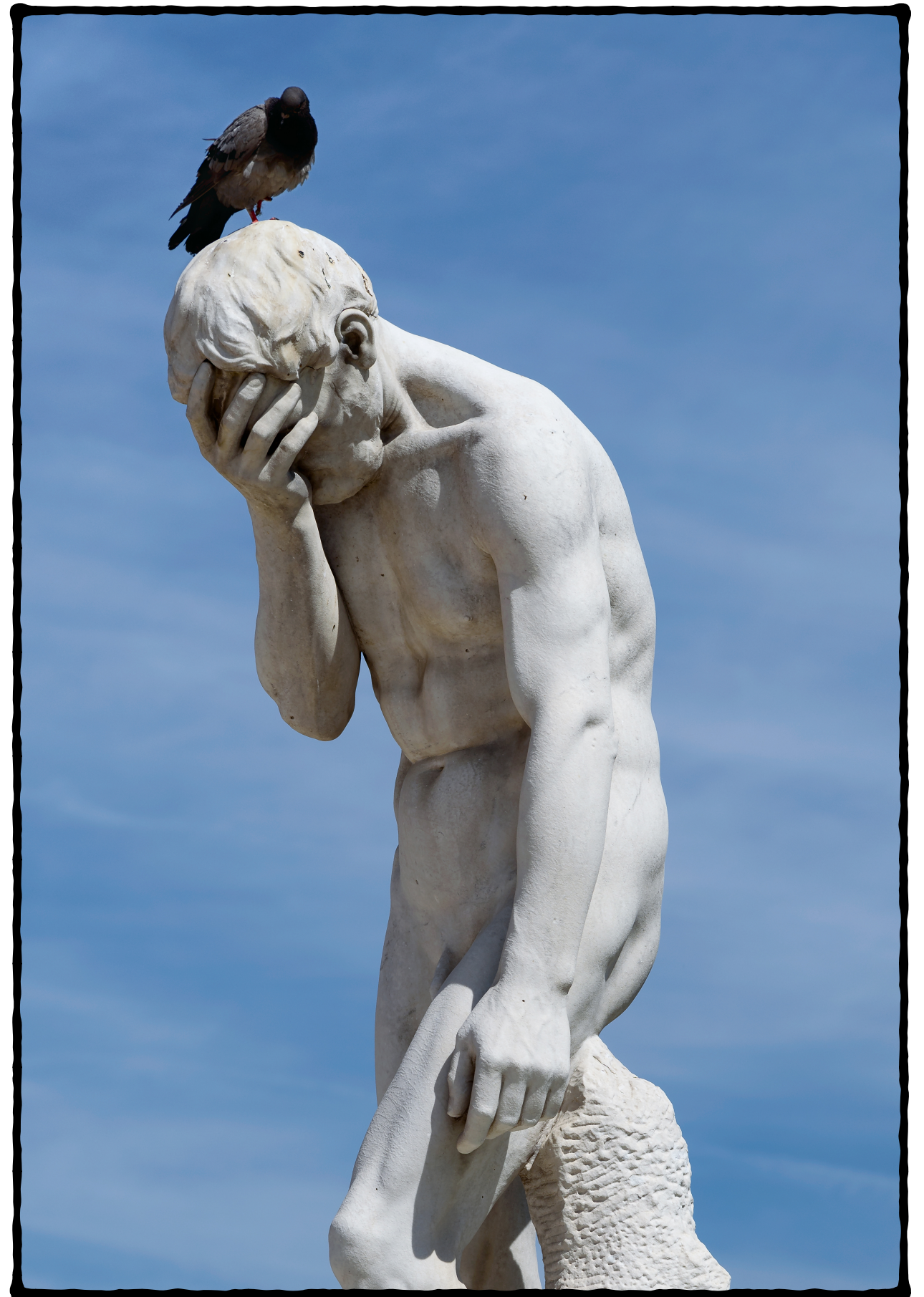


PT PHYSIQUE

THER I

**Thermodynamique
différentielle**



OBJECTIFS DU CHAPITRE

- À la fin de ce chapitre, vous devez être capable de :
 - décomposer une transformation donnée en une succession de *transformations élémentaires* ;
 - établir la *différentielle* d'une fonction de plusieurs variables donnée et l'exploiter ;
 - établir l'équation différentielle d'une grandeur physique en utilisant les principes de la thermodynamique ou les *identités thermodynamiques* ;
 - exploiter les propriétés d'un *potentiel thermodynamique* pour déterminer le sens d'évolution d'une grandeur lors d'une évolution spontanée.

$$n]_{\frac{na}{\lambda_0}}^{\frac{na}{\lambda_0}} = \mathcal{P}_i + \mathcal{P}_{th} \quad \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+} + \text{Zn}^{+} \quad \text{rot } E =$$

$$p \in \mathbb{R} \quad H(j\omega) = d_{\sum_j} \frac{b_j}{a_j} \exp(j\omega t)$$

$$\oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{Q_{int}}{\epsilon_0} \quad H_{ALI} = \frac{d_{\mu_0}}{\Delta_{vap}} \quad \frac{\mu_0}{T_{vap}}$$

$$\text{div } \vec{A} = 0 \quad \frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0^2} = 0 \quad 130,71 \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

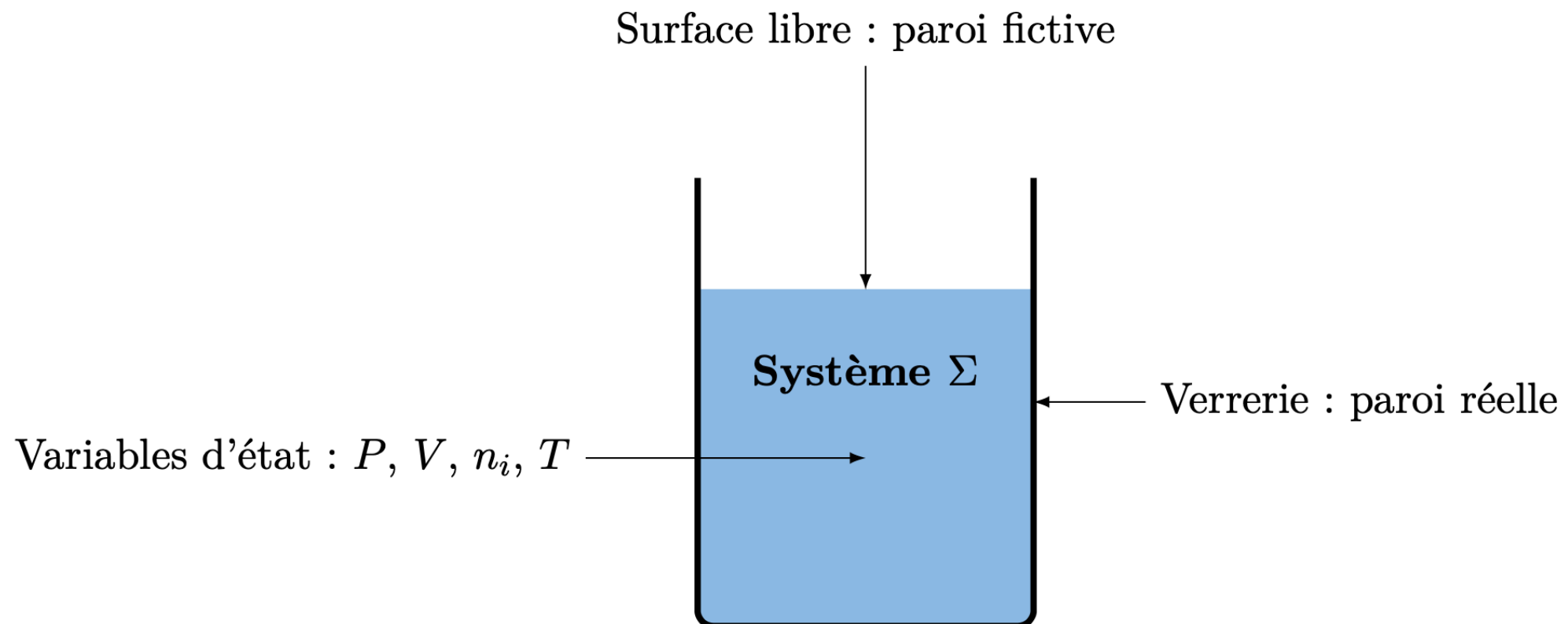
$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial M}{\partial S} \right)_{P, \gamma} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial S}{\partial M} \right)_{P, \gamma} \quad \Delta_r G = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \quad \frac{\mu_0 \gamma \omega}{P, T} \quad \frac{1}{2} v^2 + gz +$$

$$+ (|\eta_{Ox}(i)| + |\eta_{Red}(i)|) \mathcal{E} V_i$$

RAPPELS DE PTSI

Système thermodynamique fermé

On appelle *système thermodynamique*, l'objet macroscopique composé d'un très grand nombre de particules, que l'on souhaite étudier en le séparant, par la pensée, du reste de l'Univers (appelé *milieu extérieur*) par une surface fermée qui peut être réelle, fictive ou composée des deux.



$$n]_e^{\text{na}} = \mathcal{P}_i + \mathcal{P}_{\text{th}} \quad \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+} + \text{Zn}^{+} \quad \text{rot } E =$$

$$H(\mathbf{j}\omega) = d_{\sum_j} \frac{b_j}{\omega_j} \exp\left(\frac{\omega_j}{\omega}\right)$$

$$\oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{q_{\text{int}}}{\epsilon_0} \quad \Delta_{\text{vap}} s = \frac{\Delta_{\text{vap}} h}{T_{\text{vap}}}$$

$$\text{div } \vec{A} = 0 \quad \oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{q_{\text{int}}}{\epsilon_0} \quad \Delta_{\text{vap}} s = \frac{\Delta_{\text{vap}} h}{T_{\text{vap}}}$$

$$2\pi \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2} \mu_0 B^2 \right) = 0 \quad \Delta_{\text{vap}} s = \frac{\Delta_{\text{vap}} h}{T_{\text{vap}}}$$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2 + \frac{1}{2} \mu_0 B^2 \right) = 0 \quad \Delta_{\text{vap}} s = \frac{\Delta_{\text{vap}} h}{T_{\text{vap}}}$$

$$\lambda_0 \quad \Delta_{\text{vap}} s = \frac{\Delta_{\text{vap}} h}{T_{\text{vap}}}$$

$$\vec{j} = \gamma \vec{E} \quad \Delta_{\text{vap}} s = \frac{\Delta_{\text{vap}} h}{T_{\text{vap}}}$$

$$-(|\eta_{\text{Ox}}(i)| + |\eta_{\text{Red}}(i)|) \mathcal{F} V_i$$

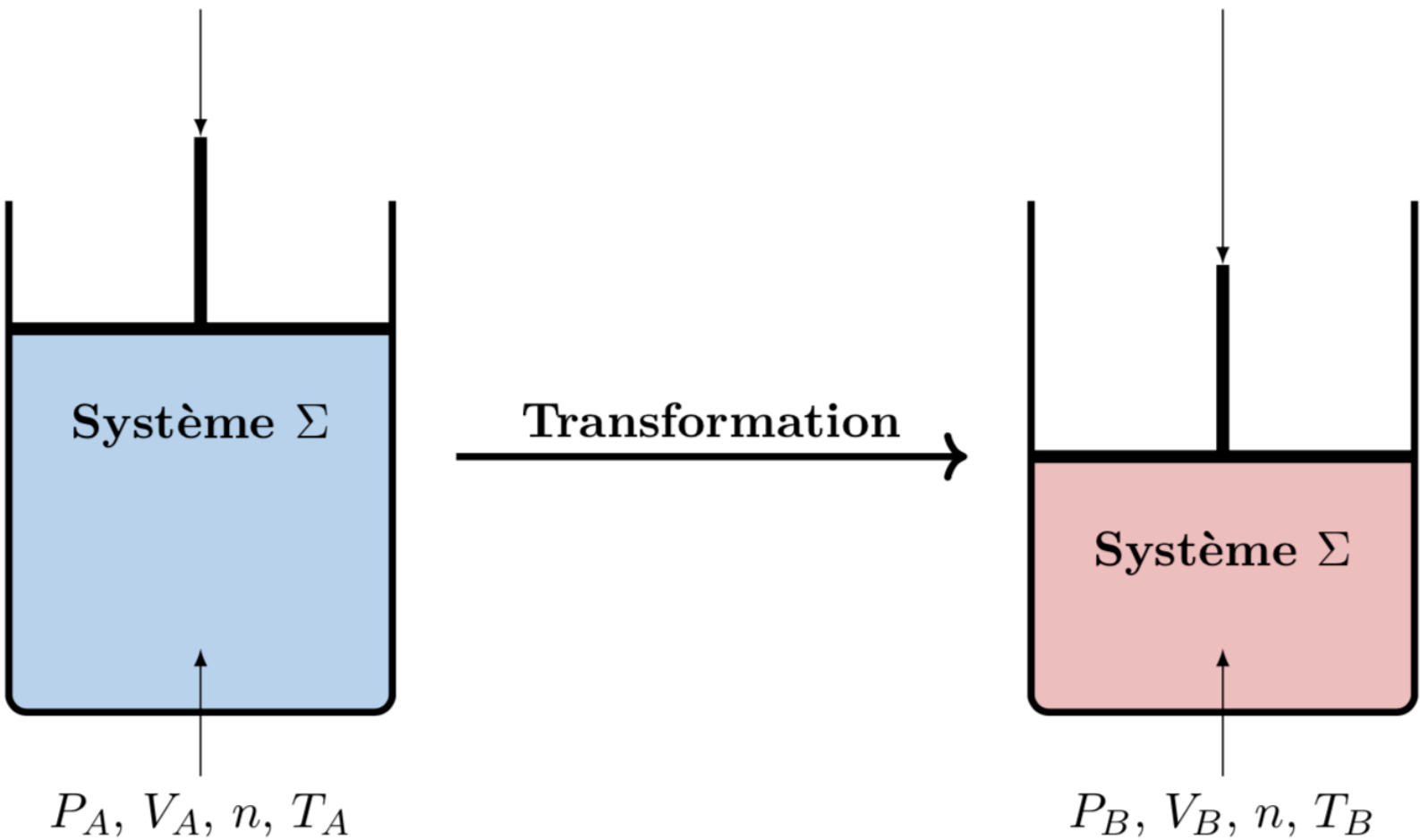
RAPPELS DE PTSI

Transformation thermodynamique

On appelle *transformation thermodynamique*, toute évolution d'un système thermodynamique, d'un état initial à l'équilibre thermodynamique, vers un état final à l'équilibre thermodynamique.

Contrainte extérieure

Nouvelle contrainte extérieure



Fonction d'état

On appelle *fonction d'état*, toute fonction des variables d'état. Ces fonctions dépendent des valeurs prises par les variables d'état dans les états d'équilibre étudiés, mais ne dépendent pas de la façon d'atteindre ces états d'équilibre.

Remarque

Les fonctions d'état étudiées en première année sont :

- l'énergie interne, notée U ;
- l'enthalpie, notée $H = U + PV$;
- l'entropie, notée S .

Modèles comportementaux

L'équation d'état du gaz parfait vérifie :

$$PV = nRT$$

L'équation d'état de la phase condensée idéale vérifie :

$$V = nV_m$$

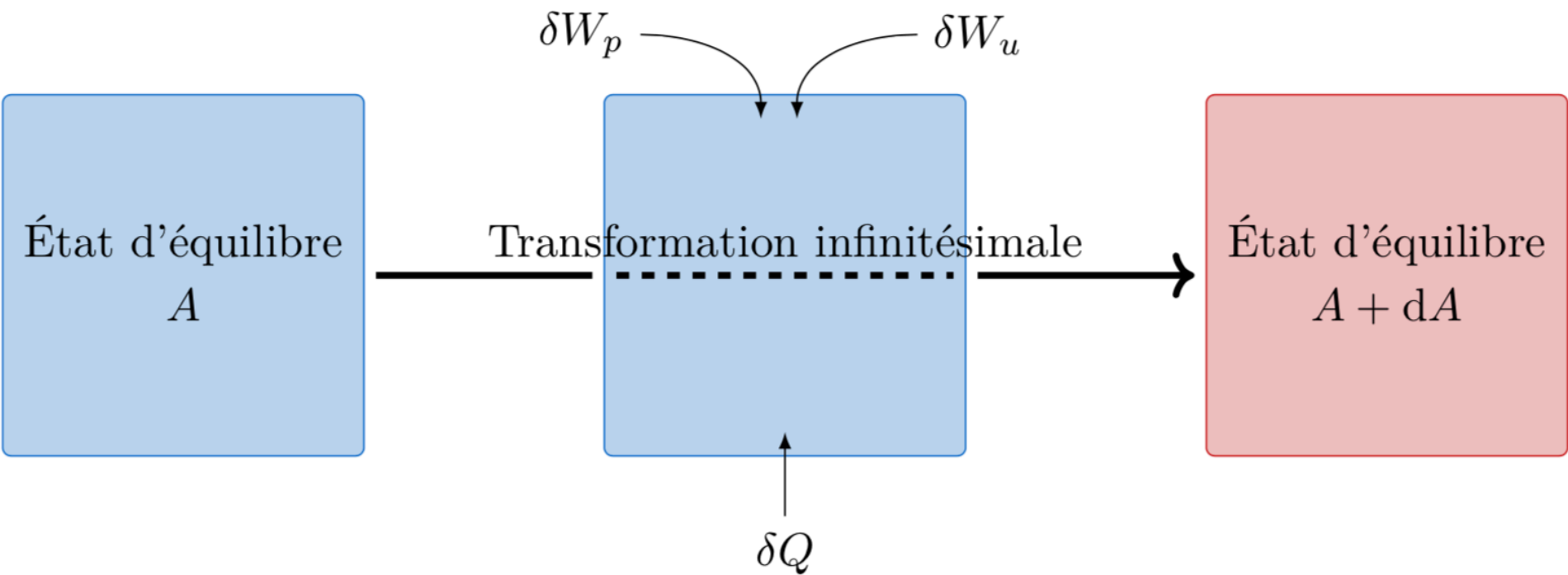
où P est la pression (pascal), V est le volume (m^3), T est la température (K), n est la quantité de matière (mol), $R \simeq 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est la *constante des gaz parfaits* et V_m le volume molaire de l'espèce étudiée ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

$$\begin{aligned}
 n]_e^{\text{na}} &= \mathcal{P}_i + \mathcal{P}_{\text{th}} \quad \text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{+} + \text{Zn}^{+} \quad \text{rot } E = \\
 p \in \mathbb{R} & \quad H(\mathbf{j}\omega) = d \frac{\sum_k b_k z^{-k}}{\sum_j a_j z^{-j}} = \exp\left(\sum_k \frac{b_k}{a_k} z^{-k} \right) \\
 \text{div } \vec{E} &= 0 \quad \oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{Q_{\text{int}}}{\epsilon_0} \quad H_{\text{ALI}} = \frac{d\mu_0}{dT_{\text{vap}}} \quad \frac{\mu_0}{T_{\text{vap}}} \\
 2\pi \frac{d}{dt} \cdot \vec{E} &+ \text{div} \left(\frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0} \right) = 0 \quad \Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ \quad 130.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\
 \frac{\lambda_0}{j} &= \gamma \vec{E} \quad \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q \quad H^\circ = \sum_i \nu_i H_i^\circ \quad \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} \\
 &+ (|\eta_{\text{Ox}}(i)| + |\eta_{\text{Red}}(i)|) \mathcal{F} V_i
 \end{aligned}$$

NOTION DE TRANSFORMATION ÉLÉMENTAIRE

Transformation infinitésimale

On appelle *transformation infinitésimales* (ou *élémentaires*), toute transformation permettant à un système thermodynamique de passer d'un état d'équilibre A décrit par les variables d'état $p_A, T_A, V_A, n_A, \dots$ à un nouvel état d'équilibre infiniment proche $A + dA$ décrit par les variables d'état $p_A + dp, T_A + dT, V_A + dV, n_A + dn, \dots$.



$$h]_e^{\frac{na}{\lambda_0}(\sin i - \sin t) = p, \quad p \in \frac{\mathbb{C}u^{\frac{1}{2}} + \mathbb{Z}n(\frac{s}{2})}{H(j\omega)} = d_{\sum_j \frac{b_j}{\lambda_j}} \frac{\text{rot } E}{K\Delta E} = \exp \frac{1}{\mu_0 \mu_0 \frac{\partial}{\partial t}}$$

$$\oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{Q_{\text{int}}}{\varepsilon_0} \frac{H_{\text{ALI}}}{\Delta_{\text{vap}} s} = d_{\frac{\mu_0}{\Delta_{\text{vap}}}} \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\omega}{\partial t}$$

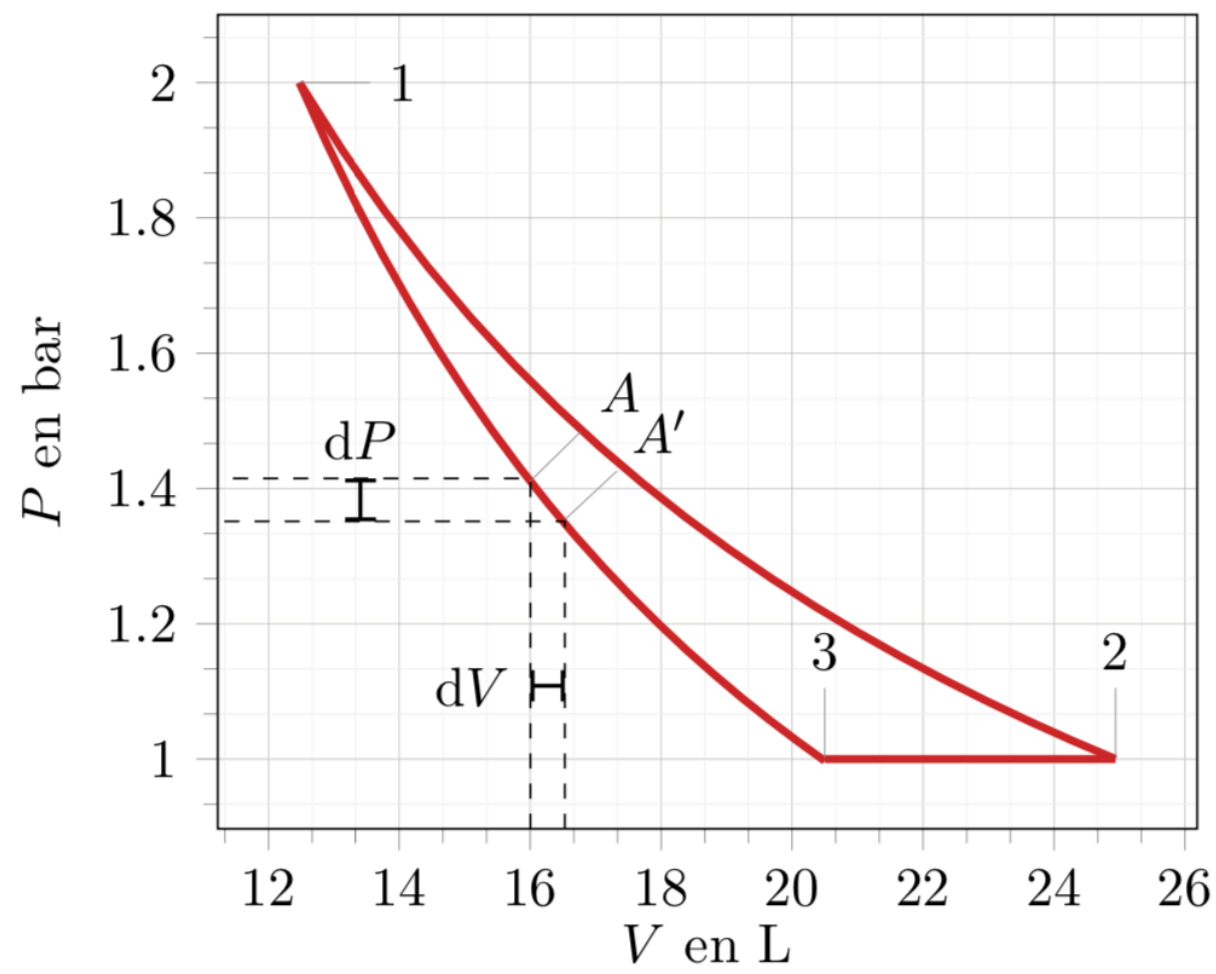
$$\text{div } \vec{A} = 0 \quad \text{div } \left(\frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0} \right) = 0 \quad \Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_r H_i^\circ = 430.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\frac{2\pi}{h} \mu_0 \vec{E} + \text{div} \left(\frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0} \right) = 0 \quad \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = -2\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{\partial \xi} \sqrt{\mu_0 \gamma \omega} \left| \frac{1}{2} v^2 + gz + \right.$$

$$\frac{\lambda_0}{j} = \gamma \vec{E} \quad \Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q = -2\mu_0 \frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{\partial \xi} \sqrt{\mu_0 \gamma \omega} \left| \frac{1}{2} v^2 + gz + \right.$$

$$-(|\eta_{\text{Ox}}(i)| + |\eta_{\text{Red}}(i)|) \mathcal{F} V_i i$$

NOTION DE TRANSFORMATION ÉLÉMENTAIRE



Cycle thermodynamique vu comme une succession de transformations infinitésimales

PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE DES SYSTÈMES FERMÉS

Premier principe de la thermodynamique

Il existe une fonction d'état U extensive et additive, appelée *énergie interne*, telle qu'au cours d'une transformation entre deux états d'équilibre infiniment proches d'un système fermé :

$$d\mathcal{E}_{\text{tot}} = d\mathcal{E}_m + dU = \delta W_p + \delta W_i + \delta Q$$

- la grandeur $d\mathcal{E}_m = d\mathcal{E}_c + d\mathcal{E}_p$ est la différentielle de l'énergie mécanique macroscopique ;
- la grandeur δW_p (resp. δW_i) est le travail élémentaire des forces de pression (resp. le travail élémentaire indiqué) ;
- la grandeur δQ est l'énergie thermique élémentaire, c'est à dire la puissance thermique reçue pendant l'intervalle de temps dt : $\delta Q = \mathcal{P}_{\text{th}} dt$.

$$\begin{array}{l} n|_e = p_i + p^{\text{th}}_{\lambda_0} \sin i - \sin i = p, \quad \text{Cu}^{\text{Cu}} + \text{Zn}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{\text{Zn}} \quad \text{rot } E = \\ p \in H(\mathbf{j}\omega) = d_{\sum_j \frac{b_j}{c_j}} \frac{K_{\Delta E}}{\Delta E} = \exp \left\{ \frac{1}{\rho_0} \right\} \\ \oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{Q_{\text{int}}}{\varepsilon_0} \frac{H_{\text{ALI}}}{\Delta_{\text{vap}} s} = d_{\text{ALI}} \frac{\mu_0}{(\text{erg})^2} \\ \text{div} \frac{\vec{A}}{A} = 0 \\ 2\pi \frac{1}{Q} \vec{A} \cdot \vec{E} + \text{div} \left(\frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0^{\text{SC}}(1/2g)} \right) = 0 \\ \frac{1}{T} \left(\frac{S}{M} \right) = \varphi^0 \left(F \left(E_{\oplus} - E_{\odot} \right) - 430,71 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \right) \\ \frac{\lambda_0}{f} = \gamma \vec{E} \quad \Delta_r G = 0 \quad \frac{\partial \Delta G}{\partial \xi} = 2H_0 \sqrt{\mu_0 \gamma \omega} \\ -(|n_{\text{Ox}}(i)| + |n_{\text{Red}}(i)|) \text{EV}r_i \quad \frac{1}{2} v^2 + gz +$$

- La grandeur δS_e est l'*entropie échangée*, et $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{th}}$ si le système étudié est en contact avec un thermostat à la température T_{th} .
- La grandeur δS_c est l'*entropie créée*, et $\delta S_c \geq 0$ pour toute transformation.

EXERCICE D'APPLICATION I

On considère un verre rempli d'eau de capacité thermique C et de température $T(t)$, initialement placé à la température $T(t = 0) = T_0$. La pression ambiante est constante et vaut $P_{\text{ext}} = P_0$.

On modélise la puissance thermique échangée entre le verre rempli d'eau et le milieu extérieur par la relation $\mathcal{P} = \alpha (T(t) - T_{\text{ext}})$ où $\alpha = \text{cste} > 0$ et T_{ext} est la température extérieure.

1. Quel est le signe de l'énergie thermique reçue par le système $\{\text{eau} + \text{verre}\}$ si $T_0 > T_{\text{ext}}$?
2. Dédurre du premier principe de la thermodynamique l'équation différentielle vérifiée par T puis sa loi horaire $T(t)$.

OUTILS MATHÉMATIQUES

Dérivée partielle

Soit une fonction de trois variables $f : M(x, y, z) \mapsto f(x, y, z)$. On appelle dérivée partielle de f par rapport à x en $M(x, y, z)$, la dérivée de la fonction $f : M(x, y, z) \mapsto f(x, y, z)$ par rapport à la variable x en considérant y et z comme des constantes. On note :

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{y,z} (x, y, z) = \lim_{dx \rightarrow 0} \frac{f(x + dx, y, z) - f(x, y, z)}{dx} \quad (1.1)$$

Différentielle d'une fonction

Soit une fonction de trois variables $f : M(x, y, z) \mapsto f(x, y, z)$. On appelle différentielle de f , la variation infinitésimale de la fonction $f : df : M(x, y, z) \mapsto f(x + dx, y + dy, z + dz) - f(x, y, z)$. On admettra qu'à l'ordre 1 en dx , dy et dz , elle s'écrit :

$$df = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{y,z} dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_{x,z} dy + \left. \frac{\partial f}{\partial z} \right|_{x,y} dz \quad (1.2)$$

FONCTION D'ÉTAT ENTHALPIE LIBRE G POTENTIEL THERMODYNAMIQUE

Enthalpie libre, énergie de Gibbs

On appelle *enthalpie libre*, ou énergie de GIBBS, la fonction d'état G extensive et additive, exprimée en [J], telle que :

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

G , potentiel thermodynamique des transformations monobares, monothermes et spontanées

Tout système thermodynamique fermé de paramètres d'état p, V, n, T subissant une transformation monotherme, monobare, et spontanée admet pour potentiel thermodynamique la fonction d'état énergie libre G :

$$\Delta G = -T_{\text{ext}} S_{\text{cr}} \leq 0$$

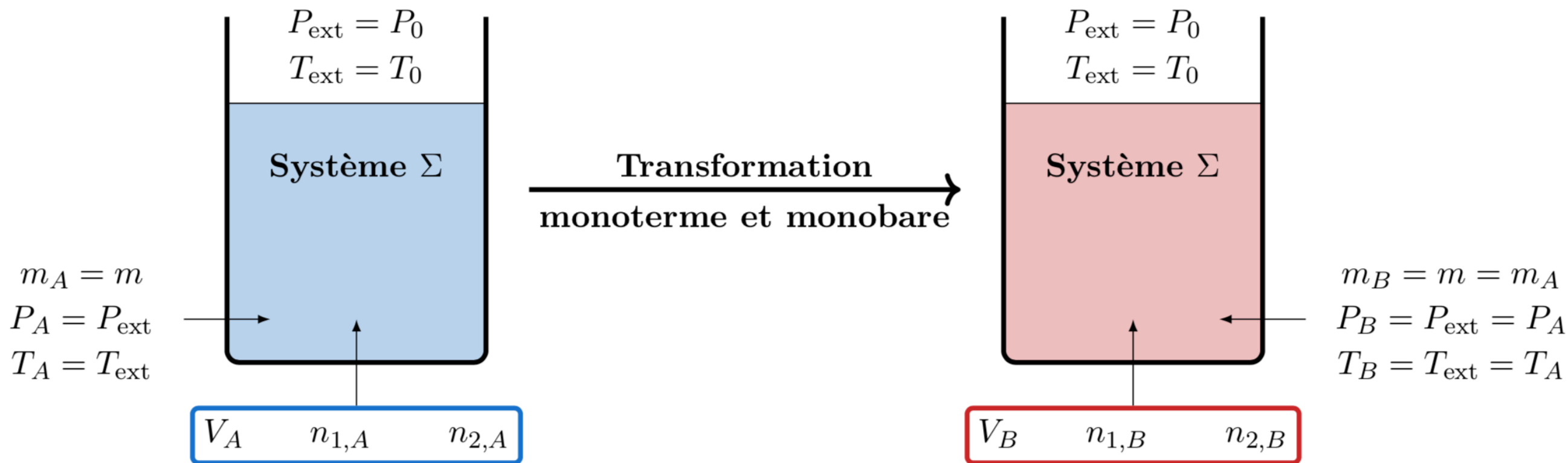
De même, tout système thermodynamique fermé de paramètres d'état p, V, n, T subissant une transformation isotherme, isobare, et spontanée admet pour potentiel thermodynamique la fonction d'état énergie libre G :

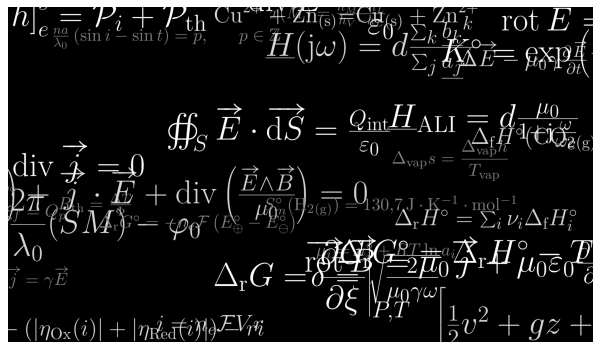
$$dG = -T_{\text{ext}} \delta S_{\text{cr}} \leq 0$$

où T_{ext} est la température du thermostat, et S_{cr} l'entropie créée.

ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME À COMPOSITION VARIABLE

$$\begin{aligned} n]_e^{\frac{na}{\lambda_0}}(\sin i - \sin t) &= p, & p \in \frac{Cu^{2+} + Zn^{2+}}{H(j\omega)} &= d_{\sum_j \frac{b_j}{\lambda_j}} \frac{rot E}{\mu_0 \mu_0} \\ \oint_S \vec{E} \cdot d\vec{S} &= \frac{Q_{int}}{\epsilon_0} H_{ALI} = \frac{d_{\frac{\mu_0}{\Delta_{vap} s}}}{T_{vap}} \\ \text{div } \vec{E} &= 0, & 2\pi \vec{E} + \text{div} \left(\frac{\vec{E} \wedge \vec{B}}{\mu_0} \right) &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} (SM) &= \varphi_0^{\frac{H_{(g)}}{P_{(g)}}} = 430,7 \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta_r G &= \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\mu_0 \gamma \omega \right) \frac{1}{2} v^2 + gz + \end{aligned}$$





IDENTITÉS THERMODYNAMIQUES

Identités thermodynamiques

On admettra que tout système thermodynamique fermé, dépendant des variables d'état P, V, T, n_i obéit aux relations suivantes, appelées identités thermodynamiques :

$$\begin{aligned}dU &= TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \\dH &= TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \\dG &= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i\end{aligned}$$

EXERCICE D'APPLICATION 3

Soit un système fermé, composé d'un nombre de mole n d'un gaz parfait de capacité thermique à volume constant C_v , et subissant une transformation quelconque.

1. En utilisant la première identité thermodynamique, établir l'expression de sa fonction entropie en fonction des variables d'état V, T et des propriétés thermodynamiques C_v, n, R en prenant pour référence la valeur $S(T = T_0, V = V_0) = S_0$.
2. En déduire qu'un gaz parfait subissant une transformation isentropique vérifie la loi de LAPLACE.

Le diagramme Ts , aussi appelé « diagramme entropique », permet de tracer la température T en fonction de l'entropie massique.

1. Rappeler l'expression de l'identité thermodynamique exprimant la différentielle de h en fonction de ses variables naturelles.
2. Rappeler l'expression de la seconde loi de JOULE appliquée à l'enthalpie massique et en déduire l'équation d'une isobare $P = P_0$ en diagramme Ts .