

$$C_p - C_v = nR$$

Mayer

$$C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

$$C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$$

$$\Delta U = nC_v \Delta T$$

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

$$\Delta S_{Gp} = nC_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$\Delta H = C_p \Delta T = Q$$

$$W=0 \quad Q = \Delta U = nC_v \Delta T$$

$$\Delta U = \Delta H = 0 \text{ et } W + Q = 0$$

$$W = -nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$Q = nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$Q=0 \quad \Delta U = W = nC_v \Delta T$$

Relations de Laplace :

$$pV^\gamma = \text{cte}$$

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

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

← pour toutes transformations

1^{er} principe

$$\Delta U = W + Q$$

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

uniquement forces pressantes : $\delta W = -p_{ext} dV$
trans. quasi. ou réversible : $\delta W = -p dV$
 $H = U + pV$

2^{ème} principe

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T_{ext}} + S_c$$

$S_c \geq 0$

identités thermodynamiques

$$dU = T dS - p dV$$

$$dH = T_0 dS + V dp$$

Machine frigorifique

$$e_{frigo} = \left| \frac{Q_{fr}}{W} \right| = \frac{Q_{fr}}{W}$$

$$e_{frigo} \leq \frac{T_{fr}}{T_{ch} - T_{fr}}$$

↳ Égalité si $S_c = 0$

PAC

$$e_{pac} = \left| \frac{Q_{ch}}{W} \right| = -\frac{Q_{ch}}{W} \leq \frac{T_{ch}}{T_{ch} - T_{fr}}$$

↳ Égalité si $S_c = 0$

phases condensées

$$V = \text{cte} \quad p = \text{cte}$$

$$\Delta U = \Delta H = C \Delta T$$

$$\Delta S = C \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = m C_{moyenne} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = n C_{mol} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

rendement du moteur thermique

$$\eta = \left| \frac{W}{Q_{ch}} \right| = -\frac{W}{Q_{ch}}$$

th. de Carnot : rendement d'un moteur diatherme réversible

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_{ch}}$$

adiabatique réversible $\Leftrightarrow$ isentropique

Thermo

transfo isobare

transfo Bochoire

transfo isotherme

+
quasi. / réversible

transfo adiabatique

+
quasi. / réversible

relations de l'entropie

Machine frigorifique

- Compresseur : reçoit du travail
pas d'échange thermique
 $T \nearrow$
- Condenseur : en contact avec une S_c
cède du transfert thermique
- Détendeur : ni travail ni chaleur
 $T \downarrow$
- Évaporateur : en contact avec une S_f
reçoit de la chaleur.

Détente JK :
adiabatique et irréversible
isenthalpique

2) L'enthalpie d'un système est la fonction d'état

$$H = U + pV$$

pour un gaz P: $H = U(T) + pV = U(T) + nRT$

donc $H_{GP}(T)$

alors $H_{GP} = c_e \Rightarrow T = c_e$

→ Une détente de JTH d'un GP est isotherme

→ Gaz réel: $T \downarrow$

$H = \underbrace{U}_{ex} + \underbrace{pV}_{int\ ext} \Rightarrow H$ est une f^e d'état extensive

8/ Intro de la capacité calorifique à V de:

soit une transformation quasi-statistique isochore:

1er p: $\Delta U = W + Q$

puisque $W = \int_{V_1}^{V_2} -p \, dV = 0$ alors $\Delta U_{isochore} = Q$

transfo. infinitésimale isochore: $dU = \delta Q$

supp que V et T sont les variables de description indépendantes on a $U(V, T)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

donc $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$

or $dV = 0$

"la quantité de chaleur reçue est proportionnelle à la variation de température du système"

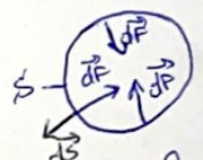
$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

donc pour une transformation isochore on a:

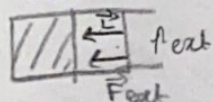
$$\delta Q = C_V dT$$

9/ Transformation monobare: $(p_1, V_1, T_1) \rightarrow (p_2, V_2, T_2)$

$$p_1 = p_2 = p_{ext}$$



$$d\vec{F} = -p_{ext} d\vec{s}$$



$$\Delta U = W + Q = W_{ext} + Q$$

$$\delta W_{ext} = \vec{F}_{ext} \cdot d\vec{L} = -p_{ext} \vec{S} \cdot d\vec{L} = -p_{ext} S dx$$

$$S \vec{u}_x \cdot dx \vec{u}_x = S dx$$

$$W_{ext} = \int_1^2 -p_{ext} S \, dx = -p_{ext} S (x_2 - x_1) = -p_{ext} (V_2 - V_1) = -p_{ext} \Delta V$$

$$W_{ext\ monobare} = -p_{ext} \Delta V$$

1er p: $\Delta U = W_{ext} + Q = -p_{ext} \Delta V + Q$

$$\Rightarrow U_2 - U_1 + p_{ext} (V_2 - V_1) = Q$$

$$\Rightarrow (U_2 + p_{ext} V_2) - (U_1 + p_{ext} V_1) = Q$$

$$\Rightarrow Q = (U_2 + p_{ext} V_2) - (U_1 + p_{ext} V_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

$$Q_{monobare} = \Delta H$$

Variation d'enthalpie pour un gaz parfait:

GP: $H = U(T) + nRT$

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

$$\Rightarrow dH = n C_{p\ molaire} dT$$

$$\Delta H = n C_p \Delta T$$

$$Q_{isobare} = \Delta H = n C_p \Delta T$$

Capacité calorifique à pression constante:

$$Q_{monobare} = \Delta H \Rightarrow \delta Q_{isobare} = dH$$

or $H(p, T) \quad (p, T) \rightarrow (p + dp, T + dT)$

donc $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT$ or $dp = 0$

donc $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT$

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

10 - Relation de Mayer:

Pour un GP:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \text{or} \quad H = U(T) + pV$$

$$C_p = \frac{\partial}{\partial T} (U(T) + pV)_p$$

$$= \frac{d(U(T) + pV)}{dT}$$

$$= \frac{dU}{dT} + \frac{d(nRT)}{dT}$$

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

$$= C_v + nR$$

$$C_p - C_v = nR$$

$$C_p - C_v = R \quad \leftarrow \text{capacités molaires}$$

Coefficient de Laplace:

Pour un GP C_p et C_v sont des des

coeff de Laplace $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

$$\begin{cases} C_p - C_v = nR \Rightarrow \gamma - 1 = \frac{nR}{C_v} \Rightarrow C_v = \frac{nR}{\gamma - 1} \\ \gamma = \frac{C_p}{C_v} \end{cases}$$

$$C_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} nR$$

$$\text{or } C_p - C_v = nR \Rightarrow C_p > C_v \Rightarrow \gamma > 1$$

Gaz monoatomiques et diatomique si C molaire

$$\text{Mono: } C_v = \frac{3}{2}R \quad C_p = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R \Rightarrow \gamma = \frac{5}{3} = 1,7$$

$$\text{Gaz diatomique: } C_v = \frac{5}{2}R \Rightarrow C_p = \frac{7}{2}R \Rightarrow \gamma = \frac{7}{5} = 1,4$$

11 - Capacités thermiques pour les phases condensées:

liquides et solides: peu sensibles aux variations de P.

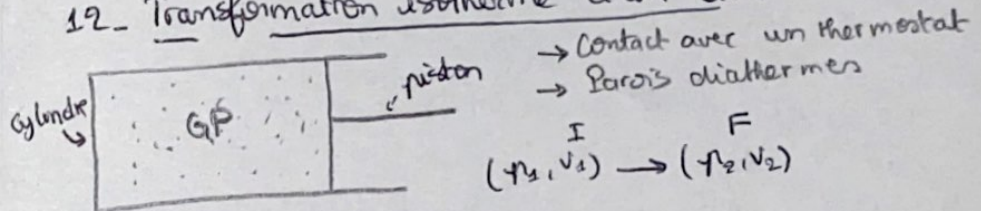
$$\text{donc } C_p = C_v = C$$

$$\Rightarrow dU = dH = C dT$$

$$Q = C \Delta T \Rightarrow \boxed{\Delta T = \frac{Q}{C}} \quad \begin{matrix} Q = dQ \\ \downarrow \\ \Delta T \end{matrix}$$

C est l'inertie thermique

12 - Transformation isotherme d'un GP:



$$\text{1. } \Delta U = W + Q$$

$$\text{puisque } \Delta U_{GP} = n C_v \Delta T \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow W + Q = 0 \Rightarrow Q = -W$$

$$\text{or } W = \int_1^2 p dV \quad \text{or } T = T_0 \quad \text{et } pV = nRT_0 \Rightarrow p = nRT_0 \times \frac{1}{V}$$

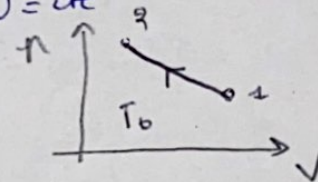
$$\Rightarrow W = -nRT_0 \int_1^2 \frac{dV}{V} = -nRT_0 \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = nRT_0 \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$W = nRT_0 \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

$$Q = -nRT_0 \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)$$

Le système reçoit du travail et s'en débarrasse en fournissant son énergie sous forme de chaleur au thermostat $\Rightarrow U = dU$

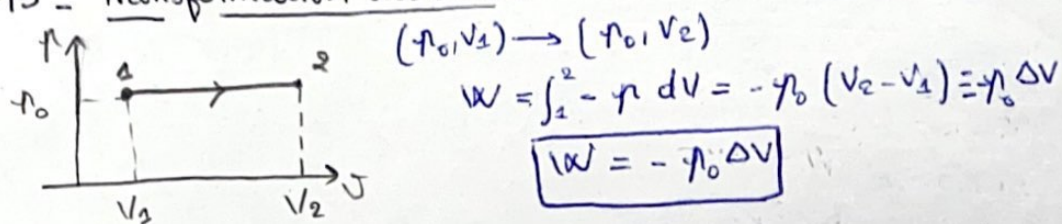
$$pV = nRT_0 \Rightarrow p = \frac{nRT_0}{V}$$



Car $V_1 > V_2$

$$\Delta S = \oint \frac{\delta Q}{T_{ext}} + \boxed{S_c}$$

13 - Transformation isobare :



pour une transformation isobare

$$Q_{iso} = \Delta H = n C_p \Delta T$$

ou 1^{er} P : $\Delta U = Q + W \Rightarrow Q = \Delta U - W$

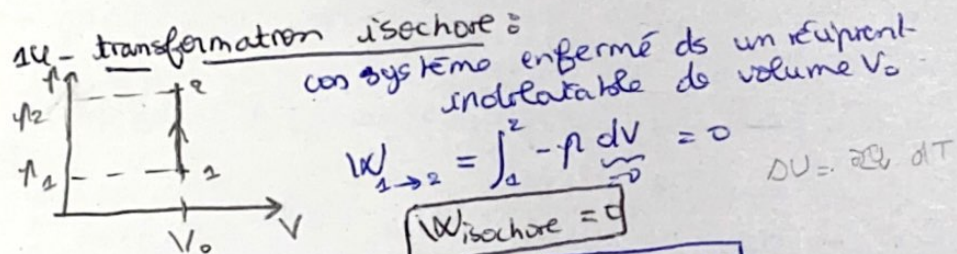
$$Q = n C_v \Delta T + p_0(V_2 - V_1)$$

$$= n C_v (T_2 - T_1) + p_0(V_2 - V_1)$$

or $p_0 V_2 = n R T_2$ donc $Q = n C_v (T_2 - T_1) + R n (T_2 - T_1)$
 $p_0 V_1 = n R T_1$
 $= n (C_v + R) (T_2 - T_1)$
 Mayer

$$Q_{is} = n C_p \Delta T$$

14 - transformation isochore :



1^{er} P : $\Delta U = Q \Rightarrow Q_{iso} = n C_v \Delta T$

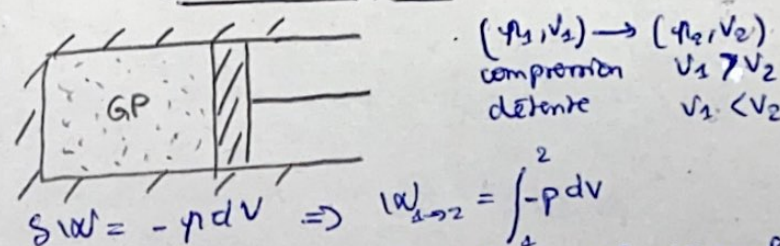
or $n R T = p V_0 \Rightarrow n R \Delta T = \Delta p V_0$

donc $Q_{iso} = \frac{V_0 \Delta p}{R}$

or $C_p - C_v = R \Rightarrow \gamma - 1 = \frac{R}{C_v} \Rightarrow \frac{C_v}{R} = \frac{1}{\gamma - 1}$

donc $Q_{isochore} = \frac{V_0 \Delta p}{\gamma - 1}$

15 - Transformation adiabatique quasi-statique : loi de Laplace :



considérons une transformation infinitésimale élémentaire

1^{er} P : $(p, V) \rightarrow (p + dp, V + dV)$
 $dU = \delta Q + \delta W$
 $\Rightarrow n C_v \Delta T = -p \, dV + 0 (1)$ (3 variables, on élimine T pour ne garder que $a(p, V)$)

GP : $pV = nRT \Leftrightarrow T = \frac{pV}{nR}$

$\Rightarrow dT = \frac{1}{nR} d(pV) = \frac{1}{nR} (p \, dV + V \, dp)$

donc (1) $\Rightarrow n C_v \times \frac{1}{nR} (p \, dV + V \, dp) = -p \, dV$

$\Rightarrow \left(\frac{C_v}{R} + 1 \right) p \, dV + \frac{C_v V}{R} dp = 0$ $\times \frac{1}{pV}$

$\Rightarrow \left(\frac{C_v}{R} + 1 \right) \frac{dV}{V} + \frac{C_v}{R} \times \frac{dp}{p} = 0$

or $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$ et $C_p - C_v = R \Rightarrow \gamma - 1 = \frac{R}{C_v}$

$\Rightarrow \frac{\gamma}{\gamma - 1} \times \frac{dV}{V} + \frac{1}{\gamma - 1} \times \frac{dp}{p} = 0$

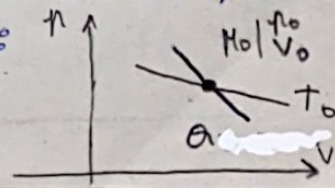
$\Rightarrow \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$

$\Rightarrow d(\gamma \ln(V) + \ln(p)) = 0$

$\Rightarrow d(\ln(V^\gamma p)) = 0$

loi de Laplace : Une transformation adiabatique quasi-statique d'un GP est :

une adiabatique est plus pentue qu'une isotherme en leur intersection



16. Travail reçu & trans. adiabatique quasi statique

$$\boxed{W = dU = n C_v \Delta T}$$

$$W = \int_1^2 p dV \quad \text{or} \quad p V^\gamma = c = p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

$$= \int_1^2 - \frac{c}{V^\gamma} dV \quad \text{puisque } \gamma > 1, \text{ alors}$$

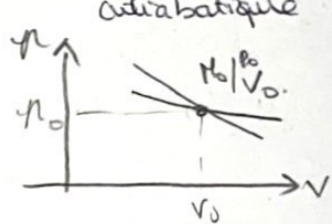
$$W = -c \left[\frac{V^{1-\gamma}}{1-\gamma} \right]_1^2 = -c \times \frac{V_2^{1-\gamma}}{1-\gamma} + c \times \frac{V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma}$$

$$= -p_2 V_2^\gamma \times \frac{V_2^{1-\gamma}}{1-\gamma} + p_2 V_1^\gamma \times \frac{V_1^{1-\gamma}}{1-\gamma}$$

$$= \frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{1-\gamma}$$

$$\boxed{W_{\text{adiab}} = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}}$$

17 - Comparaison des pentes entre une isotherme et une adiabatique quasi statique d'un GP



$$\text{Isotherme: } T = c \Rightarrow pV = nRT \Rightarrow p = \frac{nRT}{V}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{dp}{dV} \right)_{T_0} = \left(-\frac{nRT}{V^2} \right)_{T_0} = \left(-\frac{p_0 V_0}{V_0^2} \right)$$

$$= -\frac{p_0}{V_0}$$

$$\text{adiabatique: } p V^\gamma = c = p_0 V_0^\gamma$$

$$\Rightarrow p = \frac{p_0 V_0^\gamma}{V^\gamma} \Rightarrow \left(\frac{dp}{dV} \right)_{T_0} = -\gamma \times \left(\frac{p_0 V_0^\gamma}{V^{1+\gamma}} \right)_{T_0} = -\gamma \times \left(\frac{p_0 V_0^\gamma}{V_0^{1+\gamma}} \right)$$

$$= -\gamma \times \frac{p_0}{V_0}$$

$$\text{donc } \frac{\left| \left(\frac{dp}{dV} \right)_{T_0, \text{adiabatique}} \right|}{\left| \left(\frac{dp}{dV} \right)_{T_0, \text{isotherme}} \right|} = \gamma > 1$$

$$\left| \left(\frac{dp}{dV} \right)_{T_0, \text{isotherme}} \right|$$

L'adiabatique est plus pentue que l'isotherme

18. Enoncé du 2^{ème} P :

∇ système fermé, il existe une f^{ct} d'état appelée entropie et notée S telle que :

• S extensive -

• Pour une transformation $E: A \rightarrow B$

$$\text{on a } \Delta S_{A \rightarrow B} = S_B - S_A = \int_{A \rightarrow B} \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + S_c$$

• T_{ext} : température de la source fournissant la quantité de chaleur δQ

• S_c : entropie créée au cours de E :

$$E \text{ réversible : } S_c = 0$$

$$E \text{ irréversible : } S_c > 0$$

$$\rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + dS_c$$

→ si le système est isolé : $\delta Q = 0 \Rightarrow \Delta S = S_c \geq 0$

⇒ L'entropie ne peut que croître

→ L'entropie est une mesure de la désorganisation d'un système.

19. Identités thermodynamiques :

* E : Transformation réversible infinitésimale $A \rightarrow B$

$$1^{\text{ère}} P : dU = \delta Q_{\text{rev}} + \delta W_{\text{rev}}$$

$$\delta W_{\text{rev}} = -p dV \Rightarrow dU = \delta Q_{\text{rev}} - p dV$$

$$2^{\text{ème}} P : dS = \frac{\delta Q}{T} \Leftrightarrow \delta Q = T dS$$

$$\text{donc } \boxed{dU = T dS - p dV}$$

$$\text{on a aussi } \boxed{dS = \frac{dU}{T} + \frac{p dV}{T}}$$

* On a $dU = T dS - p dV$ $U(S, V)$

$$\text{donc } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

par unicité de l'expression d'une différentielle on a

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad p = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$