

# Thermodynamique

## 2.1 Gaz parfait

### Équation d'état

$$pV = nRT$$

$p$  : pression du gaz  
 $V$  : volume du gaz  
 $R = \mathcal{N} \cdot k$  : constante des gaz parfaits  
 $T$  : température  
 $n$  : quantité de matière

### Modèle de Van d er Waals

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

$a, b$  : constantes positives  
 $n$  : quantité de matière  
 $p$  : pression  
 $T$  : température  
 $V$  : volume  
 $nb$  : covolume  
 $R$  : constante des gaz parfaits

## 2.2 Premier et second principes de la thermodynamique

### Premier principe

$$\Delta U = W + Q$$

$\Delta U$  : variation d'énergie interne  
 $W$  : transferts mécaniques reçus par le système  
 $Q$  : transferts thermiques reçus par le système

### Travail réversible des forces de pression

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p \, dV$$

$W$  : travail des forces de pression  
 $V_i$  : volume initial  
 $V_f$  : volume final  
 $p$  : pression  
Si la transformation est monobare, alors :  $W = -p\Delta V$

### Enthalpie

$$H = U + pV$$

$H$  : enthalpie  
 $U$  : énergie interne  
 $p$  : pression  
 $V$  : volume du système  
L'enthalpie est une fonction d'état.

### Première loi de Joule pour un gaz parfait

$$dU = C_V dT$$

$dU$  : variation élémentaire d'énergie interne  
 $C_V$  : capacité thermique à volume constant  
 $dT$  : variation de température

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

Autre formulation :  $U$  ne dépend que de  $T$

### Seconde loi de Joule pour un gaz parfait

$$dH = C_p dT$$

$dH$  : variation élémentaire d'enthalpie

$C_p$  : capacité thermique à pression constante

$dT$  : variation de température

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

Autre formulation :  $H$  ne dépend que de  $T$

### Gaz parfait monoatomique

$$U = \frac{3}{2}nRT$$

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

$U$  : énergie interne

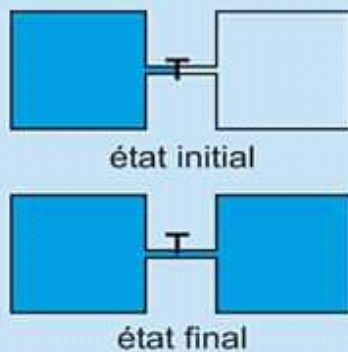
$H$  : enthalpie

$n$  : quantité de matière

$R$  : constante des gaz parfaits

$T$  : température

### Détente de Joule Gay-Lussac



$$\Delta U = 0$$

$U$  : énergie interne

### Rapport des capacités thermiques

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \geq 1$$

$$C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1} n$$

$$C_V = \frac{R}{\gamma - 1} n$$

$R$  : constante des gaz parfaits  
 $\gamma$  : rapport isentropique des capacités thermiques



## Second principe – Entropie

$$dS = \frac{\delta Q}{T_{\Sigma}} + \delta S_{\text{irrev}}$$

$S$  : entropie

$Q$  : transferts thermiques vers le système

$T_{\Sigma}$  : température de surface du système

$\delta S_{\text{irrev}} \geq 0$  : création d'entropie

L'entropie est une mesure statistique du désordre

## Identités thermodynamiques

$$dU = T dS - p dV$$

$$dH = T dS + V dp$$

$dU$  : variation élémentaire d'énergie interne

$dH$  : variation élémentaire d'enthalpie

$dS$  : variation élémentaire d'entropie

$p$  : pression du gaz

$V$  : volume du système

$T$  : température

## Lois de Laplace

$$p V^{\gamma} = \text{cste}_1$$

$$T V^{\gamma-1} = \text{cste}_2$$

$$T^{\gamma} p^{1-\gamma} = \text{cste}_3$$

Ces lois décrivent l'évolution des paramètres thermodynamiques pour une transformation isentropique (adiabatique réversible) de gaz parfait.

$p$  : pression du gaz

$V$  : volume du système

$T$  : température

$\gamma$  : rapport isentropique

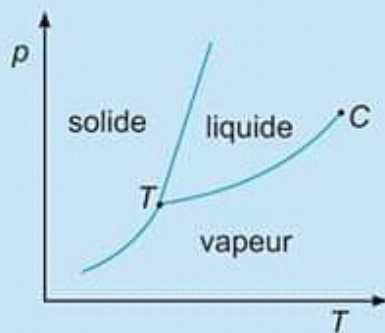
## Troisième principe

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

Pour un corps pur admettant une structure cristalline, l'entropie  $S$  tend vers zéro lorsque la température tend vers zéro kelvin.

## 2.3 Changements de phase d'un corps pur

### Diagramme d'état



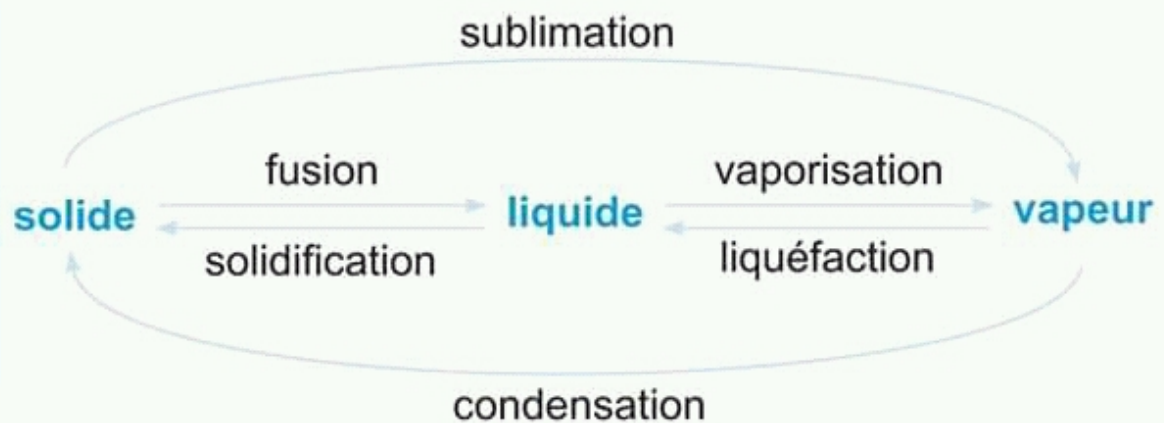
Le point  $C$  est le point critique au delà duquel on ne fait plus la différence entre la phase liquide et la phase vapeur (état fluide).

Le point  $T$  est le point triple où toutes les phases coexistent.

$p$  : pression

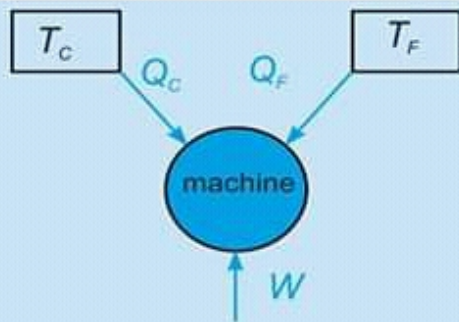
$T$  : température

### Nomenclature des changements de phase



## 2.4 Machines thermiques

### Machines dithermes



$T_C$  : température de la source chaude  
 $Q_C$  : transfert thermique algébrique de la source chaude vers la machine  
 $T_F$  : température de la source froide  
 $Q_F$  : transfert thermique algébrique de la source froide vers la machine  
 $W$  : transfert mécanique reçu par la machine

### Premier et second principes appliqués sur un cycle

$$\Delta U = 0$$

$$\Delta S = 0$$

Sur un cycle, la variation d'énergie interne ( $U$ ) et d'entropie ( $S$ ) est nulle (fonctions d'état).

### Inégalité de Clausius

$$\frac{Q_C}{T_C} + \frac{Q_F}{T_F} \leq 0$$

(Second principe appliqué à la machine)  
 $T_C$  : température de la source chaude  
 $Q_C$  : transfert thermique algébrique de la source chaude vers la machine  
 $T_F$  : température de la source froide  
 $Q_F$  : transfert thermique algébrique de la source froide vers la machine

### Efficacité de Carnot du moteur ditherme

$$e_C = 1 - \frac{T_F}{T_C}$$
$$e \leq e_C$$

$e_C$  : efficacité de Carnot (machine réversible)  
 $T_C$  : température de la source chaude  
 $T_F$  : température de la source froide  
 $e$  : efficacité réelle



### Effacité de Carnot du réfrigérateur ditherme

$$e_C = \frac{T_F}{T_C - T_F}$$
$$e \leq e_C$$

$e_C$  : efficacité de Carnot (machine réversible)

$T_C$  : température de la source chaude

$T_F$  : température de la source froide

$e$  : efficacité réelle

### Effacité de Carnot de la pompe à chaleur

$$e_C = \frac{T_C}{T_C - T_F}$$
$$e \leq e_C$$

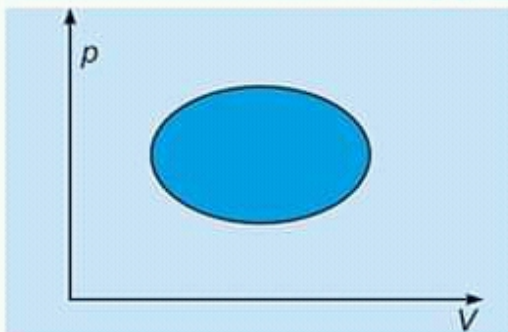
$e_C$  : efficacité de Carnot (machine réversible)

$T_C$  : température de la source chaude

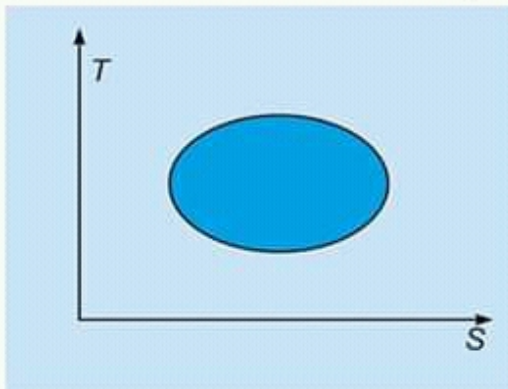
$T_F$  : température de la source froide

$e$  : efficacité réelle

### Représentation du cycle



Le transfert mécanique reçu par la machine correspond à l'aire intérieure à la courbe dans le diagramme de Clapeyron ( $p, V$ ). Cette aire doit donc être négative (parcourue dans le sens horaire) pour obtenir un moteur. ( $w < 0$ )



Le transfert thermique reçu correspond à l'aire intérieure à la courbe dans le diagramme ( $S, T$ ).



## 2.5 Énergie libre – Enthalpie libre

### Énergie libre

$$F = U - TS$$

$F$  : énergie libre  
 $T$  : température  
 $U$  : énergie interne  
 $S$  : entropie

### Enthalpie libre

$$G = H - TS$$

$G$  : enthalpie libre  
 $T$  : température  
 $H$  : enthalpie  
 $S$  : entropie

### Identités thermodynamiques relatives à $F$ et $G$

$$\begin{aligned}dF &= -S dT - p dV \\dG &= -S dT + V dp\end{aligned}$$

$F$  : énergie libre  
 $G$  : enthalpie libre  
 $p$  : pression  
 $T$  : température  
 $V$  : volume du système  
 $S$  : entropie

### Relation de Gibbs–Helmoltz

$$\begin{aligned}U &= -T^2 \left( \frac{\partial(F/T)}{\partial T} \right)_V \\H &= -T^2 \left( \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p\end{aligned}$$

$p$  : pression  
 $T$  : température  
 $V$  : volume du système  
 $U$  : énergie interne  
 $H$  : enthalpie  
 $F$  : énergie libre  
 $G$  : enthalpie libre