Modèle du gaz parfait (GP) :

Les hypothèses du modèle du gaz parfait :
- Les particules sont ponctuelles, c'est à dire de volume nul.
- Les particules ne présentent aucune interaction entre elles.

L'étude microscopique amène à :
- Définir la pression mécanique par la force exercée sur une surface d'aire dS dans la direction et le sens de poussée du gaz sur la surface $\vec{F}=P\,ds\,\vec{n}_{Sortant}$

On montre alors que la pression cinétique du GP monoatomique s'exprime $P=\frac{1}{3}mn^{*}u^{2}$ où m est la masse de l'atome, n* la densité particulaire et u la vitesse quadratique moyenne.
- Définir la température cinétique par la relation $E_C=\frac{3}{2}k_B T=\frac{1}{2}mu^2$ où E_C est l'énergie cinétique moyenne d'un atome du gaz et k_B la constante de Boltzman.
- La réunion des deux démontre la loi des gaz parfaits $P=n^{*}k_B T$ équivalente à $PV=nRT$ avec le lien $R=N_A k_B$ où N_A est le nombre d'Avogadro.

<u>Formulaire à connaître pour le gaz parfait :</u>

- ➔ Loi des gaz parfaits : $PV=nRT$
- ➔ Première loi de Joule : $U_2-U_1=C_V(T_2-T_1)$ Seconde loi de Joule : $H_2-H_1=C_P(T_2-T_1)$
  - ○ GP monoatomique $C_V=3/2$; $C_P=5/2$
  - ○ GP diatomique $C_V=5/2$; $C_P=7/2$
  - ○ Définition du rapport $\gamma=\frac{C_{P,M}}{C_{V,M}}$, relation de Mayer $C_{P,M}-C_{V,M}=R$ d'où $C_V=\frac{nR}{\gamma-1}$ et $C_P=\frac{\gamma nR}{\gamma-1}$
- ➔ **Les expressions pour les variations d'entropie ne sont pas à connaître**. Les trois formes possibles sont les suivantes et doivent être fournies pour être exploitées : $S_2-S_1=\frac{nR}{\gamma-1}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)+nR\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)=\frac{\gamma nR}{\gamma-1}\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)-nR\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)=\frac{nR}{\gamma-1}\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)+\frac{\gamma nR}{\gamma-1}\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$
- ➔ **Pour les transformations adiabatiques, réversibles du gaz parfait, il faut savoir écrire les lois de Laplace :** $PV^{\gamma}=P_O V_O^{\gamma}$, les autres autres formes se retrouvent à l'aide de la loi du gaz parfait.

Modèle de la phase condensée indilatable, incompressible (PCII) :

Les hypothèses du modèle :
- un solide ou un liquide pris dans le modèle de la PCII présente un volume constant.

<u>Formulaire à connaître pour la PCII :</u>

- ➔ Première et seconde loi de Joule : $U_2-U_1\approx H_2-H_1\approx\int_{T_1}^{T_2}C(T)\,dT \overset{\text{C constante}}{\rightarrow} C(T_2-T_1)$
- ➔ La variation d'entropie $S_2-S_1=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C(T)}{T}dT \overset{\text{C constante}}{\rightarrow} C\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$
- ➔ Il est utile de comprendre que la capacité thermique C est reliée à la capacité thermique molaire $C_{V,M}$ et à la capacité thermique massique c par $C=nC_{V,M}=mc$.

Etude du corps pur sous plusieurs phases :

- Savoir dessiner correctement le diagramme des phases P= f(T) en plaçant le point triple, le point critique, les courbes d'équilibre entre deux phases et les domaines d'existence des trois phases.
- Savoir dessiner correctement le diagramme de Clapeyron relatif à la vaporisation d'un cors pur P=f(v) (parfois P = f(V_M)) en plaçant la courbe de saturation décomposée en courbe d'ébullition, point critique et courbe de rosée, en plaçant les domaines du liquide, du gaz et du fluide supercritique ainsi que le domaine des équilibre liquide-gaz. Savoir tracer les isothermes d'Andrews.
- Savoir mener un raisonnement sur l'extensivité pour obtenir la composition d'un mélange liquide-gaz.

<u>Formulaire à connaître pour les systèmes diphasés :</u>

- Savoir définir l'enthalpie de changement d'état et l'entropie de changement d'état, illustrée ici pour la vaporisation dans le cas d'une grandeur massique.

<u>Définition :</u> On appelle enthalpie massique de vaporisation d'un corps pur, et on la note $\Delta_{vap}h$, la différence de l'enthalpie massique du corps pur considéré en phase vapeur et en phase liquide à la pression P_O et à la température T_O de changement de phase. $\Delta_{vap}h=h_V(T_O,P_O)-h_L(T_O,P_O)$

<u>Définition :</u> On appelle entropie massique de vaporisation d'un corps pur, et on la note $\Delta_{vap}s$, la différence de l'entropie massique du corps pur considéré en phase vapeur et en phase liquide à la pression P_O et à la température T_O de changement de phase $\Delta_{vap}s=s_V(T_O,P_O)-s_L(T_O,P_O)$

- Savoir que ces deux grandeurs sont reliées :

<u>Propriétés</u> : L'entropie massique de changement d'état d'un corps pur s'exprime en fonction de l'enthalpie massique de changement d'état de ce corps pur et de la température T_O à laquelle s'effectue ce changement d'état par la relation : $\Delta_{vap}s=\frac{\Delta_{vap}h}{T_O}$

- Savoir exprimer la variation d'enthalpie et la variation d'entropie d'un système siège d'un changement d'état, illustrée ici pour la vaporisation d'une masse $m_{L\to V}$.

<u>Propriétés</u> : Lors d'une vaporisation, la variation d'enthalpie du système s'exprime en fonction de l'enthalpie massique de vaporisation par $H_B-H_A=\Delta_{vap}h\cdot m_{L\to V}$ où $m_{L\to V}$ désigne la masse du corps pur qui est vaporisée.
<u>Propriétés</u> : Lors d'une vaporisation, la variation d'entropie du système s'exprime en fonction de l'entropie massique de vaporisation par $S_B-S_A=\Delta_{vap}s\cdot m_{L\to V}=\frac{\Delta_{vap}h}{T_O}\cdot m_{L\to V}$ où $m_{L\to V}$ désigne la masse du corps pur qui est vaporisée et T_O la température où a lieu de changement d'état.

Application du premier principe :

Lors d'une transformation, le premier principe de la thermodynamique affirme que pour un système **fermé** de **composition constante** :

$$\left(E_{C,macro}+U\right)_2-\left(E_{C,macro}+U\right)_1=Q_{12}+W_{P,12}+\sum_{autre} W$$ (Pour une transformation globale)

E_C(macro) désigne l'énergie cinétique macroscopique du système.
U désigne l'énergie interne du système.
Q_{12} désigne le transfert thermique reçu par le système au cours de la transformation.
$W_{P,12}$ désignent le travail des forces de pression reçu par le système au cours de la transformation.

On sous entend les hypothèses suivantes dans toutes les applications.
Les variations d'énergie cinétique du système sont négligées
il n'y a pas d'autres travaux macroscopiques.

- Transformation isochore (le système présente un volume constant) :

Le travail des forces de pression est nul : $W_{P,12}=0$
Le premier principe donne alors accès au transfert thermique reçu par le système $U_2-U_1=Q_{12}$

- Transformation monobare (l'environnement est un pressostat, le système est à l'équilibre mécanique avec l'environnement pour les états initial et final) ou isobare (la transformation est quasistatique et la pression du système est constante tout au long de la transformation) :

Le premier principe donne alors accès au transfert thermique reçu par le système $H_2-H_1=Q_{12}$

- Transformation monotherme (l'environnement est un thermostat, le système est à l'équilibre thermique avec l'environnement pour les états initial et final) ou isotherme (la transformation est quasistatique et la température du système est constante tout au long de la transformation) :

Le premier principe donne $U_2-U_1=W_{P,12}+Q_{12}$
Le premier principe donne alors accès au transfert thermique reçu par le système $Q_{12}=U_2-U_1-W_{P,12}$
Avec l'hypothèse gaz parfait : $W_{P,12}=-\int_{V_1}^{V_2} PdV=-\int_{V_1}^{V_2}\frac{nRT_O}{V}dV=-nRT_O\ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ et $U_2-U_1=\frac{nR}{\gamma-1}\left(T_2-T_1\right)$
Le premier principe donne alors accès au transfert thermique reçu par le système $Q_{12}=U_2-U_1-W_{P,12}$

- Transformation adiabatique (aucun transfert thermique n'est échangé entre l'environnement et le système étudié) :

Le premier principe donne $U_2-U_1=W_{P,12}$; il est en général exploiter pour trouver les grandeurs d'état dans l'état final de la transformation.

Application du second principe :

Pour un système fermé, échangeant de la chaleur avec un milieu extérieur modélisé comme un thermostat de température T_e, le second principe affirme que :
• Il existe une fonction d'état appelée entropie et notée S. • L'entropie est une grandeur extensive. • La variation d'entropie (S_2-S_1) du système est la somme d'un terme d'échange et d'un terme de création : $(S_2-S_1)=S_{12}^e+S_{12}^c$
L'entropie créée dans le système est positive lors d'une transformation irréversible $S_{12}^c>0$ L'entropie créée dans le système est nulle lors d'une transformation réversible $S_{12}^c=0$ L'entropie échangée avec le milieu extérieur s'exprime $S_{12}^e=\frac{Q_{12}}{T_e}$ où Q_{12} représente le transfert thermique reçu par le système au cours de la transformation.

- → Transformation non réversible : le second principe permet d'exprimer l'entropie créée S_{12}^c et de vérifier qu'elle est bien strictement positive.

- → Transformation réversible : le second principe permet de caractériser la transformation.

Par exemple, si on ajoute les hypothèses adiabatiques et modèle du gaz parfait, on peut indiquer que le système vérifie les lois de Laplace au cours de la transformation.