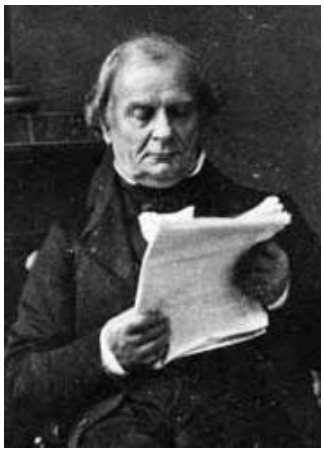
THERMODYNAMIQUE

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 2e 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 MPSI en introduisant le formalisme de la thermodynamique différentielle : on énonce alors le 1er et le 2e principes de la thermodynamique pour des transformations **infinitésimales**.
Par ailleurs, pour décrire les fluides sans se limiter aux modèles *(gaz parfait pour les gaz et phase condensée idéale pour les liquides)* et pour évaluer les variations de fonctions d'état lors d'une transformation, on s'appuie sur des **diagrammes thermodynamiques**. En plus des diagrammes d'état et de Clapeyron déjà vus en MPSI, on introduit ici le diagramme $(log\ P, h)$, appelé diagramme des frigoristes.

Buts de ce chapitre : Donner la formulation des principes thermodynamiques pour une transformation élémentaire ; introduire les diagrammes thermodynamiques des fluides réels purs pour décrire un changement d'état ou un système diphasé.

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

Plan du chapitre :

A) Expression différentielle des principes thermodynamiques 2
1) Système thermodynamique fermé *(rappels MPSI)* 2
2) Transformation globale / finie *(rappels MPSI)* 2
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 MPSI)* 5
2) Enthalpie et entropie de changement d'état 6
3) Diagrammes thermodynamiques d'un corps pur 7
Annexe 1 – Rappels MPSI 12
Annexe 2 – Démarche pour étudier un problème de thermodynamique 15

A) Expression différentielle des principes thermodynamiques

1) Système thermodynamique fermé *(rappels MPSI)*

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

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

2) Transformation globale / finie *(rappels MPSI)*

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'EI et l'EF** :

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

NB : Dans tout ce chapitre, Δ représente une variation lors d'une transformation entre 2 états : EI à t_1 et EF à t_2.

On a $\boldsymbol{E_{TOT} = E_m + U}$ avec $\boldsymbol{E_m = E_{c\,macro} + E_{p\,macro}}$ et $\boldsymbol{U = E_{c\,micro} + E_{p\,micro}}$
Un système est dit **macroscopiquement au repos** lorsqu'il y a absence de mouvement d'ensemble i.e. pas de mouvement de matière à l'échelle macroscopique d'où : $\boldsymbol{E_{c\,macro} = 0\ et\ E_{p\,macro} = cste}$.

→ Plus de détails sur l'énergie totale et l'énergie interne, cf annexe 1.

◆ Le **travail des forces extérieures non conservatives** : $W_{nc} \overset{\text{def}}{=} W$ (par ex. travail des forces pressantes, travail électrique) ;
Le **transfert thermique** = chaleur : Q
reçus ALGEBRIQUEMENT par le système.

◆ **L'entropie échangée** reçue algébriquement par le système : $S_{éch}$;
L'entropie créée : $S_{créée}$.

3) Transformation élémentaire / infinitésimale

Une transformation finie peut être « découpée » / décomposée en une suite continue de transformations infinitésimales. Une transformation **INFINITESIMALE** 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 **DIFFERENTIELLES** (dE_{tot}, dU, dS i.e. **VARIATION infiniment petite**), *cf fiche Analyse vectorielle* ;
- 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 $\delta S_{éch}$, 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 : $\boldsymbol{\delta W_P = -P_{ext} dV}$
Si le système est une résistance qui reçoit un travail électrique : $\boldsymbol{\delta W_e = Ri^2 dt}$

Hypothèses / Transformations	**Globale** / **finie** entre EI à t_1 et EF à $t_2 > t_1$ (cf MPSI)	**Infinitésimale** entre EI à t et EF à $t + \boldsymbol{dt}$
Système **fermé**	**1er principe : bilan d'énergie totale** $$\boldsymbol{\Delta E_{tot} = \Delta E_m + \Delta U = W + Q}$$ ◆ avec $$\Delta E_{tot} = E_{tot\,f} - E_{tot\,i}$$ $$\Delta E_m = E_{m\,f} - E_{m\,i} \quad \text{et } \Delta U = U_f - U_i$$ ΔE_{tot}, ΔE_m et ΔU sont indépendants du chemin suivi ; ◆ avec W le travail des forces extérieures non conservatives ; et Q le transfert thermique (= chaleur) reçu algébriquement par le système.	**1er principe : bilan d'énergie totale** $$\boldsymbol{dE_{tot} = dE_m + dU = \delta W + \delta Q}$$ ◆ 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 **fermé et macroscopiquement au repos** $(E_{c\,macro} = 0 \; et \; E_{p\,macro} = cste)$	**1er principe : bilan d'énergie interne** $$\boldsymbol{\Delta U = W + Q}$$ avec $\Delta U = U_f - U_i$ indépendant du chemin suivi.	**1er principe : bilan d'énergie interne** $$\boldsymbol{dU = \delta W + \delta Q}$$ avec dU la différentielle de U (= variation infiniment petite de U).
Système **fermé**	**2e principe : bilan d'entropie** $$\boldsymbol{\Delta S = S_{éch} + S_{créée}}$$ ◆ avec $\Delta S = S_f - S_i$ indépendant du chemin suivi ; ◆ avec : $$\boldsymbol{S_{éch} = \frac{Q}{T_{ext}}} \quad (*)$$ où Q est le transfert thermique reçu algébriquement par le système et fourni par un **unique** thermostat de température T_{ext}. ◆ $\boldsymbol{S_{créée} \geq 0}$ $\begin{cases} = 0 \text{ si la transformation est réversible} \\ > 0 \text{ si la transformation est irréversible} \end{cases}$	**2e principe : bilan d'entropie** $$\boldsymbol{\mathrm{d}S = \delta S_{éch} + \delta S_{créée}}$$ ◆ avec dS la différentielle de S (= variation infiniment petite de S) ; ◆ avec : $$\boldsymbol{\delta S_{éch} = \frac{\delta Q}{T_{ext}}}$$ où δQ est le transfert thermique élémentaire reçu algébriquement par le système et fourni par un **unique** thermostat de température T_{ext}. ◆ $\boldsymbol{\delta S_{créée} \geq 0}$ $\begin{cases} = 0 \text{ si transformation est réversible} \\ > 0 \text{ si transformation est irréversible} \end{cases}$

Les **variations** Δ… **des fonctions d'état** (E_{tot}, E_m, U et S) sont **indépendantes du chemin suivi** MAIS pas W, Q, $S_{éch}$ et $S_{créée}$!
Attention aux **notations** : ~~ΔW, ΔQ, $\Delta S_{éch}$, $\Delta S_{créée}$~~ mais W, Q, $S_{éch}$ et $S_{créée}$! ~~dW, dQ, $dS_{éch}$, $dS_{créée}$~~ mais δW, δQ, $\delta S_{éch}$ et $\delta S_{créée}$!

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

$$\boldsymbol{S_{éch} = \sum_i \frac{Q_i}{T_{ext,i}}}$$

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

<u>Rq</u> : Lien entre les deux types de transformation :

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

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>** $\boldsymbol{U, H, S}$ **et** $\boldsymbol{V}$ les grandeurs **<u>intensives</u> massiques** $\boldsymbol{u, h, s}$ **et** $\boldsymbol{v}$ et **molaires** U_m, H_m, S_m et V_m **:**

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

Pour un système fermé et macroscopiquement au repos subissant une transformation infinitésimale, le 1er 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 : $\boldsymbol{H = U + PV}$

A partir du 1er principe de la thermodynamique, on démontre (cf MPSI) le résultat suivant :

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

$$\boldsymbol{dU = TdS - PdV} \quad (1) \qquad \boldsymbol{et} \qquad \boldsymbol{dH = TdS + VdP} \quad (2)$$

➲ 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 fictive réversible** et on utilise le 1er et le 2e 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 MPSI)*

Etat **fluide** → déformable, s'écoule		**Solide** (s) → indéformable (forme propre), incompressible (volume propre)
Gaz (g) → pas de volume propre	**Liquide** (l) → incompressible (volume propre)	
	Phases **condensées**	

Un **CORPS PUR** est un système ne comportant qu'une seule **espèce chimique caractérisée par une formule chimique**.

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

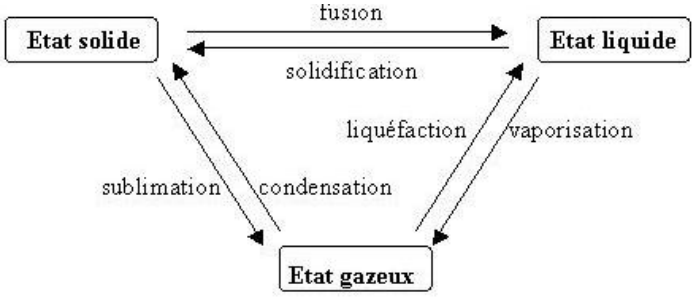
PHASE : Région du système où les grandeurs intensives* sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace.

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

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

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

Le changement d'état d'un corps pur est une **transformation physique** (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 $\boldsymbol{P_{éq}(T)}$, cf § B.3.a.

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

2) Enthalpie et entropie de changement d'état

a) Enthalpie de changement d'état *(rappels MPSI)*

◆ **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 $\boldsymbol{T}$ **constante** [(a)].

Notations : $\ell_{1\to2}(T)$ ou $\Delta h_{1\to2}(T)$

USI : J.kg^{-1}

$\Delta h_{1\to2}(T)$ est une grandeur **algébrique** : $\Delta h_{1\to2}(T) = -\Delta h_{2\to1}(T)$.

[(a)] Le changement d'état étant isotherme, il est également **isobare** à la pression $P_{éq}(T)$.

⇒ *Conséquence :*

◆ Quand **1 kg de corps pur** subit un changement d'état **(1)→(2) isotherme** (à T), et donc **isobare** (à $P_{éq}(T)$), le transfert thermique reçu algébriquement par le système s'écrit :

$$\boxed{\boldsymbol{Q = \Delta h_{1\to2}(T)}}$$

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

$$\boxed{\boldsymbol{Q = \Delta H = m \cdot \Delta h_{1\to2}(T)}}$$

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 : $\boldsymbol{\Delta h_{vap} = 2.10^3\ kJ \cdot kg^{-1}}$

Rq : 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)→(2) isotherme** (à T) :

◆ Pour une masse $\boldsymbol{m}$ **= 1 kg** de ce corps pur, la variation d'entropie s'écrit :

$$\boxed{\boldsymbol{\Delta s_{1\to2}(T) = \frac{\Delta h_{1\to2}(T)}{T}}}$$

◆ Pour une **masse $\boldsymbol{m}$ quelconque** de ce corps pur, la variation d'entropie s'écrit :

$$\boxed{\boldsymbol{\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{m \cdot \Delta h_{1\to2}(T)}{T}}}$$

◆ Cas d'une transformation **infinitésimale** :

Pour une **masse élémentaire $\boldsymbol{dm}$** de ce corps pur, la **variation élémentaire d'entropie** s'écrit :

$$\boxed{\boldsymbol{dS = \frac{dH}{T} = \frac{dm \cdot \Delta h_{1\to2}(T)}{T}}}$$

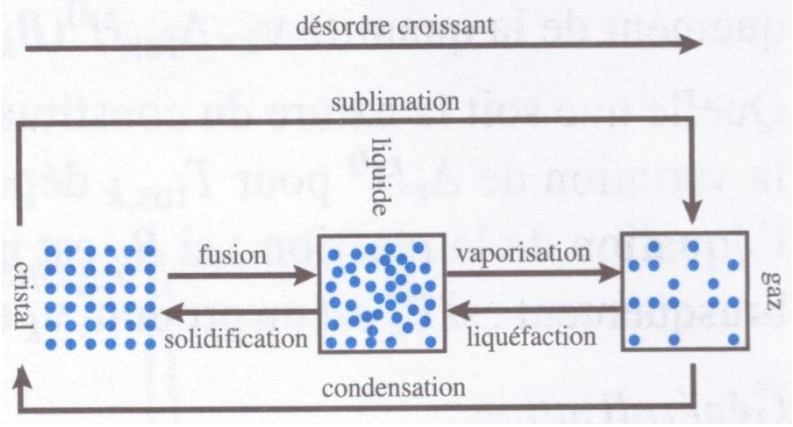
L'entropie d'un système est liée à son état de désorganisation interne.

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 :

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

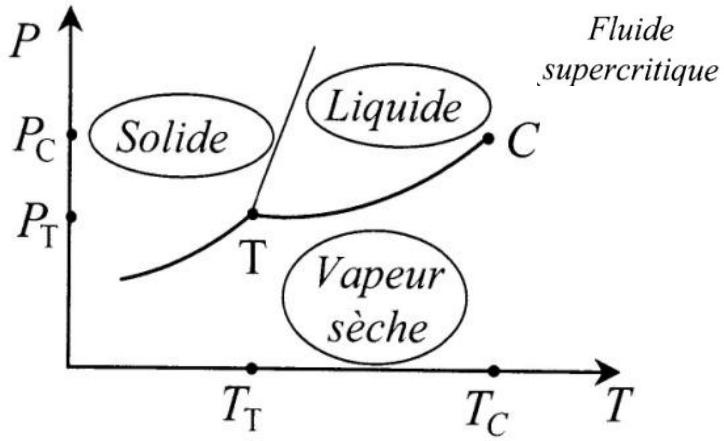


<u>Rq</u> : Cette analyse et la relation $\Delta s_{1\to 2} = \frac{\Delta h_{1\to 2}}{T}$ permettent de retrouver les signes des $\Delta h_{1\to 2}$, cf tableau p.6.

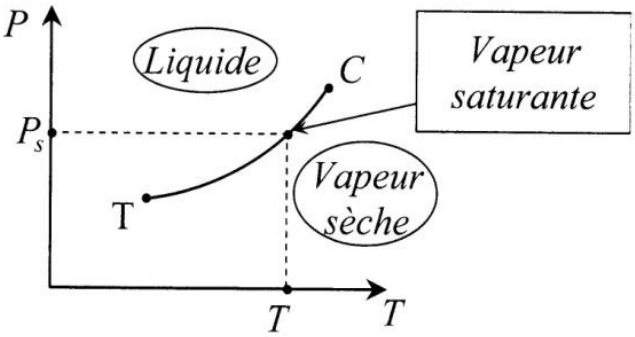
3) Diagrammes thermodynamiques d'un corps pur

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.

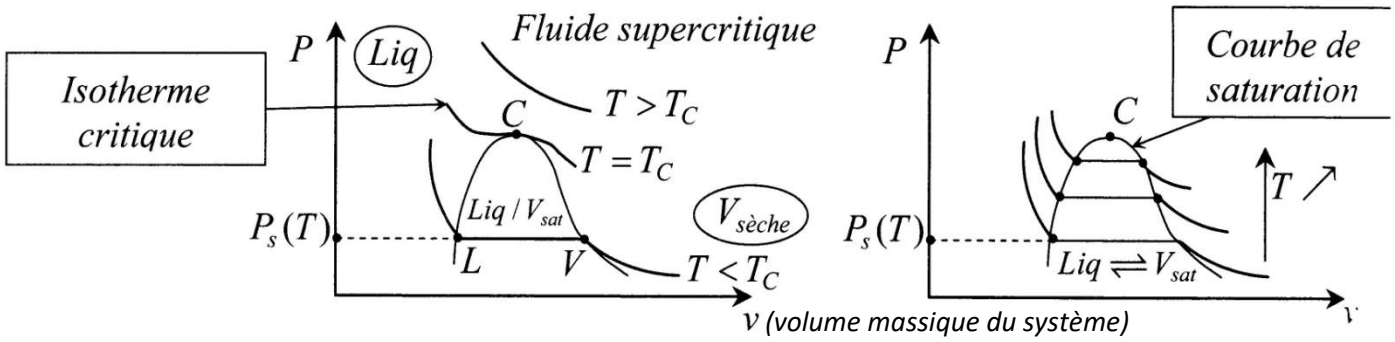
a) Diagramme d'état (P,T) *(rappels MPSI)*

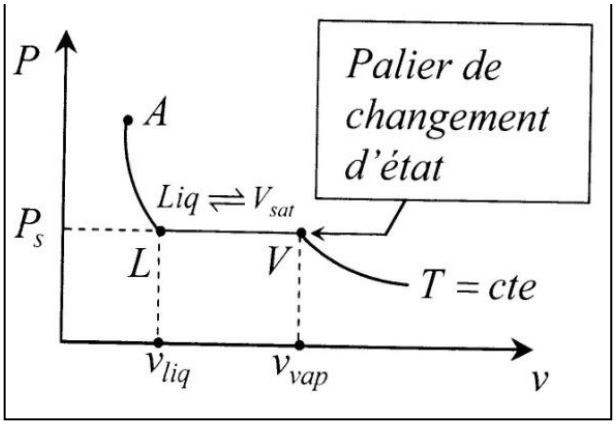


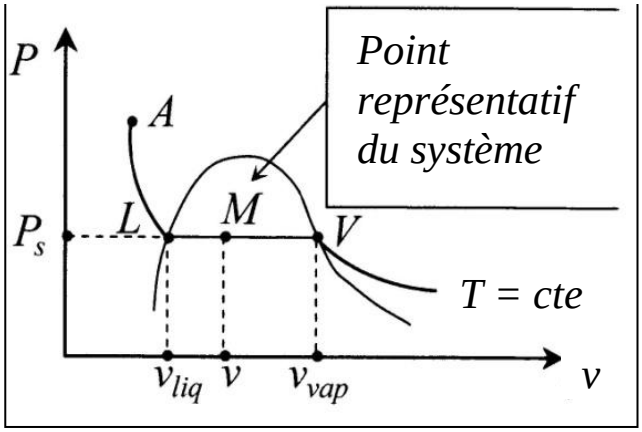
<u>Zoom</u> sur la courbe de vaporisation
= courbe d'équilibre entre les deux états fluides
= courbe $P_s(T)$ pression de vapeur saturante



b) Diagramme de Clapeyron (P, v) *(rappels MPSI)*







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)**.

$$x_{vap} = \frac{m_{vap}}{m} \qquad et \qquad x_{liq} = \frac{m_{liq}}{m}$$

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.

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

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

Vérification du théorème des moments : 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).

Rq :

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

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

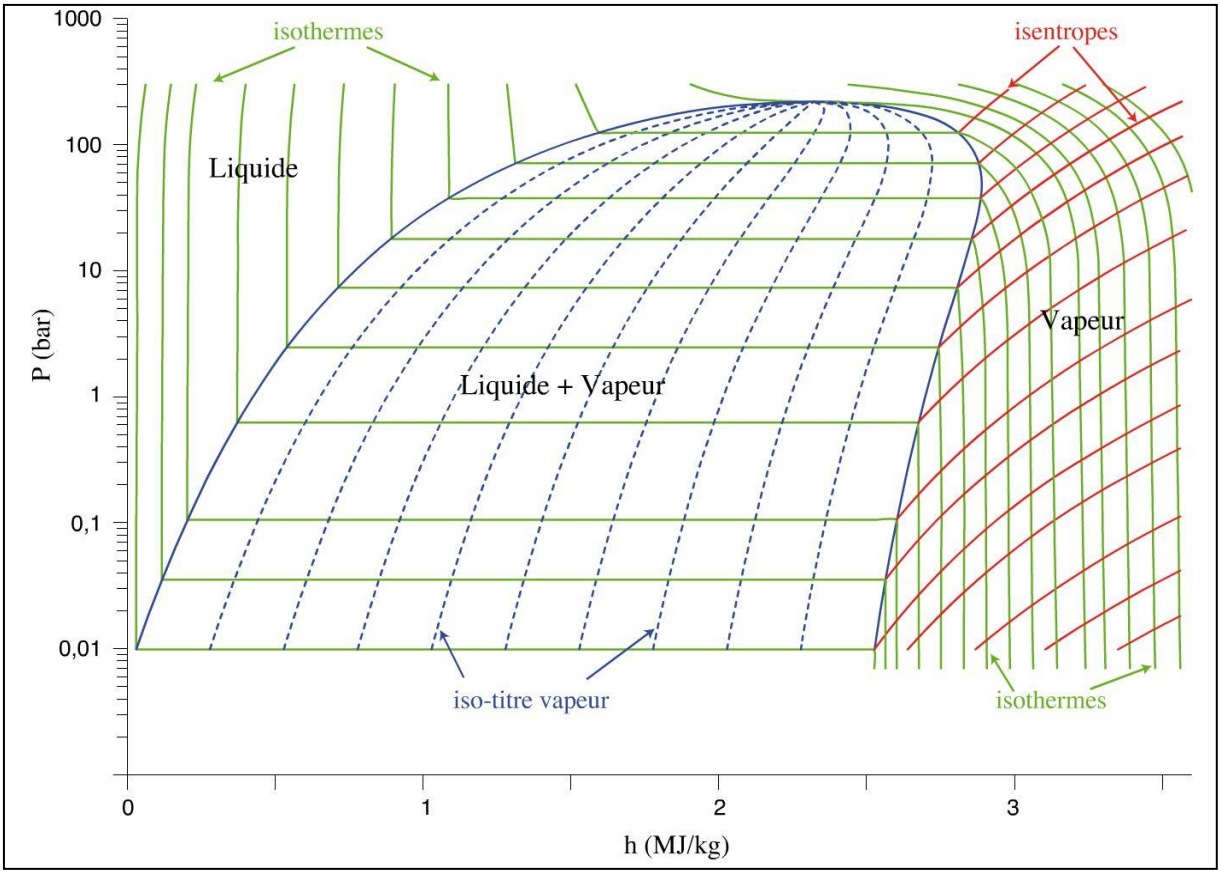
On peut faire de même pour les quantités de matière.

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

c) Diagramme des frigoristes $(\boldsymbol{log\ P, h})$

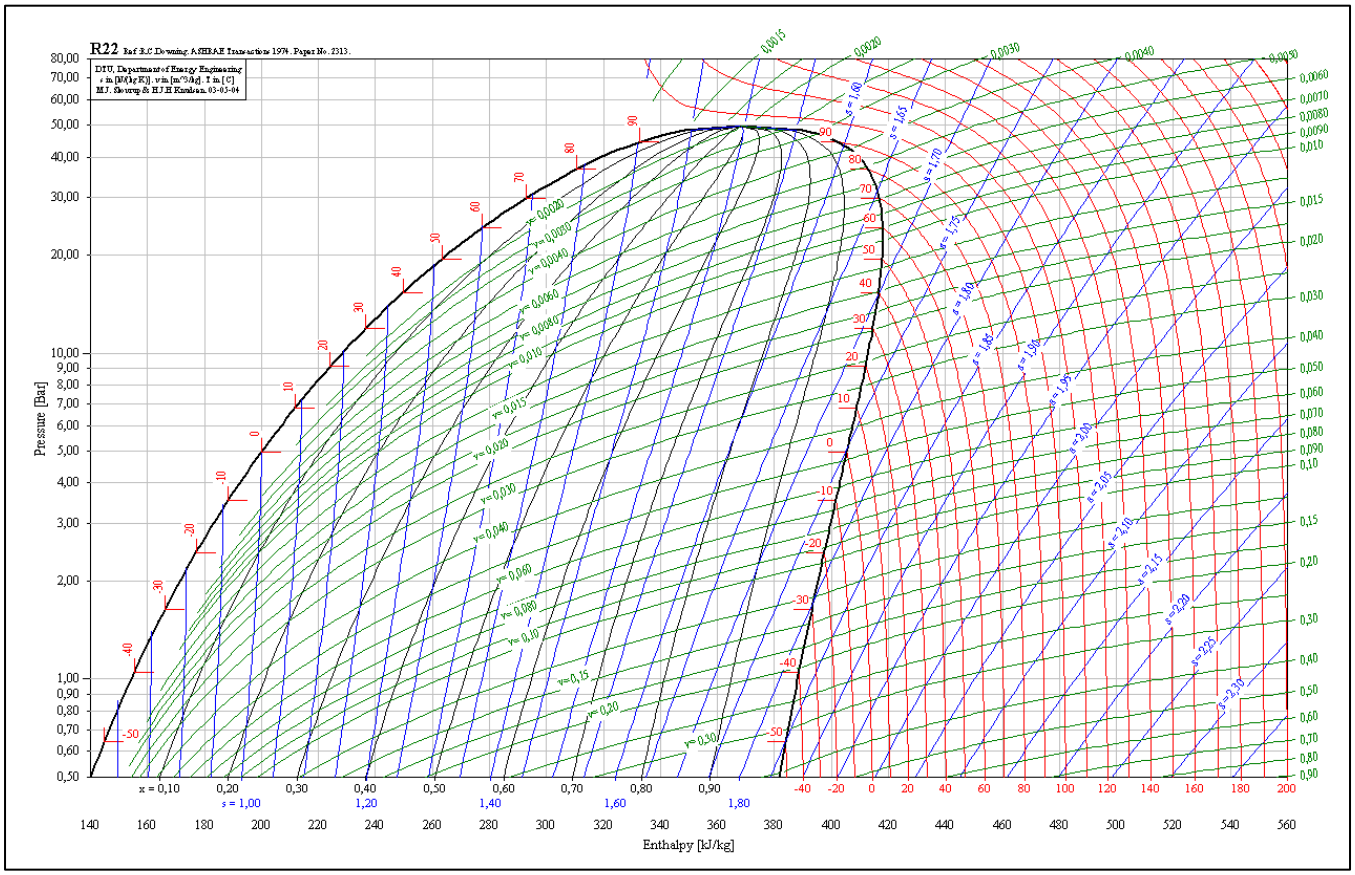
→ plutôt adapté à l'étude de machines frigorifiques / climatisations, cf ChT3.

i) Diagramme des frigoristes de l'eau



ii) Diagramme des frigoristes de R22 (fluide frigorigène)

Isentrope (bleu), isochore (vert), isotherme (rouge) et isotitre vapeur (noir)



Allure des courbes du diagramme des frigoristes :

- Isobares : droites horizontales
- Isenthalpes : droites verticales
- Isothermes : droites horizontales dans le domaine [L+V], droites quasi-verticales dans le domaine [L] et courbes décroissantes dans le domaine [V] proches de droites verticales pour P faible.
- Isentropes : droites quasi-verticales dans le domaine [L].

➲ Exercice classique : Justifier l'allure de ces courbes.

THEOREME (ou REGLE) DES MOMENTS

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

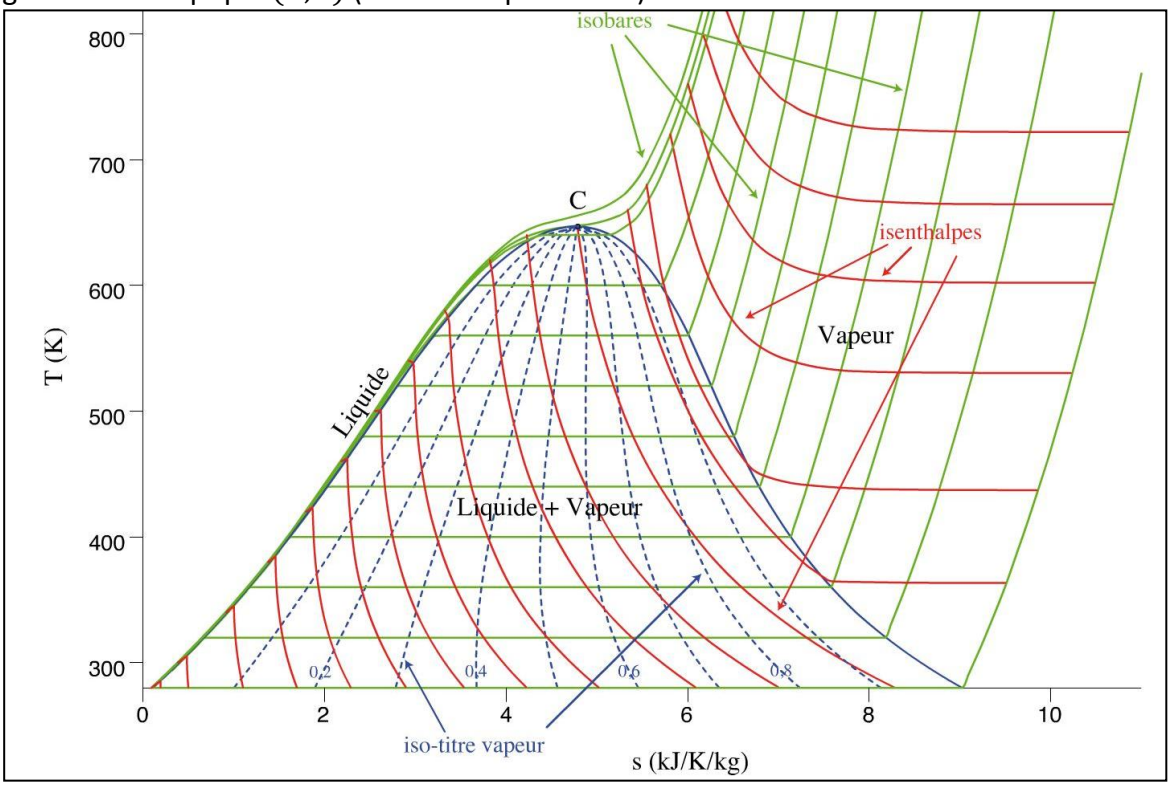
La démonstration de ces relations est analogue à celle associée au diagramme de Clapeyron, cf § B.3.b

NB : 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.

On verra (cf Ch.T2 et T3) que le diagramme des frigoristes est particulièrement adapté à l'étude d'un **système en écoulement** : après avoir placé les points représentant les états de départ et d'arrivée d'un système, on peut lire sur le diagramme les valeurs de toutes les grandeurs thermodynamiques intensives du fluide dans ces deux états.

d) Autres diagrammes

◆ Diagramme entropique $(\boldsymbol{T}, \boldsymbol{s})$ (ci-dessous pour l'eau)



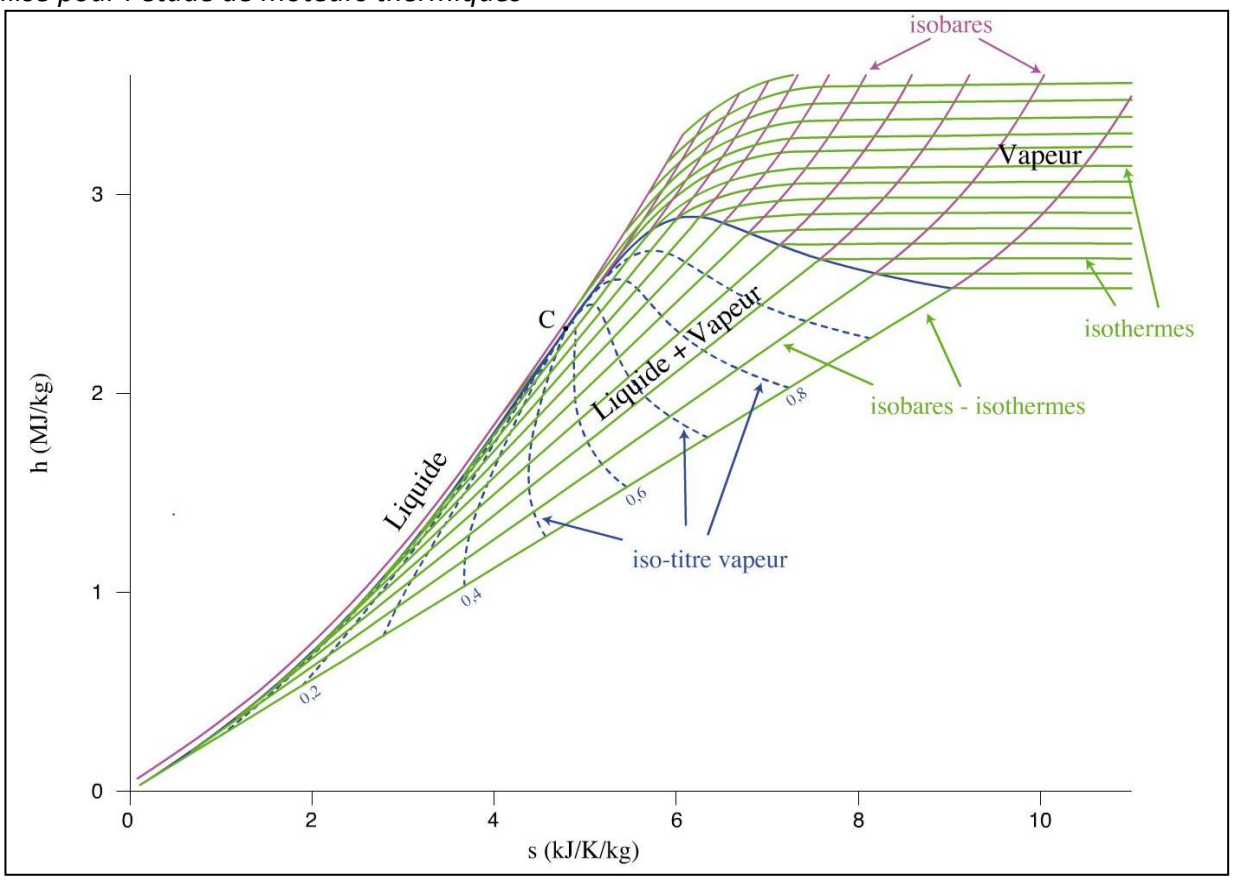
Rq : Dans les diagrammes entropique et de Mollier, le domaine L est quasi-confondu avec la courbe d'ébullition.

THEOREME (ou REGLE) DES MOMENTS

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

Valables pour le diagramme entropique et de Mollier.

◆ Diagramme enthalpique ou de Mollier $(\boldsymbol{h}, \boldsymbol{s})$ (ci-dessous pour l'eau)
→ utilisé pour l'étude de moteurs thermiques



<u>Rq</u> : Dans le diagramme de Mollier, les paliers de changement d'état ne sont pas horizontaux, ils correspondent aux courbes isotherme/isobare.

<u>NB</u> : Quel que soit le diagramme, le liquide est à gauche de la courbe de saturation et la vapeur est à droite car :

$$v_{liq} < v_{vap} \;\; ; \;\; h_{liq} < h_{vap} \;\; ; \;\; s_{liq} < s_{vap}{}^{(*)}$$

$^{(*)}$ La vapeur étant plus désordonnée que le liquide.

Annexe 1 – Rappels MPSI

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 milieu extérieur (ex : $E_{p\ pesanteur}$) ;
- Un terme microscopique $E_{p\,micro}$ relatif aux interactions entre entités du système.

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

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

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

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 :

$$\boxed{\boldsymbol{PV = nRT}}$$

Avec P pression en Pa — V volume total en m^3
n quantité de matière du gaz en mol — T température en K
$R = 8{,}314$ J.K^{-1}.mol^{-1} constante des gaz parfaits : $\boldsymbol{N_A k_B = R}$
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.

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

◆ Pour « mesurer » l'agitation thermique, on introduit la **VITESSE QUADRATIQUE MOYENNE**, notée v^* :

$$\boldsymbol{v^* = \sqrt{< v^2 >} = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{k=1}^{N} {v_k}^2}}$$

La **TEMPERATURE CINETIQUE** est liée à la **vitesse quadratique moyenne** :

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

Avec k_B la constante de Boltzmann : k_B = 1,38.10^{-23} J.K^{-1} et m la masse **d'une entité**.

◆ 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** : O_2 et N_2 sont des gaz diatomiques ; CO_2 est un gaz triatomique…

Pour un **GP Monoatomique :**
- L'énergie cinétique moyenne d'une entité vérifie :

$$< e_c >= \frac{3}{2} k_B T$$

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

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

◆ 1e et 2e lois de Joule :

Un **GP quelconque** (mono-/poly-atomique) vérifie la **1e LOI DE JOULE** *(2 énoncés équivalents)* :
(i) L'énergie interne d'un GP **fermé** ne dépend que de la température :

$$\boldsymbol{U = U(T)}$$

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 :

$$\boldsymbol{dU = C_V . dT}$$

Un **GP quelconque** (mono-/poly-atomique) vérifie la **2e LOI DE JOULE** *(2 énoncés équivalents)* :
(i) L'enthalpie d'un GP **fermé** ne dépend que de la température :

$$\boldsymbol{H = H(T)}$$

On considère une **transformation quelconque** telle que la température varie de dT :
(ii) La variation de l'enthalpie d'un **GP fermé** s'écrit :

$$\boldsymbol{dH = C_P . dT}$$

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

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

On peut ainsi exprimer C_P et C_V en fonction de $\boldsymbol{\gamma = \frac{C_P}{C_V}}$:

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

Rq : 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 DIATOMIQUE à T ambiante	$\frac{5}{2}nR$	$\frac{7}{2}nR$	$\frac{7}{5} = 1{,}4$

Rq : On reviendra sur les valeurs des capacités thermiques au ChT5.

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 :

◆ **PHASE CONDENSEE IDEALE** = phase condensée **INCOMPRESSIBLE ET INDILATABLE** 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 :

$$\boxed{\boldsymbol{V = n.V_{m,0}}}$$

avec V volume total en m^3 ;
n quantité de matière en mol ;
$V_{m,0}$ **volume molaire qui est constant**, indépendant de P et T, en m^3.mol^{-1}.

ODG : Pour les **phases condensées** (liquides / solides),
on a $\boldsymbol{\rho(PCI) \approx 10^3\ kg.m^{-3}}$ 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 : $\boldsymbol{U = U(T)}$

L'enthalpie d'une PCI **fermée** ne dépend que de la température : $\boldsymbol{H = H(T)}$

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

$$\boxed{\boldsymbol{C_P = C_V \overset{\text{def}}{=} C}}$$

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 :

$$\boxed{\boldsymbol{dH \approx dU = C.dT}}$$

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

4) Qualificatifs des transformations

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

◆ Un **THERMOSTAT** est un système thermodynamique dont la température T_0 ne varie pas même s'il échange de l'énergie avec l'extérieur → Système tel que V est élevé et C_V est élevée.

Annexe 2 – Démarche pour étudier un problème de thermodynamique

 ***A. Position du problème***	**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 **modèle retenu pour le décrire** (GP pour un gaz ; PCI pour un liquide ou un solide) * *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 états initial et final du système**. Si le système est composé de plusieurs sous-systèmes, 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.

 ***B. Détermination d'une grandeur d'état***	**B① Utiliser l'équation d'état** du système ($PV = nRT$; $V = cste$) déduite de la modélisation du système, cf **A①**. **B② Enoncer le 1er principe de la thermodynamique** (en précisant les hypothèses) et éventuellement le **2e principe**. **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 $\Longrightarrow \boldsymbol{\Delta U = \Delta H = C\Delta T}$; - Dans le modèle du ***GP,*** pour un système **fermé** : **1e et 2e lois de Joule :** $dU = C_V dT$ et $dH = C_P dT$ si C_V et C_P indépendantes de la température $\Longrightarrow \boldsymbol{\Delta U = C_V \Delta T}$ et $\boldsymbol{\Delta H = C_P \Delta T}$; Utiliser la **relation de Mayer** : $C_{Pm} - C_{Vm} = R$ et $\gamma = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}}$. - Pour un **changement d'état** $1 \to 2$ ***isobare*** et ***isotherme*** (chemin éventuellement *fictif**) : $\boldsymbol{\Delta H_{1\to 2} = Q = m\Delta h_{1\to 2}}$, $\Delta h_{1\to 2}$ enthalpie massique de changement d'état. * *La variation d'une fonction d'état, H par ex, est indépendante du chemin suivi.* **B④ 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 : $\Delta U_{1U2U\ldots} = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \cdots$* **B⑤** Calculer le **travail W des forces non conservatives** (forces pressantes, travail électrique…). **B⑥** Si la transformation est **adiabatique** : $Q = 0$. Sinon, Q se calcule à l'aide du 1er principe. On peut alors déterminer $S_{éch} = \frac{Q}{T_{ext}}$ **B⑦** Si la transformation est **réversible** : $S_{créée} = 0$. Sinon, $S_{créée}$ se calcule via le 2e principe. 💣 **W, Q, $S_{éch}$ et $S_{créée}$ dépendent du chemin suivi.** **NB** : 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**.