

# Expression différentielle des principes thermodynamiques

## 1 Ecriture différentielle des principes

### 1.1 Premier principe

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 :  
-  $W$  : somme des travaux des actions extérieures reçue par le système en J  
-  $Q$  : transfert thermique reçu par le système de l'extérieur en J  
-  $E_c$  : énergie cinétique macroscopique en J

Le premier principe de la thermodynamique lors d'une transformation infinitésimale d'un **système fermé** s'écrit :

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

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

Sa variation entre deux états A et B donne:  $\Delta U = U_B - U_A = \int_A^B dU$

Les termes  $W$  et  $Q$  sont qualifiés de **termes d'échange**.

$\delta Q$  représente une **quantité élémentaire** ou infinitésimale de transfert thermique.

Sa quantité reçue par le système entre deux états A et B donne :  $Q = \int_A^B \delta Q$

### 1.2 Deuxième principe

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  $J.K^{-1}$

Le deuxième principe de la thermodynamique lors d'une transformation infinitésimale d'un **système fermé** s'écrit :

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

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

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

## 2 Etude des grandeurs énergétiques

### 2.1 Energie interne

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

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

#### 2.1.1 Pour un gaz parfait

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

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

## 2.2 Enthalpie

### 2.2.1 Définition

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

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

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

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (8)$$

### 2.2.2 Pour un gaz parfait

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

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

**Relation de Mayer** :  $C_p - C_v = nR$

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

### 2.2.3 Pour une phase condensée

Pour une phase condensée considérée comme incompressible et indilatable, l'enthalpie (comme l'énergie interne) ne dépend plus que de la température. De plus :  $dU \approx dH \approx CdT$

## 3 Identités thermodynamiques

### 3.1 Première identité thermodynamique

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

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

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

### 3.3 Transformation isentropique d'un gaz parfait

Lors d'une transformation isentropique d'un gaz parfait :

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

## 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    $dh = Tds + vdP$

Remarque :

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