THERMODYNAMIQUE

Chapitre T1. Transformation infinitésimale et changement d'état



Emile Clapeyron (1799 - 1864) est un ingénieur et physicien français.

Ses travaux portent notamment sur la reformulation et le développement des publications de Carnot (diagramme de Clapeyron). En 1943, il donne un énoncé du 2^e principe de la thermodynamique.

Il laisse aussi son nom à l'équation de Clapeyron relative à la chaleur latente de changement d'état.

INTRO:

Dans tout ce chapitre, les systèmes étudiés seront des systèmes fermés.

On prolonge le programme de thermodynamique de MP2I en introduisant le formalisme de la thermodynamique différentielle : on énonce alors le 1^{er} et le 2^e principes de la thermodynamique pour des transformations <u>infinitésimales</u>. Par ailleurs, pour décrire les fluides sans se limiter aux modèles *(gaz parfait pour les gaz et phase condensée idéale pour les liquides)*, on s'appuie sur des <u>diagrammes thermodynamiques</u>., en particulier le diagramme de Clapeyron.

<u>Buts de ce chapitre</u>: Donner la formulation des principes thermodynamiques pour une transformation élémentaire; Rappeler l'intérêt du diagramme de Clapeyron d'un fluide réel pur pour décrire un changement d'état ou un système diphasé.

Préreguis :

MP2I : Système thermodynamique à l'équilibre ; 1er principe ; 2e principe.

Plan du chapitre :

A) Expression différentielle des principes thermodynamiques	2
1) Système thermodynamique fermé (rappels MP2I)	
2) Transformation globale / finie (rappels MP2I)	
3) Transformation élémentaire / infinitésimale	2
4) Cas des transformations monobares ou isobares – Enthalpie H	4
5) Identités thermodynamiques pour un système fermé de composition constante	5
B) Changement d'état ou Transition de phase	5
1) Etats de la matière (rappels MP2I)	5
2) Enthalpie et entropie de changement d'état	6
3) Diagrammes thermodynamiques d'un corps pur	7
Outils mathématiques – Différentielle	11
Annexe 1 – Rappels MP2I	12
Annexe 2 – Démarche pour étudier un problème de thermodynamique	15

A) Expression différentielle des principes thermodynamiques

1) Système thermodynamique fermé (rappels MP2I)

Un **SYSTEME THERMODYNAMIQUE** est un ensemble de corps délimité dans l'espace par une surface réelle ou virtuelle appelée **frontière ou surface de contrôle**.

Un système <u>FERME</u> est un système qui n'échange pas de matière avec l'extérieur i.e. qu'aucune matière ne traverse la surface de contrôle.

2) Transformation globale / finie (rappels MP2I)

Pour des transformations « globales » / « finies » entre un état initial EI et un état final EF « quelconques », on introduit :

◆ Les variations des fonctions d'état du système entre l'El et l'EF :

énergie totale	énergie mécanique macroscopique	énergie interne	entropie
$\Delta E_{tot} = E_{tot f} - E_{tot i}$	$\Delta E_m = E_{mf} - E_{mi}$	$\Delta U = U_f - U_i$	$\Delta S = S_f - S_i$

 $\underline{\text{NB}}$: Dans tout ce chapitre, Δ représente une variation lors d'une transformation entre 2 états : El à t_1 et EF à t_2 .

On a $E_{TOT} = E_m + U$ avec $E_m = E_{c\ macro} + E_{p\ macro}$ et $U = E_{c\ micro} + E_{p\ micro}$ Un système est dit <u>macroscopiquement au repos</u> lorsqu'il y a absence de mouvement d'ensemble i.e. pas de mouvement de matière à l'échelle macroscopique d'où : $E_{c\ macro} = 0$ et $E_{p\ macro} = cste$. \rightarrow Plus de détails sur l'énergie totale et l'énergie interne, cf annexe 1.

• Le <u>travail des forces extérieures non conservatives</u> : $W_{nc} \stackrel{\text{def}}{=} W$ (par ex. travail des forces pressantes, travail électrique) ;

Le <u>transfert thermique</u> = chaleur : *Q* <u>reçus ALGEBRIQUEMENT</u> par le système.

• <u>L'entropie échangée</u> reçue algébriquement par le système : $S_{\acute{e}ch}$;

<u>L'entropie créée</u> : $S_{créée}$.

3) Transformation élémentaire / infinitésimale

Une transformation finie peut être « découpée » / décomposée en une suite continue de transformations infinitésimales. Une transformation <u>INFINITESIMALE</u> est une transformation telle que l'état final est très proche de l'état initial. Dans ce cas :

- les variations des fonctions d'état correspondent donc à des <u>DIFFERENTIELLES</u> (dE_{tot} , dU, dS i.e. <u>VARIATION</u> infiniment petite), cf outils mathématiques p.11;
- le travail des forces non conservatives (respectivement le transfert thermique, l'entropie échangée, l'entropie créée) est un travail **ELEMENTAIRE** δW (respectivement un transfert thermique élémentaire δQ , une entropie échangée élémentaire δS_{ech} , une entropie créée élémentaire $\delta S_{créée}$):

 δW = **QUANTITE** de travail **infiniment petite** (resp^t δQ = quantité de chaleur infiniment petite ...)

Rappel:

Le travail des forces pressantes s'écrit : $\delta W_P = -P_{ext}dV$

Si le système est une résistance qui reçoit un travail électrique : $\delta W_e = Ri^2 dt$

[→] Plus de détails sur la modélisation du système (GP et PCI), cf annexe 1.

Hypothèses Transformations	<u>Globale</u> / <u>finie</u> entre EI à t_1 et EF à $t_2 > t_1$ (cf MP2I)	<u>Infinitésimale</u> entre EI à t et EF à $t+oldsymbol{dt}$
Système <u>fermé</u>		$\frac{1^{\text{er}} \text{principe}}{dE_{tot}} : \text{bilan d'énergie totale}$ $dE_{tot} = dE_m + dU = \delta W + \delta Q$ • avec dE_{tot} , dE_m et dU les différentielles (= variations infiniment petites); • avec δW le travail élémentaire des forces extérieures non conservatives (= quantité de travail infiniment petite); et δQ le transfert thermique élémentaire reçu algébriquement par le système.
Système <u>fermé et macroscopiquement au</u> <u>repos</u> $(E_{c\ macro} = 0\ et\ E_{p\ macro} = cste)$	${f 1}^{ m er}$ principe : bilan d'énergie interne $\Delta {m U} = {m W} + {m Q}$ avec $\Delta U = U_f - U_i$ indépendant du chemin suivi.	${f 1}^{ m er}$ principe : bilan d'énergie interne $dU=\delta W+\delta Q$ avec dU la différentielle de U (= variation infiniment petite de U).
Système <u>fermé</u>	$\frac{2^{e} \ principe}: bilan \ d'entropie}{\Delta S = S_{\acute{e}ch} + S_{cr\acute{e}\acute{e}}}$ • avec $\Delta S = S_f - S_i$ indépendant du chemin suivi ; • avec : $S_{\acute{e}ch} = \frac{Q}{T_{ext}} (*)$ où Q est le transfert thermique reçu algébriquement par le système et fourni par un unique thermostat de température T_{ext} . • $S_{cr\acute{e}\acute{e}e} \geq 0$ $\begin{cases} = 0 \text{ si la transformation est réversible} \\ > 0 \text{ si la transformation est irréversible} \end{cases}$	$\frac{2^{e} \text{principe} : \text{bilan d'entropie}}{\text{d}S = \delta S_{\acute{e}ch} + \delta S_{cr\acute{e}\acute{e}}}$ • avec dS la différentielle de S (= variation infiniment petite de S); • avec : $\delta S_{\acute{e}ch} = \frac{\delta Q}{T_{ext}}$ où δQ est le transfert thermique élémentaire reçu algébriquement par le système et fourni par un unique thermostat de température T_{ext} . • $\delta S_{cr\acute{e}\acute{e}e} \geq 0$ $\begin{cases} = 0 \text{ si transformation est réversible} \\ > 0 \text{ si transformation est irréversible} \end{cases}$

(*) Si le système échange de la chaleur avec **plusieurs thermostats** de températures respectives $T_{ext,i}$ alors :

$$S_{ech} = \sum_{i} \frac{Q_i}{T_{ext,i}}$$

où Q_i est le transfert thermique reçu algébriquement par le système et fourni par le thermostat de température $T_{ext,i}$.

Rq: Lien entre les deux types de transformation:

Pour une fonction d'état E	Pour X qui peut correspondre à W, Q, Séch ou Scro	
$\Delta E = E_f - E_i = \int_{EI}^{EF} dE$	$X = \int_{EI}^{EF} \delta X$	

Avec la notion d'intégrale, on retrouve la notion de découpage d'une transformation finie en une suite de transformations infinitésimales.

On associe aux grandeurs <u>extensives</u> U, H, S et V les grandeurs <u>intensives</u> massiques u, h, s et v et molaires U_m, H_m, S_m et V_m :

$u = \frac{U}{m} \text{ (en J.kg}^{-1}\text{)}$	$h=rac{H}{m}$ (en J.kg ⁻¹)	$s = \frac{s}{m}$ (en J. K ⁻¹ .kg ⁻¹)	$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} \text{ (en m}^3.\text{kg}^{-1}\text{)}$
$U_m = \frac{U}{n}$ (en J.mol ⁻¹	$H_m = \frac{H}{n}$ (en J.mol ⁻¹)	$S_m = \frac{S}{n} \text{ (en J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\text{)}$	$V_m = \frac{V}{n}$ (en m ³ .mol ⁻¹)

Pour un système fermé et macroscopiquement au repos subissant une transformation infinitésimale, le 1^{er} principe pour une unité de masse du système s'écrit :

$$du = \delta w + \delta q$$

Avec δw et δq le travail et la chaleur massiques algébriquement reçus.

4) Cas des transformations monobares ou isobares – Enthalpie H

Rappel : H = U + PV

A partir du 1^{er} principe de la thermodynamique, on démontre (cf MP2I) le résultat suivant :

Transformations Hypothèses	Globale / finie (cf MP2I)	<u>Infinitésimale</u>
	$\Delta H = Q + W'$	$dH = \delta Q + \delta W'$
Système <u>fermé</u> , <u>macroscopiquement au repos</u> , subissant une transformation <u>isobare</u> : $\forall t, P(t) = P_{ext} = P_0$	 ◆ avec ΔH = H_f − H_i; ◆ avec Q le transfert thermique reçu algébriquement par le système; ◆ avec W' le travail des forces non conservatives autres que les forces pressantes. 	 avec dH la différentielle de H (= variation infiniment petite de H); avec δQ le transfert thermique élémentaire reçu algébriquement par le système; avec δW' le travail élémentaire des forces non conservatives autres que les forces pressantes.

5) Identités thermodynamiques pour un système fermé de composition constante

Une identité thermodynamique est une expression de la différentielle d'une fonction d'état.

Pour un <u>système fermé et macroscopiquement au repos</u> subissant une <u>transformation infinitésimale</u> <u>quelconque</u>, on a :

$$dU = TdS - PdV$$
 (1) et $dH = TdS + VdP$ (2)

➡ Exercice classique : Etablir les 2 identités thermodynamiques.

Démarche: Puisque la variation de U est **indépendante de la nature de la transformation (U: fonction d'état)**, on considère donc **une transformation infinitésimale** <u>fictive</u> <u>réversible</u> et on utilise le 1^{er} et le 2^{e} principes de la thermodynamique sous forme différentielle. (2) se déduit de (1) et de la définition de H.

B) Changement d'état ou Transition de phase

1) Etats de la matière (rappels MP2I)

Etat <u>fluide</u> → déformable, s'écoule		Solide (s) → indéformable (forme	
Gaz (g) → pas de volume propre	Liquide (I) → incompressible	propre), incompressible (volume	
	(volume propre)	propre)	
	Phases condensées		

Un <u>CORPS PUR</u> est un système ne comportant qu'une seule <u>espèce chimique caractérisée par une formule</u> chimique.

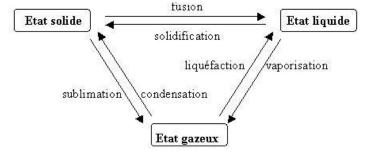
Selon les conditions de **température** T et de **pression** P, <u>un corps pur</u> peut se présenter sous différents états physiques (g, l, s...). Ces trois **états de la matière** constituent trois **phases** distinctes^{*}.

<u>PHASE</u>: Région du système où les grandeurs intensives^{*} sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace.

Un système comportant une seule (resp^t deux) phase(s) est dit monophasé (resp^t diphasé).

<u>Rq</u>: Les différentes structures cristallines d'un corps pur correspondent à différentes phases : **variétés allotropiques**.

Le changement d'état d'un corps pur est une <u>transformation physique</u> (et non chimique, ni nucléaire).



Lorsque deux phases d'un même corps pur coexistent en équilibre, la pression et la température du système sont liées par une relation $P_{\acute{e}q}(T)$, cf § B.3.a.

Ainsi, si un changement d'état est isotherme (resp^t isobare), alors il est isobare (resp^t isotherme).

Les états (g, l, s) d'un corps pur n'ont pas le même volume massique / la même masse volumique.

2) Enthalpie et entropie de changement d'état

a) Enthalpie de changement d'état (rappels MP2I)

• ENTHALPIE MASSIQUE DE CHANGEMENT D'ETAT = chaleur latente massique de changement d'état à la température T: variation d'enthalpie quand 1 kg de corps pur passe de la phase (1) à la phase (2) à la température T constante (a).

Notations : $\ell_{1 o 2}(T)$ ou $\varDelta h_{1 o 2}(T)$

USI: J.kg⁻¹

 $\Delta h_{1\to 2}(T)$ est une grandeur **algébrique** : $\Delta h_{1\to 2}(T) = -\Delta h_{2\to 1}(T)$.

- $^{(a)}$ Le changement d'état étant isotherme, il est également **isobare** à la pression $P_{
 m \acute{e}q}(T)$.
- ⇒ Conséquence :
- ◆ Quand 1 kg de corps pur subit un changement d'état (1) \rightarrow (2) isotherme (à T), et donc isobare (à $P_{\acute{e}q}(T)$), le transfert thermique reçu algébriquement par le système s'écrit :

$$Q = \Delta h_{1\to 2}(T)$$

◆ Plus généralement, quand un corps pur de masse m subit un changement d'état (1) \rightarrow (2) isotherme (à T), le transfert thermique reçu algébriquement par le système s'écrit :

$$Q = \Delta H = m \cdot \Delta h_{1\to 2}(T)$$

Enthalpie massique de	Signe à connaître	Le système
Fusion / vaporisation / sublimation	$\Delta h_{fus,vap,sub} > 0$	reçoit effectivement de la chaleur
Solidification / liquéfaction / condensation	$\Delta h_{sol,liq,cond} < 0$	fournit effectivement de la chaleur → énergie « récupérable »

ODG pour l'eau : $\Delta h_{vap} = 2.\,10^3~kJ\cdot kg^{-1}$

<u>Rq</u> : l'eau a la chaleur latente de vaporisation la plus élevée de tous les liquides.

La chaleur latente dépend de la température, cf tableau ci-contre pour la chaleur latente de vaporisation du dioxyde de carbone.

Température	Chaleur latente
0 °C	234,5 kJ.kg ⁻¹
-16,7 °C	276,8 kJ.kg ⁻¹
-28,9 °C	301,7 kJ.kg ⁻¹

b) Entropie de changement d'état

On considère un corps pur qui subit un changement d'état (1) \rightarrow (2) isotherme (à T):

• Pour une masse m = 1 kg de ce corps pur, la variation d'entropie s'écrit :

$$\Delta s_{1\to 2}(T) = \frac{\Delta h_{1\to 2}(T)}{T}$$

◆ Pour une masse m quelconque de ce corps pur, la variation d'entropie s'écrit :

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{m \cdot \Delta h_{1 \to 2}(T)}{T}$$

• Cas d'une transformation infinitésimale :

Pour une masse élémentaire dm de ce corps pur, la variation élémentaire d'entropie s'écrit :

$$dS = \frac{dH}{T} = \frac{dm \cdot \Delta h_{1\to 2}(T)}{T}$$

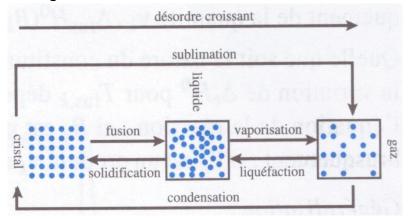
L'entropie d'un système est liée à son état de désorganisation interne.

Lorsqu'on passe d'une phase plus ordonnée à une phase moins ordonnée, l'entropie augmente :

$$\Delta s_{fus,vap,sub} > 0$$

Lorsqu'on passe d'une phase moins ordonnée à une phase plus ordonnée l'entropie diminue :

$$\Delta s_{sol,liq,cond} < 0$$

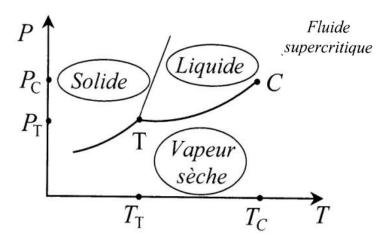


 \underline{Rq} : Cette analyse et la relation $\Delta s_{1 \to 2} = \frac{\Delta h_{1 \to 2}}{T}$ permettent de retrouver les signes des $\Delta h_{1 \to 2}$, cf tableau p.6.

3) Diagrammes thermodynamiques d'un corps pur

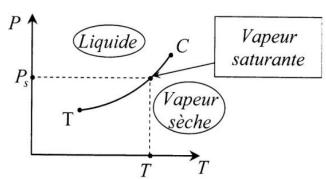
Toutes les caractéristiques thermodynamiques d'un fluide ainsi que ses différents états (liquide ou vapeur) sont rassemblés dans un diagramme thermodynamique: il s'agit d'une véritable table des propriétés thermodynamiques d'un fluide réel. On utilise ces diagrammes pour représenter simplement l'évolution d'un fluide au cours de diverses transformations. Sur ces diagrammes, figurent des courbes isobares, isochores, isothermes, isentropiques, isenthalpes et /ou isotitres qui permettent de caractériser l'état d'un système.

a) Diagramme d'état (P, T)

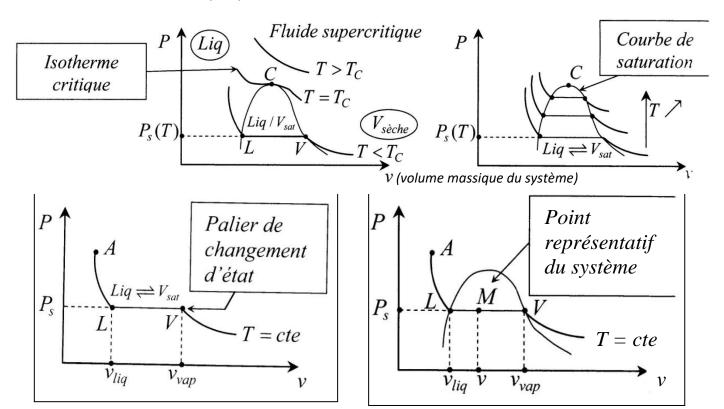


Zoom sur la courbe de vaporisation

- = courbe d'équilibre entre les deux états fluides
- = courbe $P_s(T)$ pression de vapeur saturante



b) Diagramme de Clapeyron (P, v)



THEOREME (ou REGLE) DES MOMENTS

On note x_{vap}/x_{liq} le titre massique ou le titre molaire de la phase vap (vapeur) / liq (liquide).

$$x_{vap} = rac{m_{vap}}{m}$$
 et $x_{liq} = rac{m_{liq}}{m}$

Les relations ci-après permettent de déterminer « géométriquement » la composition du système diphasé à l'équilibre à la température T à partir du **diagramme de Clapeyron**.

$$x_{vap} = \frac{v - v_{liq}}{v_{vap} - v_{liq}} = \frac{LM}{LV}$$

$$x_{liq} = \frac{v_{vap} - v}{v_{vap} - v_{liq}} = \frac{MV}{LV}$$

ightharpoonup Exercice classique: Démontrer l'égalité $x_{vap} = \frac{v - v_{liq}}{v_{vap} - v_{liq}}$

<u>Vérification du théorème des moments</u>: Plus le point M est proche du point V, plus la proportion de vapeur dans le mélange L/V à l'équilibre est important. Pour M confondu avec V, le système est gazeux (vapeur sèche + une seule goutte de L). Pour M confondu avec L, le système est liquide (liquide + une seule bulle de gaz).

<u>Rq</u>:

- On peut calculer la masse m_{vap} de vapeur et la masse m_{liq} de liquide dans le système de masse totale m :

$$m_{vap} = x_{vap} \cdot m$$
 et $m_{liq} = x_{liq} \cdot m$

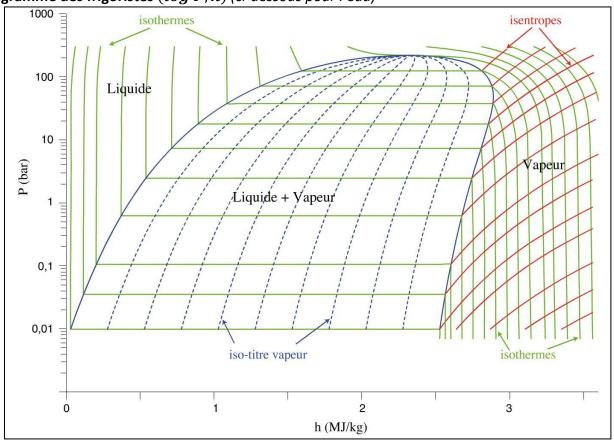
On peut faire de même pour les quantités de matière.

- Ce théorème s'adapte à d'autres types de diagrammes, cf § suivants.

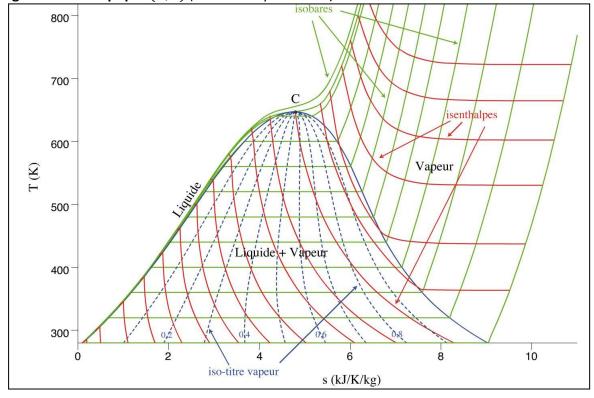
c) Autres diagrammes

Il existe d'autres diagrammes thermodynamiques.

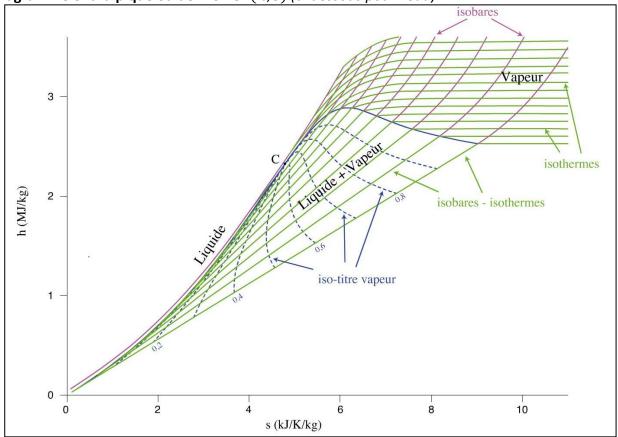
i) Diagramme des frigoristes (log P, h) (ci-dessous pour l'eau)



ii) Diagramme entropique (T, s) (ci-dessous pour l'eau)



iii) Diagramme enthalpique ou de Mollier (h,s) (ci-dessous pour l'eau)



Quel que soit le diagramme thermodynamique, on peut établir un théorème des moments.

THEOREME (ou REGLE) DES MOMENTS

♦ Pour le diagramme des frigoristes, on a :

$$x_{vap} = \frac{h - h_{liq}}{h_{vap} - h_{liq}} = \frac{LM}{LV}$$

$$x_{liq} = \frac{h_{vap} - h}{h_{vap} - h_{liq}} = \frac{MV}{LV}$$

♦ Pour le diagramme des *entropique et de Mollier*, on a :

$$x_{vap} = \frac{s - s_{liq}}{s_{vap} - s_{liq}} = \frac{LM}{LV}$$

$$x_{liq} = \frac{s_{vap} - s}{s_{vap} - s_{liq}} = \frac{MV}{LV}$$

La démonstration de ces relations est analogue à celle associée au diagramme de Clapeyron, cf § B.3.b

<u>NB</u>: La largeur du palier LV à la température T_0 est : $h_{vap} - h_{liq} = \Delta h_{vap}(T_0)$, enthalpie massique de vaporisation à la température T_0 .

<u>Outils mathématiques – Différentielle</u>

Considérons une fonction
$$f(x,y,z)$$
 des variables x,y et z . La **différentielle** df de cette fonction s'écrit :
$$df = f(x+dx,y+dy,z+dz) - f(x,y,z) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} \cdot dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} \cdot dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} \cdot dz$$

Qualitativement, la différentielle df correspond à la variation infinitésimale (ou élémentaire) de la grandeur f quand on fait varier simultanément les variables x, y et z de façon infinitésimale de dx, dy et dz.

La grandeur $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}$ est appelée **dérivée partielle** de la fonction f par rapport à la variable x, les autres variables (y, z) étant fixées (i.e. considérées comme des constantes).

<u>Rq</u>: Si la fonction f ne dépend que d'une seule variable, par exemple z, alors $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} = 0$ et $df = f(x + dx, y + dy, z + dz) - f(x, y, z) = \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} \cdot dz \iff df = f(z + dz) - f(z) = \frac{df}{dz} \cdot dz.$

Annexe 1 – Rappels MP2I

1) Energie totale et énergie interne

Un système thermodynamique est constitué de N entités et on peut définir son centre d'inertie G. Pour un tel système, l'énergie cinétique se décompose en 2 termes :

- L'un qui provient du mouvement des entités autour de G : agitation thermique
 - ⇒ énergie cinétique microscopique ;
- L'un qui provient d'un mouvement d'ensemble dans le référentiel R d'étude
 - ⇒ énergie cinétique macroscopique.

On note finalement:

$$E_{C/R} = E_{c \ micro} + E_{c \ macro}$$

On peut également décomposer l'énergie potentielle en 2 termes :

- Un terme macroscopique $E_{p\ macro}$ traduisant les interactions avec le <u>milieu extérieur</u> (ex : $E_{p\ pesanteur}$);
- Un terme microscopique $E_{p\ micro}$ relatif aux <u>interactions entre entités</u> du système.

L'énergie totale du système s'écrit donc : $E_{TOT} = \left(E_{c\ macro} + E_{p\ macro}\right) + \left(E_{c\ micro} + E_{p\ micro}\right)$

- $E_{c\ macro} + E_{p\ macro} = E_m$ est l'énergie mécanique macroscopique (cf mécanique) ;
- $E_{c\ micro} + E_{p\ micro} = U$ est **l'ENERGIE INTERNE** i.e. l'énergie mécanique microscopique.

Un système est dit <u>macroscopiquement au repos</u> lorsqu'il y a absence de mouvement d'ensemble i.e. pas de mouvement de matière à l'échelle macroscopique. Dans ce cas : $E_{c \ macro} = 0 \ et \ E_{p \ macro} = cste$.

2) Modèle pour un système gazeux : Gaz Parfait (GP)

Le GAZ PARFAIT est un gaz théorique idéal composé d'entités vérifiant les hypothèses suivantes :

- ① Entités supposées ponctuelles : assimilées à des points matériels (absence de volume propre) ;
- ② Entités n'interagissent pas entre elles : indépendantes les unes des autres.

L'EQUATION D'ETAT DES GAZ PARFAITS s'écrit :

PV = nRT

Avec P pression en Pa

V volume total en m³

n quantité de matière du gaz en mol

T température en K

 $R = 8.314 \text{ J.K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ constante des gaz parfaits : $N_A k_B = R$

 k_B la constante de Boltzmann : k_B = 1,38.10⁻²³ J.K⁻¹

 N_A le nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02.\,10^{23}\;mol^{-1}$

L'expérience montre que les gaz réels tendent vers le modèle du gaz parfait aux faibles pressions.

<u>ODG</u>: Pour un gaz parfait, dans les <u>conditions usuelles de T et P</u>, on a $\rho(300~K, 1~bar) \approx 1~kg.~m^{-3}$.
§** ρ dépend de T et P!

• Pour « mesurer » l'agitation thermique, on introduit la <u>VITESSE QUADRATIQUE MOYENNE</u>, notée v^* :

$$v^* = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{k=1}^{N} v_k^2}$$

La <u>TEMPERATURE CINETIQUE</u> est liée à la <u>vitesse quadratique moyenne</u> :

$$v^* = \sqrt{\frac{3k_BT}{m}}$$

Avec k_B la constante de Boltzmann : k_B = 1,38. 10^{-23} J.K $^{-1}$ et m la masse <u>d'une entité</u>.

◆ GP mono-/poly-atomiques:

Un gaz parfait MONOATOMIQUE (= GPM) est un gaz parfait dont les entités sont des atomes : par ex, des atomes de gaz rares (He, Ne, Ar...).

Un gaz parfait POLYATOMIQUE (= GPP) est un gaz parfait dont les entités sont formées de plusieurs atomes: O₂ et N₂ sont des gaz diatomiques; CO₂ est un gaz triatomique...

Pour un GP Monoatomique:

- L'énergie cinétique moyenne d'une entité vérifie :

$$\langle e_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

- L'énergie interne du système (de quantité de matière n) est donnée par :

$$U_{GPM} = \frac{3}{2}nRT$$

• 1^e et 2^e lois de Joule :

Un **GP quelconque** (mono-/poly-atomique) vérifie la **1**^e **LOI DE JOULE** (2 énoncés équivalents) :

(i) L'énergie interne d'un GP **fermé** ne dépend que de la température :

$$U = U(T)$$

On considère une **transformation quelconque** telle que la température varie de dT:

(ii) La variation de l'énergie interne d'un GP fermé s'écrit :

$$\overline{dU = C_{V}.\,dT}$$

Un **GP quelconque** (mono-/poly-atomique) vérifie la **2**^e **LOI DE JOULE** (2 énoncés équivalents) :

(i) L'enthalpie d'un GP fermé ne dépend que de la température :

$$H = H(T)$$

On considère une **transformation quelconque** telle que la température varie de dT:

(ii) La variation de l'enthalpie d'un GP fermé s'écrit :

$$dH = C_P \cdot dT$$

◆ Pour les gaz parfaits, on a la relation de Mayer:

$$\overline{C_p} = C_V + nR$$

On peut ainsi exprimer C_P et C_V en fonction de $\gamma=rac{c_P}{c_V}$: $C_V=rac{nR}{\gamma-1} \qquad et \qquad C_P=rac{nR\gamma}{\gamma-1}$

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$
 et $C_P = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$

<u>Rq</u>: D'après la relation de Mayer, $\gamma = \frac{C_P}{C_V} > 1$.

	C_V	C_P	γ
GP MONOATOMIQUE	$\frac{3}{2}nR$	$\frac{5}{2}nR$	$\frac{5}{3} \approx 1.7$
GP <u>DIATOMIQUE</u>	5 P	7	7
à T ambiante	$\frac{1}{2}nR$	$\frac{1}{2}nR$	$\frac{1}{5} = 1.4$

3) Modèle pour un système liquide ou solide : Phase Condensée Idéale (PCI)

On désigne par phase condensée un liquide ou un solide. Ces derniers étant peu compressibles (V varie peu avec P) et faiblement dilatables (V varie peu avec T), on les modélise généralement par une :

- <u>PHASE CONDENSEE IDEALE</u> = phase condensée <u>INCOMPRESSIBLE ET INDILATABLE</u> i.e. qu'il s'agit d'une phase condensée dont le volume V est constant : V ne dépendant ni de P, ni de T.
- ◆ L'EQUATION D'ETAT DES PHASES CONDENSEES IDEALES s'écrit :

$$V = n.V_{m.0}$$

avec V volume total en m³;

n quantité de matière en mol ;

 $V_{m,0}$ volume molaire qui est constant, indépendant de P et T, en m³.mol⁻¹.

ODG: Pour les **phases condensées** (liquides / solides),

on a $\rho(PCI) \approx 10^3 \ kg. \ m^{-3}$ et $V_m(PCI) \approx 10^{-5} \ m^3. \ mol^{-1}$.

Pour une PHASE CONDENSEE IDEALE (PCI):

L'énergie interne d'une PCI **fermée** ne dépend que de la température : U = U(T)L'enthalpie d'une PCI **fermée** ne dépend que de la température : H = H(T)

Les capacités thermiques à volume constant et à pression constante sont confondues :

$$C_P = C_V \stackrel{\text{def}}{=} C$$

Conséquences:

On considère une **transformation quelconque** telle que la température varie de dT:

La variation de l'énergie interne et de l'enthalpie d'une PCI fermée s'écrit :

$$dH \approx dU = C. dT$$

<u>ODG</u> : Capacité thermique massique de l'eau liquide $c(eau_{(l)}) = 4$, $18.10^3 J.K^{-1}.kg^{-1}$

4) Qualificatifs des transformations

<u>ISOCHORE</u>	Le volume du système reste constant : $V = cste$.		
	La pression exercée par le milieu extérieur, nommé barostat, sur les parois mobiles du		
MONOBARE système est constante : $P_{ext} = cste$.			
	A priori, $P(t) \neq P_{ext}$ et si à l'EI et l'EF, le système est en équilibre $P(t_i) = P_{ext} = P(t_f)$.		
	La température du milieu extérieur, nommé thermostat, avec lequel le système		
MONOTHERME	échange de la chaleur (via des parois diathermanes), est constante : $T_{ext} = cste$.		
	A priori, $T(t) \neq T_{ext}$ et si à l'El et l'EF, le système est en équilibre $T(t_i) = T_{ext} = T(t_f)$.		
	La pression du système reste constante : $P = cste$.		
<u>ISOBARE</u>	Condition : il faut que ∀t, il y ait équilibre mécanique avec l'extérieur. La transformation		
	doit donc être lente (durée transformation >> temps caractéristique mécanique).		
	La température du système reste constante : $T = cste$.		
ISOTHERME	Condition : il faut que le système soit en contact avec un thermostat via des parois		
ISOTHERIVIE	diathermanes et que la transformation soit lente (durée transformation >> temps		
	caractéristique des échanges thermiques).		
	Il n'y a pas d'échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur.		
ADIABATIONE	Condition : il faut que la transformation soit rapide (durée transformation << temps		
ADIABATIQUE	caractéristique des échanges thermiques) et/ou que les parois délimitant le système		
	soient très isolantes thermiquement.		

• Un <u>THERMOSTAT</u> est un système thermodynamique dont la température T_0 ne varie pas même s'il échange de l'énergie avec l'extérieur \rightarrow Système tel que V est élevé et C_V est élevée.

5) Machines thermiques

a) Différents types de machines

On appelle <u>MACHINE THERMIQUE</u> un dispositif fonctionnant en <u>cycles</u> dans lequel un fluide échange de l'énergie par travail W et par transfert(s) thermique(s) Q_i .

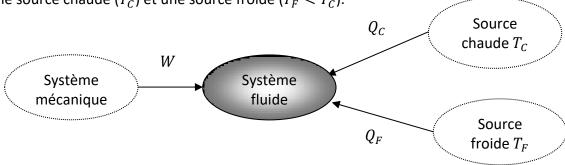
Sur un cycle complet, la variation d'une fonction d'état (E_{tot}, E_m, U, H, S) est nulle*.

On exploitera notamment ce résultat pour déterminer le COP maximal d'une machine, cf b).

Suivant le signe du travail W reçu par le fluide au cours d'un cycle, on distingue :

- Moteur thermique si W < 0: sur un cycle complet, le système fournit effectivement du travail au milieu extérieur (ex: machine à vapeur, moteur à explosion, centrale nucléaire...)
- Récepteur thermique si W > 0: sur un cycle complet, le système reçoit effectivement du travail de la part du milieu extérieur (ex : machine frigorifique, pompe à chaleur...)

Une machine est dite <u>DITHERME</u> si elle n'échange de chaleur qu'avec <u>deux sources de chaleur</u> au cours du cycle : une source chaude (T_C) et une source froide $(T_F < T_C)$.



b) Performances - Rendement et efficacité

De façon générale, on introduit le **coefficient de performance** d'une installation industrielle, noté **COP** :

$$COP = \frac{\text{énergie utile}}{\text{énergie coûteuse}}$$

Pour un moteur (resp^t pour un récepteur) thermique, le COP correspond au rendement (resp^t à l'efficacité).

	Moteur	Réfrigérateur	Pompe à chaleur
Signe de W			
Signe de $oldsymbol{Q}_{\mathcal{C}}$			
Signe de $oldsymbol{Q}_F$			
Expression du <i>COP</i>			
Expression du COP max	$1-rac{T_F}{T_C}$	$\frac{T_F}{T_C-T_F}$	$\frac{T_C}{T_C - T_F}$
ODG COP (r ou e) réel			

Démonstration à connaître: Etablir les expressions COP (r ou e) max i.e. obtenus pour un cycle (théorique) réversible, appelé cycle de Carnot. Démarche: appliquer les 1^{er} et 2^e principes de la thermodynamique au système fermé constitué de la totalité du fluide contenu dans le circuit, au cours d'une transformation correspondant à un cycle complet.

Annexe 2 – Démarche pour étudier un problème de thermodynamique



A① **Choisir un système** (éventuellement un ensemble de sous-systèmes) et préciser l'état physique de ses constituants (phase condensée (liquide ou solide), gaz). Préciser s'il est *fermé**, *macroscopiquement au repos*.

Préciser le <u>modèle</u> retenu pour le décrire (GP pour un gaz ; PCI pour un liquide ou un solide)

A. Position du problème st hypothèse indispensable pour appliquer les résultats de ce chapitre !

A② Dresser un tableau rassemblant les grandeurs d'état (T, P, V...) pertinentes pour décrire les <u>états initial et final</u> du système. Si le système est composé de plusieurs soussystèmes, ajouter autant de « sous-colonnes ».

A③ Préciser la nature de la transformation (isotherme, adiabatique, isobare, monobare... (plusieurs adjectifs possibles)) subie par le système entre les états initial et final.



B① Utiliser **l'équation d'état** du système (PV = nRT; V = cste) déduite de la modélisation du système, cf **A**①.

B② Enoncer le **1**^{er} **principe de la thermodynamique** (en précisant les hypothèses) et éventuellement le **2**^e **principe**.

B. Détermination d'une grandeur d'état

B③ Utiliser les **expressions de** U ou H, selon la nature de la transformation cf A③, en fonction des grandeurs d'état (déduites de la modélisation du système, cf A①):

- Dans le modèle de la **PCI**, pour un système **fermé** :

$$dH = dU = CdT$$

si C indépendante de la température $\Longrightarrow \Delta U = \Delta H = C \Delta T$;

- Dans le modèle du GP, pour un système fermé :

 $\mathbf{1}^{\mathbf{e}}$ et $\mathbf{2}^{\mathbf{e}}$ lois de Joule : $dU = C_V dT$ et $dH = C_P dT$

si C_V et C_P indépendantes de la température $\Rightarrow \Delta U = C_V \Delta T$ et $\Delta H = C_P \Delta T$;

Utiliser la **relation de Mayer** : $C_{Pm} - C_{Vm} = R$ et $\gamma = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}}$.

Pour un **changement d'état** $1 \rightarrow 2$ *isobare* et *isotherme* (chemin éventuellement $fictif^*$): $\Delta H_{1\rightarrow 2} = Q = m\Delta h_{1\rightarrow 2}$, $\Delta h_{1\rightarrow 2}$ enthalpie massique de changement d'état. *La variation d'une fonction d'état, H par ex, est indépendante du chemin suivi.

B \oplus Utiliser les identités thermodynamiques pour exprimer S puis ΔS .

Si le système est constitué de plusieurs sous-systèmes, on utilise la propriété liée à l'extensivité de U, H et $S:\Delta U_{1U2U...}=\Delta U_1+\Delta U_2+\cdots$

 ${f B}$ Calculer le **travail** ${m W}$ **des forces non conservatives** (forces pressantes, travail électrique...).

B \odot Si la transformation est **adiabatique** : Q = 0.

Sinon, Q se calcule à l'aide du 1^{er} principe.

On peut alors déterminer $S_{\acute{e}ch} = \frac{Q}{T_{ext}}$

B \bigcirc Si la transformation est **réversible** : $S_{créée} = 0$.

Sinon, $S_{créée}$ se calcule via le 2^e principe.

• W, Q, $S_{\acute{e}ch}$ et $S_{cr\acute{e}\acute{e}e}$ dépendent du chemin suivi.

<u>NB</u>: Si un *gaz parfait* possédant un γ *constant* subit une transformation *isentropique* (par ex. adiabatique et réversible) alors on a $PV^{\gamma} = cste$: la **loi de Laplace**.