $T_S = T_{\text{sys}}$  si la transf. rév.).

❖ Système isolé thermiquement :

$$\Delta_e S = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta S = \Delta_i S \geq 0 \quad \Rightarrow \quad S \square$$

## Entropie de l'univers

L'univers est un système qui est supposé thermiquement isolé (univers = système étudié + extérieur ). On postule que :  $\Delta S_{univ} > 0$ .  
L'entropie de l'univers ne peut qu'augmenter.



## Le troisième principe de la thermodynamique

L'entropie est donnée à une constante additive près par le second principe, le troisième principe permet de lever cette indétermination en postulant que:

*"Au zéro de la température Kelvin ( $T = 0 \text{ K}$ ),  
l'entropie de tout corps homogène vaut zéro"*

