

Résumé — Thermodynamique

Formules, définitions et concepts clés (concis)

Différentielle totale exacte

Pour qu'une différentielle soit exacte, certaines conditions de symétrie doivent être respectées entre les dérivées secondes partielles croisées de la fonction f .

- Condition de symétrie (Théorème de Schwarz)

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

Grandeurs extensives et intensives

1. **Grandeurs extensives (Grandeurs additives)** : Ce sont des grandeurs qui dépendent de la quantité de matière ou de la taille du système (Elles sont proportionnelles à la masse du système).
 - Exemple : la masse, le volume, La quantité de matière.
2. **Grandeurs intensives (Grandeurs non additives)** : Ce sont des grandeurs qui ne dépendent pas de la taille du système.
 - Exemple : la température, la pression, la densité.

Systèmes

Définition : Le système est une portion d'espace qu'on étudie. Il est limité par une surface réelle ou fictive (arbitraire) à travers laquelle s'effectuent les échanges d'énergie et/ou de matière avec le milieu extérieur.

- **Système ouvert** : échange à la fois de matière et d'énergie avec le milieu extérieur (exemple : moteur à combustion).
- **Système fermé** : échange uniquement d'énergie (sous forme de chaleur ou de travail), mais pas de matière (exemple : gaz enfermé dans un cylindre).
- **Système isolé** : n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur (exemple : thermos parfaitement isolé).

Système : homogène & hétérogène

1. **Un système homogène** est un système qui présente les mêmes propriétés en tout point (Une seule phase et propriétés identiques partout).
2. **Un système hétérogène** est un système qui contient plusieurs phases ou plusieurs zones ayant des propriétés différentes

Transformation réversible, irréversible et quasi-statique

1. **Une transformation réversible** est une transformation idéale, qui peut être inversée sans laisser de trace ni modifier l'état de l'environnement.
 - Toujours en équilibre.
 - Se fait de manière infinitésimement lente.
2. **Une transformation irréversible** est une transformation réelle, qui ne peut pas être inversée sans laisser de modifications dans le système ou l'environnement.
 - Hors équilibre.
 - Rapide, brutale, non contrôlée.
3. **Une transformation quasi-statique** est une transformation très lente, effectuée par une succession d'états presque à l'équilibre.
 - À chaque instant, le système est très proche d'un état d'équilibre.
 - Transformation lente.

Coefficients thermo-élastiques

Les coefficients thermoélastiques décrivent la relation entre les variations de pression, volume et température dans un fluide.

— Coefficient de compressibilité isotherme :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

— Coefficient de dilatation isobare

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

— Coefficient de compression isochore

$$\beta_V = -\frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

— Relations importantes pour un gaz parfait

$$\chi_T = \frac{1}{P}, \quad \beta_V = \frac{1}{T}, \quad \alpha = \frac{1}{T},$$

— Relations entre les coefficients :

$$\alpha_P = \chi_T \beta_V P$$

Principe zéro (équilibre thermique)

Si deux systèmes sont chacun en équilibre thermique avec un troisième, ils sont en équilibre thermique entre eux.

Gaz parfait

— **Définition** : Un *gaz parfait* est un gaz dont le comportement peut être décrit par la relation (Équation d'état) :

$$PV = nRT$$

où P est la pression, V le volume, n la quantité de matière, R la constante des gaz parfaits, et T la température absolue.

— **Hypothèses** :

- Les molécules sont considérées comme des points matériels sans volume propre.
- Il n'existe aucune interaction (attractive ou répulsive) entre les molécules, sauf lors des chocs.
- Les chocs entre molécules et avec les parois sont parfaitement élastiques.

Gaz réel

— **Définition** : Un *gaz réel* est un gaz dont le comportement s'écarte de celui du gaz parfait, notamment à haute pression ou à basse température. Les interactions entre molécules et le volume propre de celles-ci ne peuvent plus être négligés.

— **Différences principales avec un gaz parfait** :

- Les molécules possèdent un **volume propre** non nul.
- Il existe des **forces d'attraction et de répulsion** entre les molécules.

— Les chocs ne sont plus strictement élastiques.

— **Équation d'état approchée (Van der Waals)** :

$$\left(P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right) (V - nb) = nRT$$

où :

- a corrige les **forces d'attraction** entre molécules,
 - b corrige le **volume propre** des molécules.
- **Cas limites** : Lorsque la pression est faible ou la température élevée, le gaz réel tend vers un **comportement parfait** :

$$PV \approx nRT$$

Travail (Transformations réversibles)

— Travail élémentaire : $\delta W = -P dV$

— **Transformation isochore** ($V = \text{Cst}$) :

$$W = 0$$

— **Transformation isobare** ($P = \text{Cst}$) :

$$W = - \int_i^f P dV = P (V_i - V_f)$$

— **Transformation isotherme** ($T = \text{Cst}$) :

$$W = - \int_i^f P dV = -nRT \int_i^f \frac{dV}{V}$$

$$W = nRT \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right)$$

- **Transformation adiabatique** ($PV^\gamma = \text{Cst}$) :

$$W = - \int_i^f P dV = - \int_i^f PV^\gamma \frac{dV}{V^\gamma}$$

$$W = -PV^\gamma \int_i^f \frac{dV}{V^\gamma}$$

$$W = -PV^\gamma \left[\frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]_i^f = \frac{P_f V_f - P_i V_i}{\gamma - 1}$$

La chaleur

La **chaleur** Q est l'énergie échangée entre deux systèmes ou entre un système et son environnement, due à une **différence de température**. Elle se mesure en **joules (J)**.

- La **Chaleur sensible** est la quantité de chaleur qui **modifie la température** d'un corps sans changer son état.

$$Q = mC\Delta T$$

où :

- m : masse du corps,
- C : capacité calorifique massique,
- ΔT : variation de température.
- La **chaleur latente** est la quantité de chaleur échangée lors d'un **changement d'état** (fusion, vaporisation, solidification, condensation) sans variation de température.

$$Q = mL$$

où :

- m : masse du corps,
- L : chaleur latente spécifique (fusion, vaporisation...).

Chaleur (Transformations réversibles)

- **Transformation isochore** ($V = \text{Cst}$) :

$$Q = mC_v(T_f - T_i)$$

- **Transformation isobare** ($P = \text{Cst}$) :

$$Q = mC_p(T_f - T_i)$$

- **Transformation isotherme** ($T = \text{Cst}$) :

$$Q = -W = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

- **Transformation adiabatique** ($Q = 0$) :

$$Q = 0$$

Aucun échange de chaleur avec l'extérieur, toute variation d'énergie interne est due au travail.

Premier principe

Le premier principe exprime la conservation de l'énergie dans un système thermodynamique. Il relie trois grandeurs : la chaleur Q , le travail W et l'énergie interne U

$$\Delta U = Q + W$$

Les limites du premier principe

1. Il ne distingue pas les transformations possibles des impossibles
 - D'après le 1^{er} principe, une transformation inverse pourrait toujours se produire.
2. Il ne donne pas de limite au rendement des machines, Selon le 1^{er} principe, une machine pourrait transformer toute la chaleur reçue en travail (Cela contredit l'expérience).

Les lois de Joule

1. Première loi de Joule

- Pour un gaz parfait, l'énergie interne U dépend uniquement de la température.

$$dU = mc_v dT$$

2. Deuxième loi de Joule (loi de Joule-Gay-Lussac)

- Pour un gaz parfait, l'enthalpie H dépend uniquement de la température.

$$dH = mc_p dT$$

Relation de Mayer

La relation de Mayer relie les capacités calorifiques à pression constante et à volume constant pour un gaz parfait (Conséquence directe des lois de Joule).

$$mc_p - mc_v = nR$$

$$C_p - C_v = nR$$

$$C_{pM} - C_{vM} = R$$

- c_p et c_v : capacités calorifiques massiques, en J/(kg · K).
- C_p et C_v : capacités calorifiques, en J/K.
- C_{pM} et C_{vM} : capacités calorifiques molaires, en J/(mol · K).

Loi de Laplace

La loi de Laplace décrit la relation entre pression et volume lors d'une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait.

- Relation pression-volume

$$PV^\gamma = \text{constante}$$

- Relation température-volume

$$TV^{\gamma-1} = \text{constante}$$

- Relation température-pression

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = \text{constante}$$

Deuxième principe de la thermodynamique

Le deuxième principe introduit la notion d'entropie, et fixe le sens naturel des transformations.

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$