

Expressions différentielles des principes de la thermodynamique

Ce chapitre va nous servir de base pour tout le bloc de thermochimie, mais aussi pour le bloc de thermodynamique 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

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.

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^{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

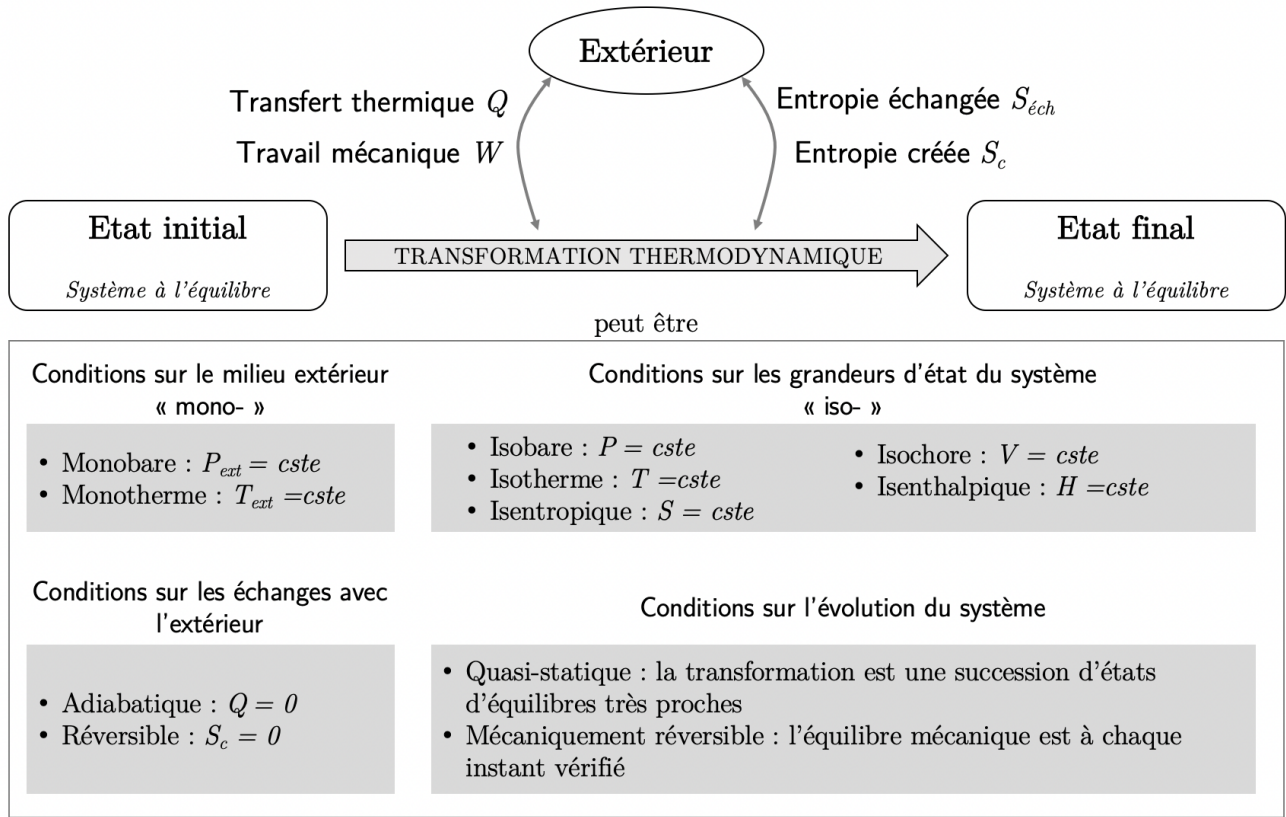


Équilibre
thermique



Équilibre physico-
chimique

I.C - Transformation thermodynamique



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 de 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.

1^{er} 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 isobare, monobare, isochore et mécaniquement réversible.

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

- ▷ 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 :

$$\Delta S = S_{\text{créée}} + S_{\text{éch}}$$

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