

## Première partie

# Introduction et concepts généraux

La thermodynamique est la science des transformations de la matière et de l'énergie.

## 1 Impossibilité d'une description exacte des systèmes macroscopiques

### Phases condensées

Taille de la molécule, **peu dilatables et peu compressibles**.

**Solide** : Les molécules sont **constamment les mêmes voisines**.

**Liquide** : Les molécules changent **progressivement de voisines**

### Phase diluée

La distance moyenne entre les deux molécules est très grande, les **gaz sont très compressibles et dilatables**.

### Agitation thermique

.

- **Vibrations pour les solides**
- Déplacement les unes **par rapport aux autres dans les liquides**
- **Collisions ou trajectoire rectilignes dans les gaz**

### Quelques formules

$$PV = nRT$$

$$V_m = \frac{V}{N}$$

Théorème d'équipartition de l'énergie :  $\frac{1}{2}k_B T$

$$R = N_A k_B$$

$$E_c = \frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T \Rightarrow v_q m = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

On arrive avec un temps moyen entre 2 collisions de 1ns

## 2 Cadre de la thermodynamique

### Système

L'univers moins le système est appelé le **milieu extérieur**.

Un système peut échanger avec le milieu extérieur :

- **De la matière (fermé / ouvert)**
- De l'énergie sous la forme de travail mécanique
- De l'énergie sous la forme de travail électrique
- **De l'énergie sous la forme de chaleur (adiabatiques / diathermanes)**

## Variables, fonctions et équations d'état

**Variables d'état** : grandeurs qui caractérisent l'état macroscopique.

- Les variables **extensives**, proportionnelles à la taille du système.
- Les variables **intensives**, indépendantes de la taille du système.
- Les variables **additives**, si elle est égale à la somme de ses valeurs pour chaque sous système.

## Remarques

- Une variable ni doublée, ni constante lorsqu'on double le système n'est ni extensive, ni intensive.
- Le rapport de deux variables extensives est une **variable intensive de densité**.
- Si les variables intensives sont constantes **spatialement** alors le système est **homogène**, si elles le sont **temporellement** alors il est **stationnaire**.
- Les **quantités énergétiques** du systèmes sont des **fonctions d'état**.

## Remarques sur les gaz parfaits

Empiriquement établie par Avogadro elle ne décrit pas la totalité des caractéristiques des gazs.

Il y a eu donc plusieurs corrections :

Equation de Van der Waals :  $(P + \frac{n^2a}{v^2})(V - nb) = nRT$

Equation de Dieterici :  $P \exp(\frac{na}{RTV})(V - nb) = nRT$

Equation d'état de Berthelot :  $(P + \frac{a}{TV^2})(V - nb) = nRT$

## 3 Etat d'équilibre

**Etat d'équilibre thermodynamique** : Situation particulière où le **système n'échange rien**, ses grandeurs d'états sont constantes et bien définies.

**Etats d'équilibre contraints** : Dispositif interne au système qui **maintient l'inhomogénéité des grandeurs d'états intensives** tout en permettant **l'équilibre thermodynamique**.

**Etats d'équilibre naturels** : **Absence de toute contrainte interne**, il est en équilibre thermique avec l'extérieur et en équilibre mécanique.

**Equilibre osmotique** : Absence **d'échange de matière**.

**Equilibre Thermique** : Absence **d'échange de température**.

## 4 Transformations - Retour à l'équilibre

### Définition

Une transformation est le passage d'un état d'équilibre initial à un état d'équilibre final sous **l'influence d'une perturbation**, c'est à dire une **modification du milieu extérieur**.

Lorsque l'état final est identique à l'état initial, la transformation est dite **cylique**.

Lorsque la transformation est une modification infiniment petite des paramètres externes elle est dite **infinitésimales ou élémentaires**.

Contrairement aux états d'équilibre, au cours des transformations, les grandeurs d'état n'ont donc pas une valeur unique.

## Différents types de réactions

**Quasi statique** : Induite par une **modification progressive** en laissant au système le temps à chaque étape.

Il y a des états **d'équilibre intermédiaires**.

**Réversible** : C'est une succession **d'états d'équilibre infiniment voisins**, dans une transformation réversible les variables d'états sont définies à chaque instant, la transformation est quasi statique sans source d'irréversibilité.

**Irréversible** : C'est une **modification brusque** du système.

Type	Caractéristiques
Isotherme, $T = cte$	Transformation réversible
Isobare, $P = cte$	Transformation quasi statique, pas forcément réversible
Isochore, $V = cte$	/
Isentropique, $entropie = cte$	Transformation adiabatique et réversible
Monotherme, $T = var, T_i = T_f$	Transformation irréversible
Monobare $P = var, P_i = P_f$	Transformation irréversible
Adiabatique	Pas d'échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur

Les notions de thermostat et pressio-stat caractérisent des systèmes dont la taille est suffisamment grande pour qu'un apport reste négligeable (atmosphère par exemple).

## Deuxième partie

# Energie - Echanges d'énergie

L'énergie est la **capacité d'un système à produire un travail** (lumière, chaleur, électricité). Le premier principe de la thermodynamique exprime cette conservation de l'énergie.

## 1 Energie d'un système

### Expression générale

$$E_c = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2$$
$$E = E_c + E_p^{int} + E_p^{ext}$$

### Distinction entre énergie macroscopique et énergie interne

$$E = E_c^M + E_p^{ext} + E_c^* + E_p^{int}$$

### Energie interne U

$$U = E_c^* + E_p^{int}$$

L'énergie interne est une grandeur **extensive et additive**.

Théorème d'équartition de l'énergie :  $U = \text{degré de liberté} \cdot \frac{1}{2} k_b T$  pour les molécules  $U = \text{degré de liberté} \cdot \frac{1}{2} RT$  pour les moles.

### Principe de conservation de l'énergie - Conséquences

**Principe de conservation de l'énergie** : l'énergie ne se crée pas, ne disparaît pas, elle se conserve et éventuellement se transforme.

- L'énergie d'un système isolé est constante
- Pour que l'énergie d'un système varie il faut des échanges avec le milieu extérieur
- L'énergie d'un système isolé à l'équilibre thermodynamique est constante

## Température et pression

### Température

La **température** se traduit par l'**agitation thermique** des particules à l'échelle microscopiques.

Pour un gaz monoatomique contenant N particules sans interactions, chaque particule possède 3 degrés de liberté.

$$U_{GP}^{mono} = \frac{3}{2}nN_A k_B T = \frac{3}{2}nRT$$

Pour un gaz parfait diatomique on a :  $\frac{1}{2}m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T$  et  $U_{GP}^{diatom} = \frac{5}{2}nRT$

L'énergie interne n'est **fonction que de la température**.

### Pression

La pression est une **grandeur scalaire**, son unité SI est le Pascal et  $1Pa = 1N.m^{-2}$

### Travail

Le travail est l'énergie fournie par une force à un système lorsque son point point d'application se déplace.

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

$$W = \int \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

### Travail des forces extérieures de pression

La force de pression extérieure vaut :  $\vec{F} = -P_{ext}S \cdot \vec{e}_x$  son travail élémentaire est  $\delta W = -P_{ext}dV$

Le travail positif est reçu par le système alors que le négatif est cédé par le système.

Attention, le calcul du travail W va dépendre de la façon dont la pression  $P_{ext}$  est appliquée.

Si la pression est brutale :  $W = \int -P_{ext}dV = -P_{ext}\Delta V$

Si la pression est quasi statique  $P_{ext} = P_{int} = \frac{nRT}{V} = \frac{nRT_{ext}}{V}$

### Travail électrique

$$P = ui$$

$$\delta W = Pdt = uidt = udq$$

### Chaleur

Le transfert de chaleur Q ne s'exprime pas de manière intrinsèque à l'aide de grandeurs macroscopiques.

## 2 Premier principe

Le premier principe ou bilan d'énergie interne postule que lors d'une transformation infinitésimale, la variation d'énergie interne du système vaut :

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Pour une transformation finie :  $\Delta U = U_f - U_i = W_{ext} + Q_{ext}$

Lorsque seules les forces de pression sont présentes alors  $dU = \delta Q - P_{ext}dV$

Pour un gaz parfait monoatomique :  $\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T = \frac{3}{2}nR(T_f - T_i)$

## 3 Calorimétrie et enthalpie

### Tranferts thermiques

Le premier principe se traduit par  $Q = \Delta U - W$

### Transformation isochore - Enthalpie H

$V = cte, dV = 0 \Rightarrow \delta W = 0$  et  $W = 0 \Rightarrow \Delta U = Q_{ext}$

### Transformation isobare

$$W_{ext} = -P_{ext}\Delta V$$

On a aussi  $P_i = P_f = P_{ext}$ .

On définit l'enthalpie :  $H = U + PV$  donc lors d'une transformation isobare :  $\Delta H = Q_{ext}$

### Capacité thermique

La capacité thermique est l'énergie qu'il faut lui apporter pour augmenter sa température d'1K.

### Calorimétrie à volume constant

$$dU = \delta Q$$

On définit la capacité thermique à volume constant  $C_v = \frac{\delta U}{\delta T}$

On définit le coefficient calorimétrique :  $l = P + \frac{\delta U}{\delta V}$

On a donc :  $dU = C_v dT = \delta Q$  si  $C_v$  est constant on a  $\Delta U = C_v \Delta T = Q_{ext}$

### Cas des gaz parfaits

$$U_{GP}^{mono} = \frac{3}{2}nRT = C_v T$$

$$U_{GP}^{diatom} = \frac{5}{2}nRT = C_v T$$

### Calorimétrie à pression extérieure constante

$$dH = \delta Q$$

On définit la capacité thermique à pression constante  $C_p = \frac{\delta H}{\delta T}$

$$H = C_p T$$

### Cas des gaz parfaits

$$H = \frac{5}{2}nRT = C_p T$$

$$C_p^{mol} - C_V^{mol} = R$$

La relation de Mayer traduit clairement le fait qu'il faut plus d'énergie pour chauffer un gaz parfait à l'aide d'une transformation isobare qu'à l'aide d'une transformation isochore.

### Coefficient isentropique $\gamma$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

Monoatomique	Diatomique
$C_v = \frac{3}{2}nR$	$C_v = \frac{5}{2}nR$
$C_p = \frac{5}{2}nR$	$C_p = \frac{7}{2}nR$
$\gamma_{mono} = \frac{5}{3}$	$\gamma_{dia} = \frac{7}{5}$

### Loi de Dulong et Petit

Pour les phases condensées liquide et solides on a  $dH = dU$  donc  $C_v = C_p = C = 3nR$

## Troisième partie

# Entropie et second principe

## 1 Introduction

Premier principe de la thermodynamique : conservation. Cela ne nous donne aucune information sur la réversibilité du système.

On définit donc une nouvelle variable d'état : **l'entropie** ce qui amène le second principe : **l'évolution**.

## 2 Equilibre

Lors des transformations d'énergie, l'énergie interne dépend des variables extensives.

Grâce à la méthode de Boltzmann on a une simplification considérable lors du passage de l'échelle atomique à macroscopique.

1. **Etat microscopique est inobservable car la mesure est une moyenne.** ( $t_{mesure} = 10^{-3}s$ , système  $10^7$  états).
2. **Variable d'état stationnaire à l'équilibre.**
3. **Répartition uniforme de la matière.** (ergodique)

Le nombre total d'état est :  $\Omega = \Omega_{EN} \Omega_{Pos} = cte \cdot T^{\frac{3N}{2}} \cdot C_{N_0}^N$

Où  $C_{N_0}^N \sim (\frac{N_0}{N})^N = (\frac{V}{Nv_0})^N$

## 3 Entropie

**L'entropie est directement liée au désordre du système, lui-même lié à  $\Omega$  (plus le nombre d'état est grand, moins le système est ordonné).**

Ainsi on a

$$S = k_b \ln(\Omega) = f(U, V, N)$$

en  $J.K^{-1}$

### Détente de Joule-Gay-Lussac

Lorsqu'on relâche une contrainte dans un système isolé, il se produit une transformation irréversible qui produit une augmentation de l'entropie. Autrement dit, l'entropie est **maximale pour l'état d'équilibre naturel**.

De plus si le système est isolé et subit une transformation **réversible on a  $dS_{isol} = 0$** .

### Identité thermodynamique

On définit la température thermodynamique :  $T = (\frac{\partial U}{\partial S})$ . On a donc :

$$dU = -PdV + TdS + \mu dN$$



## Sens de transfert de la chaleur

La chaleur est toujours transférée du chaud vers le froid.

## Deuxième principe

La chaleur ne passe jamais spontanément d'un corps froid à un corps chaud ainsi le deuxième principe peut s'énoncer de la manière suivante :

La variation d'entropie d'un système lors d'une transformation est la somme de l'entropie créée et de l'entropie échangée lors d'un échange de chaleur avec l'extérieur.

$$\Delta S = \Delta S^C + \Delta S^E$$

Une transformation sera qualifiée d'isentropique si elle est réversible et adiabatique. De plus on peut aussi dire

$$\Delta S_{univers} = \Delta S^C \geq 0.$$

L'entropie est une quantité qui augmente, contrairement à l'énergie qui se conserve de façon globale.

## Quatrième partie

# Généralités sur les gaz - Transformations

## 4 Gaz parfaits

### Définition

A température constante, la variation de pression d'une masse donnée de gaz est inversement proportionnelle à celle de son volume.

$$PV = Cte$$

### Loi de Gay-Lussac

A pression constante, le volume occupé par une masse donnée de gaz est proportionnel à la température.

$$V = bT$$

### Loi d'Avogadro-Ampère

Des volumes égaux de gaz de nature différente, pris dans les mêmes conditions de températures et pression, renferment la même quantité de matière.

Un gaz parfait est un gaz qui suit rigoureusement les lois de Boyle et Mariotte, de Gay-Lussac et D'Avogadro et Ampère.

Par combinaison de ces 3 relations on obtient

$$PV = nRT$$

### Coefficients

On définit les coefficients isobare, isochore et isotherme :

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T}$$

$$\beta = \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial T}$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P}$$

**Loi de Laplace**

$$PV^\gamma = cte$$

**Equation de van der Waals**

$$P = \frac{nRT}{V_nb} - \frac{an^2}{V^2}$$