CHAPITRE T1

Principes de la thermodynamique

Ce chapitre va nous servir de base pour tout le bloc de thermodynamique, mais aussi pour le bloc de thermochimie qu'on fera plus tard.
On y fait des rappels de première année et on introduit une nouvelle façon de décrire les transformations : la succession de transformations infinitésimales.

I - Rappels de PTSI

Rappel - Transformation thermodynamique

I.A - Système et grandeurs d'état

Définition (Système thermodynamique)

Corps (ou ensemble de corps) séparé du milieu extérieur par une surface fermée appelée **surface de contrôle** (qui peut être réelle ou fictive).

En fonction des échanges que permet cette surface, on peut qualifier différemment un système thermodynamique :
Système **ouvert** : le système peut échanger de la matière et de l'énergie avec l'extérieur.
Système **fermé** : le système peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec l'extérieur.
Système **isolé** : le système ne peut échanger ni matière ni énergie avec l'extérieur.

Définition (Grandeurs d'état)

On appelle grandeur d'état une grandeur macroscopique physique mesurable et caractéristique de l'état d'un système thermodynamique.

Rappel - Notations

Remarque
On pourra parfois distinguer *variable* d'état et *fonction* d'état. Les deux sont des grandeurs d'état, mais on réserve généralement *variable* d'état aux grandeurs indépendantes dont la connaissance suffit à connaître entièrement l'état du système et donc les autres grandeurs d'état. Les autres grandeurs d'état peuvent alors être calculées comme des fonctions des variables d'état, d'où leurs noms de *fonctions* et *variables* d'état.
En général, il faut 4 variables pour décrire entièrement un état (on choisit souvent T, P, n et V), mais en thermochimie on ajoutera une $5^{\text{ème}}$ variable : l'avancement ξ.

Vocabulaire

Un paramètre d'état peut être :

- ▷ **extensif** : il est alors proportionnel à la masse. Ce sont des grandeurs additives
  ex : masse, volume
- ▷ **intensif** : il est alors indépendant de la taille du système. Ce sont des grandeurs NON additives
  ex : pression, température

Remarque / Astuce

Pour savoir si un paramètre est intensif ou extensif, on prend un système **à l'équilibre** et on le divise en 2

- ▷ SOIT le paramètre concerné est divisé par 2, dans ce cas le paramètre est extensif
- ▷ SOIT le paramètre reste le même, dans ce cas, il est intensif

Propriété importante des grandeurs d'état

I.B - Equilibre thermodynamique

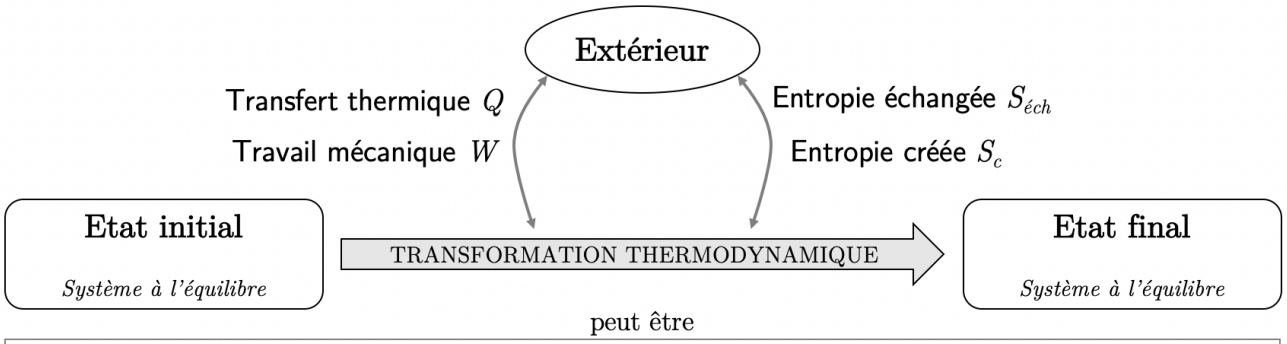
Définition (Equilibre thermodynamique)

Équilibre mécanique

Équilibre thermique

Équilibre physico-chimique

I.C - Transformation thermodynamique



peut être

Conditions sur le milieu extérieur « mono- »

- Monobare : $P_{ext} = cste$
- Monotherme : $T_{ext} = cste$

Conditions sur les grandeurs d'état du système « iso- »

- Isobare : $P = cste$
- Isotherme : $T = cste$
- Isentropique : $S = cste$
- Isochore : $V = cste$
- Isenthalpique : $H = cste$

Conditions sur les échanges avec l'extérieur

- Adiabatique : $Q = 0$
- Réversible : $S_c = 0$

Conditions sur l'évolution du système

- Quasi-statique : la transformation est une succession d'états d'équilibres très proches
- Mécaniquement réversible : l'équilibre mécanique est à chaque instant vérifié

Remarque
On ne confond PAS transformation ADIABATIQUE et transformation ISOTHERME !

I.D - Premier Principe de la thermodynamique

I.D.1 - Enoncé du premier principe

Énoncé du premier principe de la thermodynamique

Remarque
En général, on néglige les variations d'énergie mécanique et le premier principe s'écrira donc usuellement : « Pour tout système fermé il existe une grandeur d'état U extensive appelée énergie interne, telle que pour une évolution entre deux états d'équilibre on a $\Delta U = W + Q$ »

Remarque ⚠
U est une fonction d'état, on note donc sa variation au cours d'une transformation ΔU. En revanche, W et Q NE SONT PAS des grandeurs d'état : elles dépendent du chemin suivi et ne sont pas des variations. On ne mettra donc JAMAIS de Δ devant ces grandeurs !

Dans le cas d'une transformation isobare OU {monobare + $P_i = P_f = P_{ext}$}, on utilise souvent le premier principe « version H » :

Définition (Enthalpie d'un système)

On appelle **enthalpie** d'un système la fonction d'état :

$$H = U + PV$$

où U est l'énergie interne du système, P sa pression et V son volume.
L'enthalpie s'exprime en Joule.

1er principe « version H »

Pour un système fermé qui suit une transformation **monobare** ($P_{ext} = cst$) ET telle que $P_i = P_f = P_{ext}$ OU une transformation **isobare**, alors

$$\Delta H = W' + Q$$

avec W' les travaux autres que ceux des forces de pression.

I.D.2 - Calcul du travail

Travail des forces de pression

Le travail des forces de pression (ou forces pressantes) dues à une pression P_{ext} est

$$W = \ominus \int_{V_i}^{V_f} P_{ext} dV$$

Remarque ⚠
P_{ext} prend en compte TOUTE pression qui s'exerce sur le système. Dans l'exemple d'une masse m posée sur un piston de surface S, on a $P_{ext} = P_{atm} + \frac{mg}{S}$.



Application - Calcul du travail des forces pressantes pour différentes transformations

Calculer le travail des forces pressantes dans le cas d'une transformation

1. monobare
2. isochore
3. isotherme et mécaniquement réversible d'un gaz parfait.

I.D.3 - Calcul du transfert thermique

Méthode - Déterminer un transfert thermique lors d'une transformation

Généralement, on utilisera le premier principe pour déterminer Q.

- ▷ Définir le système
- ▷ Ecrire le premier principe : $\Delta U = W + Q$
- ▷ Calculer $\Delta U = C_V \Delta T$ *(à justifier proprement, cf cours de PTSI)*;
- ▷ Calculer W *(cf partie précédente)*
- ▷ En déduire $Q = \Delta U - W$



Application

Calculer le transfert thermique pour :

1. une transformation isochore d'une phase condensée idéale de T_1 vers T_2 ;
2. une transformation isotherme quasi-statique d'un gaz parfait de V_1 à V_2 ;
3. une transformation isobare pour un gaz parfait de T_1 vers T_2.

I.E - Second Principe de la thermodynamique

Énoncé du second principe de la thermodynamique

▷ A tout système **fermé**, on associe une **fonction d'état**, notée S et appelée **entropie** (en J.K^{-1}).
▷ Pour une évolution quelconque d'un système fermé, la variation d'entropie entre l'EI et l'EF se décompose en deux termes :

$$\Delta S = S_{créée} + S_{éch}$$

$S_{créée}$ est l'entropie créée et $S_{éch}$ est l'entropie échangée.

Remarque
L'entropie est une fonction d'état. Ainsi, la variation d'entropie ne dépend pas du chemin suivi pour aller d'un état initial à un état final, mais uniquement de ces états et on la notera ΔS.

EN REVANCHE, $S_{créée}$ et $S_{éch}$ NE SONT PAS des fonctions d'état ! Elles dépendent du chemin suivi et on n'écrira JAMAIS de Δ devant ces grandeurs.

Expression de l'entropie échangée pour une transformation monotherme

Pour une transformation monotherme (généralement contact avec un thermostat de température T_{ext}), on a l'entropie échangée liée au transfert thermique :

$$S_{éch} = \frac{Q}{T_{ext}}$$

Méthode - Déterminer une entropie créée lors d'une transformation

Généralement, on utilisera le second principe pour déterminer $S_{créée}$.

- ▷ Définir le système
- ▷ Ecrire le premier principe : $\Delta S = S_{éch} + S_{créée}$
- ▷ Calculer ΔS *(selon la nature du système)*;
- ▷ Calculer Q *(cf bloc méthode précédent)*, et en déduire $S_{éch}$
- ▷ En déduire $S_{créée} = \Delta S - S_{éch}$

II - Ecriture différentielle des principes

II.A - Transformation infinitésimale

Définition (Transformation infinitésimale)

Remarque

Notations spécifiques

Remarque mathématique
d est pour *différentielle* : « dU » se dit « différentielle de U »
Il s'agit d'une variation infinitésimale de la grandeur U pour une variation infinitésimale de ses variables.
Ainsi on pourra écrire indifféremment, si U est écrite comme fonction de P et V :

$$dU = U(P + dP, V + dV) - U(P, V)$$

$$dU = \left.\frac{\partial U}{\partial P}\right|_{V=cste} dP + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_{P=cste} dV$$

Outil mathématique
On utilisera souvent

$$f(x, y, z + dz) - f(x, y, z) = \frac{\partial f}{\partial z} dz$$

Pour s'en convaincre, deux approches :

- Par l'accroissement fini :
  par définition,
  $$\frac{\partial f}{\partial z} = \lim_{h \to 0} \frac{f(x, y, z + h) - f(x, y, z)}{h}$$
  et par définition, $dz \to 0$, on peut donc approximer
  $$\frac{\partial f}{\partial z} = \frac{f(x, y, z + dz) - f(x, y, z)}{dz}$$
- Par un développement limité à l'ordre 1 :
  $$f(x, y, z + dz) = f(x, y, z) + \frac{\partial f}{\partial z} \times (z + dz - z) = f(x, y, z) + \frac{\partial f}{\partial z} dz$$

Dans le cas précédent :

II.B - Principes en écriture différentielle

1er principe différentiel

Expression du travail élémentaire des forces pressantes

Pour une transformation infinitésimale, on a

$$\delta W_{press} = -PdV$$

où P est la pression du système sur la transformation (définie car la transformation infinitésimale est quasi-statique)

Démonstration

2nd principe différentiel

Expression de l'entropie échangée élémentaire

Pour une transformation infinitésimale, on a

$$\delta S_{éch} = \frac{\delta Q}{T}$$

où T est la température du système sur la transformation (définie car la transformation infinitésimale est quasi-statique)

Démonstration

II.C - Identités thermodynamiques

Identités thermodynamiques pour un système fermé de composition constante

Démonstration

Corollaire 1 - expressions de ΔS

Les identités thermodynamiques permettent de retrouver les formules de ΔS donnée sans démonstration en PTSI.

Pour une phase condensée idéale : $\Delta S = C \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$

Pour un gaz parfait :

$$\Delta S = C_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$\Delta S = C_P \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$$

$$\Delta S = C_V \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right) + C_P \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

où T_f (resp. T_i) est la température du système à l'état final (resp.initial), P_f (resp. P_i) est la pression du système à l'état final (resp.initial), V_f (resp. V_i) est le volume du système à l'état final (resp.initial).

Remarque

Ces expressions ne seront plus données dans les énoncés et je ne conseille pas forcément de les apprendre par cœur, mais il faut savoir les retrouver rapidement !

Démonstration



Corollaire 2 - interprétation de T et P

Sommaire

I Rappels de PTSI 1
I.A Système et grandeurs d'état 1
I.B Equilibre thermodynamique 2
I.C Transformation thermodynamique 3
I.D Premier Principe de la thermodynamique 3
I.D.1 Enoncé du premier principe 3
I.D.2 Calcul du travail 4
I.D.3 Calcul du transfert thermique 5
I.E Second Principe de la thermodynamique 6
II Ecriture différentielle des principes 7
II.A Transformation infinitésimale 7
II.B Principes en écriture différentielle 8
II.C Identités thermodynamiques 9