

Expression différentielle des principes thermodynamiques

1 Ecriture différentielle des principes

1.1 Premier principe

1.1.1 Lors d'une transformation finie

On se place à l'échelle macroscopique.

Il existe une fonction d'état, appelée **énergie interne** U (en J), extensive, dont la variation au cours d'une **transformation finie** pour un **système fermé** est :

$$\Delta U + \Delta E_c = W + Q \quad (1)$$

avec : $-W$: travail reçu par le système de l'extérieur en J

$-Q$: transfert thermique reçu par le système de l'extérieur en J

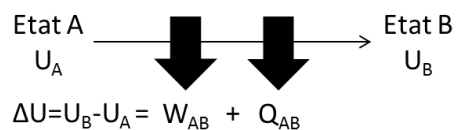
$-E_c$: énergie cinétique macroscopique en J

Remarque :

Lorsque le travail des actions extérieures se résume au travail des forces de pression, alors :

$$W = \int_{EI}^{EF} \delta W = \int_{EI}^{EF} -P_{ext} dV$$

Les termes W et Q sont qualifiés de **termes d'échange** car ils représentent des énergies échangées entre le système et le milieu extérieur. L'énergie interne et l'énergie cinétique varient au cours de la transformation, d'où l'utilisation du Δ pour symboliser cette variation.



1.1.2 Lors d'une transformation infinitésimale

On se place à l'échelle mésoscopique.

Le premier principe de la thermodynamique pour un **système fermé** s'écrit :

$$dU + dE_c = \delta W + \delta Q \quad (2)$$

Attention à la différence de notation entre d et δ :

- d est réservé aux variations d'une fonction d'état. Il s'agit de la différence entre les valeurs antérieures et postérieure à l'évolution infinitésimale.

Entre deux états A et B : $\Delta U = U_B - U_A = \int_A^B dU$

dU représente une **variation élémentaire** ou infinitésimale de l'énergie interne.

- δ s'applique à une grandeur reçue par le système durant la transformation infinitésimale.

Entre deux états A et B : $W = \int_A^B \delta W$ ou $Q = \int_A^B \delta Q$

δQ représente une **quantité élémentaire** ou infinitésimale de transfert thermique

Travail et transfert thermique dépendent du chemin suivi.

1.2 Deuxième principe

1.2.1 Lors d'une transformation finie

Il existe une fonction d'état, appelée **entropie** S (en $J.K^{-1}$), extensive, dont la variation au cours d'une transformation finie pour un **système fermé**, est :

$$\Delta S = S_{ech} + S_{créé} \quad (3)$$

avec : - S_{ech} : l'entropie échangée avec l'extérieur en $J.K^{-1}$
 - $S_{créé}$: l'entropie créée en $J.K^{-1}$

1.2.2 Lors d'une transformation infinitésimale

Le deuxième principe de la thermodynamique pour un **système fermé** s'écrit :

$$dS = \delta S_{ech} + \delta S_{créé} \quad (4)$$

Remarques :

Si le système étudié est en contact avec plusieurs thermostats de températures T_i et donc reçoit

plusieurs transferts thermiques élémentaires δQ_i , alors : $\delta S_{ech} = \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i}$

2 Etude des grandeurs énergétiques

2.1 Energie interne

2.1.1 Capacité thermique à volume constant

Capacité thermique à volume constant, C_V (en $J.K^{-1}$):

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (5)$$

2.1.2 Pour un gaz parfait

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température. Première loi de Joule :

$$dU = C_V dT \quad (6)$$

2.1.3 Pour une phase condensée

Pour une phase condensée considérée comme incompressible et indilatable, l'énergie interne ne dépend plus que de la température : $dU = C_V dT$

2.2 Enthalpie

2.2.1 Définition

Il existe une fonction d'état, appelée **enthalpie** H (en J), extensive, définie selon la relation :

$$H = U + PV \quad (7)$$

2.2.2 Capacité thermique à pression constante

Capacité thermique à pression constante, C_P (en $J.K^{-1}$) :

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (8)$$

2.2.3 Pour un gaz parfait

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température. Seconde loi de Joule :

$$dH = C_p dT \quad (9)$$

Remarques :

La **relation de Mayer** relie les capacités thermiques à pression et à volume constant pour un gaz parfait : $C_p - C_v = nR$

Rapport γ d'un gaz parfait : $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

2.2.4 Pour une phase condensée

Pour une phase condensée considérée comme incompressible et indilatable, l'enthalpie ne dépend plus que de la température : $dH = C_p dT$

De plus : $dU \approx dH \Rightarrow C_p \approx C_v \approx C$

3 Identités thermodynamiques

3.1 Première identité thermodynamique

La première identité thermodynamique est donnée par :

$$dU = TdS - PdV \quad (10)$$

On définit la température et la pression thermodynamiques d'un système à l'équilibre par :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{et} \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (11)$$

3.2 Deuxième identité thermodynamique

La seconde identité thermodynamique est donnée par :

$$dH = TdS + VdP \quad (12)$$

3.3 Transformation isentropique d'un gaz parfait

Lors d'une transformation isentropique, on peut relier la température, la pression et le volume d'un gaz parfait à l'aide d'une des trois **relations de Laplace** sous la forme :

$$PV^\gamma = cte \quad \text{ou} \quad T^\gamma P^{1-\gamma} = cte \quad \text{ou} \quad TV^{\gamma-1} = cte \quad (13)$$

4 Relations massiques

Grandeurs massiques (notées en minuscules) : $u = \frac{U}{m} (J.kg^{-1})$ $h = \frac{H}{m} (J.kg^{-1})$ $s = \frac{S}{m} (J.K^{-1}.kg^{-1})$

Premier principe : $du + de_c = \delta w + \delta q$

Second principe : $ds = \delta s_{ech} + \delta s_{créé}$

Lois de Joule : $du = c_v dT$ et $dh = c_p dT$

Identités thermodynamiques : $du = Tds - PdV$ et $dh = Tds + v dP$

Remarque :

Grandeurs molaires : $U_m = \frac{U}{n}$ $H_m = \frac{H}{n}$ $S_m = \frac{S}{n}$.