

# [ MPSI – Thermodynamique ]

## Sommaire

[ MPSI – THERMODYNAMIQUE ].....	1
SOMMAIRE .....	1
<b>1 – INTRODUCTION A LA THERMODYNAMIQUE.....</b>	<b>3</b>
I DIVERS ETATS DE LA MATIERE.....	3
II PRESSION DANS UN FLUIDE EN EQUILIBRE .....	3
III DESCRIPTION D'UN SYSTEME PAR DES VARIABLES D'ETAT.....	4
IV EQUILIBRE D'UN SYSTEME .....	4
V TRANSFORMATION D'UN SYSTEME.....	4
VI EQUATION D'ETAT .....	5
VII COEFFICIENTS THERMOELASTIQUES (OU DE REPOSE) D'UN FLUIDE.....	5
<b>2 – PROPRIETES THERMOELASTIQUES DES GAZ .....</b>	<b>6</b>
I PROPRIETES THERMOELASTIQUES DES GAZ REELS AUX FAIBLES PRESSIONS .....	6
II DEFINITION DU GAZ PARFAIT.....	6
III APPLICATIONS DE L'EQUATION D'ETAT DU GAZ PARFAIT .....	6
IV EQUILIBRE DE L'ATMOSPHERE TERRESTRE SUPPOSEE ISOTHERME .....	7
<b>3 – ETUDE CINETIQUE DES GAZ PARFAITS .....</b>	<b>8</b>
I MODELE DU GPM.....	8
II VALEURS MOYENNES .....	8
III PRESSION D'UN GAZ PARFAIT EN EQUILIBRE STATISTIQUE.....	8
IV EQUATION D'ETAT DU GP .....	9
V ENERGIE D'UN GPM .....	9
VI GENERALISATION.....	9
VII CAPACITE THERMIQUE A VOLUME CONSTANT.....	10
<b>4 – PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE .....</b>	<b>11</b>
I ENERGIE D'UN SYSTEME FERME EN THERMODYNAMIQUE .....	11
II TRAVAIL DES FORCES DE PRESSION.....	12
III PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE .....	12
IV CAPACITE THERMIQUE A PRESSION CONSTANTE.....	13
V APPLICATION A LA CALORIMETRIE .....	13
<b>5 – PROPRIETES ENERGETIQUES DES GAZ PARFAITS.....</b>	<b>15</b>
I LOIS DE JOULE.....	15
II RELATION DE MAYER POUR LES GP .....	15
III TRANSFORMATION ISOTHERME REVERSIBLE D'UN GP .....	15
IV TRANSFORMATION ADIABATIQUE REVERSIBLE D'UN GP (ISENTROPIQUE).....	15
V CYCLE DE CARNOT D'UN GAZ PARFAIT .....	16
IV DETENTE DE JOULE – GAY LUSSAC : ISOENERGETIQUE .....	16
VII DETENTE DE JOULE – THOMPSON (OU JOULE – KELVIN) : ISOENTHALPIQUE.....	16
VIII METHODOLOGIE .....	17
<b>6 – SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE ; ENTROPIE.....</b>	<b>18</b>
I NECESSITE D'UN SECOND PRINCIPE.....	18
II ENONCE NON MATHEMATIQUE DU 2 <sup>E</sup> PRINCIPE .....	18
III ENONCE MATHEMATIQUE DU 2 <sup>E</sup> PRINCIPE .....	18
IV PROCESSUS REVERSIBLES ET PROCESSUS IRREVERSIBLES .....	18
V CYCLES DITHERMES .....	19
VI INEGALITE DE CLAUSIUS .....	19
VII ENTROPIE .....	20
VIII BILANS D'ENTROPIE .....	20

<b>7 – MACHINES THERMIQUES .....</b>	<b>22</b>
I MACHINES MONOTHERMES.....	22
II MACHINES DITHERMES .....	22
<b>8 – CHANGEMENTS D'ETAT DES CORPS PURS .....</b>	<b>23</b>
I EQUILIBRE LIQUIDE-GAZ .....	23
II EQUILIBRES SOLIDE-LIQUIDE ET SOLIDE-GAZ .....	24
<b>9 – THERMOCHIMIE .....</b>	<b>26</b>
I CHALEURS DE REACTION.....	26
II RELATION ENTRE $\Delta_r H$ ET $\Delta_r U$ .....	26
III VARIATION DES CHALEURS DE REACTION AVEC LA TEMPERATURE.....	26
IV CALCUL D'UNE ENTHALPIE DE REACTION.....	26
V ENERGIE DE LIAISON COVALENTE.....	27
VI TEMPERATURE DE FLAMME (OU $T^\circ$ DE COMBUSTION ADIABATIQUE ISOBARE/ISOCHORE) .....	27

# 1 – Introduction à la thermodynamique

Pour étudier les propriétés macroscopiques d'un corps, il est impossible d'écrire les équations qui traduisent les interactions entre les particules constitutives du corps qui sont à l'origine des propriétés macroscopiques : leur nombre est trop grand. D'où la nécessité d'une science qui décrive directement les propriétés macroscopiques : la thermodynamique classique. Le lien entre les propriétés macroscopiques et leur origine microscopique est fait dans le cadre de la thermodynamique statistique.

## I Divers états de la matière

### 1 – Etat solide

Caractéristique : Les particules constitutives se trouvent à une place déterminée et effectuent uniquement des oscillations par rapport à cette position moyenne. Ces oscillations constituent l'agitation thermique.

Solide cristallin : les particules constitutives sont rangées régulièrement dans l'espace, l'arrangement étant périodique. Ex : cristaux atomiques (métaux), ioniques (sels), moléculaires (glaces).

Solide amorphe : solide qui ne possède pas d'arrangement périodique. Ex : certains verres.

Propriétés macroscopiques : incompressibles ; masses volumiques relativement importantes ( $7600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  pour Fe) Les solides considérés seront indéformables.

### 2 – Etat fluide

Caractéristique : A l'état fluide, les particules constitutives sont libres de se déplacer les unes par rapport aux autres.

Liquides : incompressibles ( $\sim$  mais dilatation avec la température... négligeable) ; masses volumiques grandes ( $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  pour l'eau et  $13\,600 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  pour le mercure). Référence : eau. Densité :  $d = \rho_{\text{liquide}}/\rho_{\text{eau}}$ .

Gaz : compressibles ; expansible (ils occupent tout le volume dont ils disposent) ; masses volumiques assez faibles ( $1,3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  pour l'air). Référence : air. Densité d'un gaz à la temp. T et la pression P :  $d = \rho_{\text{gaz}}(T,P)/\rho_{\text{air}}(T,P)$ .

## II Pression dans un fluide en équilibre

Fluide en équilibre : les différentes parties du fluide sont au repos par rapport au référentiel macroscopique, au sens macroscopique du terme (pas d'écoulement). Au niveau microscopique, les particules constitutives sont animées de mouvements incessants et désordonnés.

### 1 – Définition de la pression

Soit un élément de surface du solide immergé dans un fluide en équilibre. L'expérience montre qu'il subit une force perpendiculaire à la surface, d'intensité proportionnelle à l'aire et indépendante de l'orientation de la surface.

Soit  $d\vec{S}$  le vecteur élément de surface (appliqué au barycentre de l'élément de surface, orienté vers l'intérieur). La force élémentaire exercée par le fluide en équilibre sur  $d\vec{S}$  est  $d\vec{f} = P d\vec{S}$ . P est un scalaire positif : c'est la pression du fluide au barycentre de l'élément de surface.

p dépend des coordonnées du barycentre mais est indépendant de l'aire de l'élément ni de son orientation. On admettra que la pression est une propriété du fluide à l'endroit où se trouve l'élément de surface, et existe même s'il n'y a pas d'élément de surface immergé. Unité :  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$ .

### 2 – Loi fondamentale de la statique des fluides

Soit un fluide en équilibre par rapport à la Terre. On traduit l'équilibre d'un élément de volume du fluide. Ref : Terre, galiléen. Système : élément de volume du fluide  $d\tau = dx dy dz$ . z est dirigé vers le bas.

Bilan des forces :  $m\vec{g} + \vec{F}_{\text{pression}} = \vec{0}$ . Or  $F_x = f_g + f_d = -\partial P/\partial x \cdot dx dy dz$

$\rightarrow \partial P/\partial x = \partial P/\partial y = 0 ; \partial P/\partial z = \rho g$ .

Dans un fluide en équilibre par rapport à la Terre, la pression est la même en tout point d'un plan horizontal.

Loi fondamentale de la statique des fluides dans le référentiel terrestre supp galiléen :  $\boxed{\text{grad } P = \rho \vec{g}}$ .

Dans un référentiel non galiléen, elle devient :  $\text{grad } P = \rho(\vec{g} - \vec{a}_e)$ .

#### a – Cas d'un fluide incompressible (liquides)

$\rho = c^{te}$ . La surface libre d'un liquide en équilibre par rapport à la Terre est plane et horizontale car la pression qui règne à la surface est partout la même (égale à  $P_{\text{atm}}$ ).

$P = \rho g z + c^{te}$ . si z est dirigé vers le bas

$P = P_0 + \rho g z$  si de plus, on choisit  $z = 0$  à la surface libre.

Loi fondamentale de l'hydrostatique :  $P_A - P_B = \rho g h$  Attention,  $h$  est positif

### b – Cas d'un fluide compressible (gaz)

Dans le cas particulier où  $z$  varie très peu ( $\sim 1$  dm) on peut considérer que  $\rho = c^{te}$ .

→  $\Delta P = \rho g \Delta z$ . Dans le cas d'un gaz enfermé dans un récipient de volume réduit, on peut négliger la quantité  $\rho g \Delta z$  par rapport à  $P_0$  car  $\Delta z$  et  $\rho$  sont petits. → on considère que la pression est uniforme.

### c – Théorème d'Archimède

"La résultante des forces de pression qui s'exercent sur un corps immergé dans un ou plusieurs fluides en équilibre par rapport à la Terre est l'opposé du poids de fluide déplacé."

La résultante des forces de pression est appelée poussée d'Archimède  $\vec{\Pi}_A$ .

$$\vec{\Pi}_A = -\rho_{\text{fluide}} V_{\text{solide}} \vec{g}.$$

## 3 – Mesures de pression ; unités

Principe du baromètre – expérience de Torricelli : on renverse dans une cuve à mercure une colonne de mercure. La surface libre du mercure dans la colonne a une altitude supérieure à la surface libre de la cuve. La différence,  $h$ , donne la pression atmosphérique :  $P_0 = \rho_{\text{Hg}} g h$ .

Unités : 1 atm = 1,013 · 10<sup>5</sup> Pa = 1,013 bar = 760 mm Hg ; 1 mm Hg = 133 Pa.

Principe du manomètre différentiel : un tube en U est relié d'une part au gaz dont on veut mesurer la pression, et d'autre part à l'air. La différence  $h$  entre les altitudes de ses deux surfaces libres donne la pression du gaz :

$$P_{\text{gaz}} = P_0 \pm \rho g h. \quad (\pm \text{ suivant la surface libre la plus haute})$$

## III Description d'un système par des variables d'état

Système = ensemble des corps contenus à l'intérieur d'une surface fermée (matérialisée ou non).

Milieu extérieur = tout ce qui est à l'extérieur de cette surface.

Système isolé = système qui n'échange ni énergie ni matière avec le milieu extérieur.

Système fermé = système chimiquement isolé = système qui peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur mais pas de matière (# système ouvert, qui échange tout)

⊗ Il faut bien décrire les systèmes que l'on considère. (X2000)

Pour décrire l'état macroscopique d'un système, l'exp montre qu'il suffit que de quelques paramètres indépendants appelés variables d'état.

Ex : Pour une quantité donnée de fluide, on peut décrire l'état du système en donnant  $P, V, T$ , mais en fait  $P$  et  $V$  suffisent car  $T = f(P, V)$ .

Variable d'état extensive (paramètre quantitatif) = paramètre tel que si on réunit 2 systèmes identiques, il est doublé.

Ex : volume, masse, nombre de moles, charge électrique

Variable d'état intensive (paramètre qualitatif) = paramètre tel que si on réunit 2 systèmes identiques, il est inchangé.

Ex : température, pression, concentration, masse volumique

## IV Equilibre d'un système

Un système est en équilibre thermodynamique si toutes ses variables d'état n'évoluent pas. Et dans ce cas, les variables intensives sont uniformes [ faux pour un solide hétérogène ].

Un équilibre donné est caractérisé par les valeurs des variables d'état.

Ex : Soient  $n$  moles d'un gaz enfermé dans un cylindre fermé par un piston de masse  $m$  et de surface  $S$  pouvant coulisser sans frottements. La paroi est diatherme = diathermale = parfaitement perméable à la chaleur. Le gaz est en équilibre thermodynamique :  $P, V, T = c^{te}$ . Le système n'est pas isolé → il est en équilibre avec le milieu extérieur.

Le piston est en équilibre (car sinon  $V \neq c^{te}$ ) →  $m\vec{g} + P S \vec{u}_z - P_0 S \vec{u}_z = 0 \Rightarrow P = P_0 + mg/S$ .

Si un système est soumis à des conditions extérieures uniformes et constantes, il évolue vers un état d'équilibre thermodynamique qu'il ne quittera pas spontanément.

## V Transformation d'un système

### 1 – Notion de transformation

Transformation = passage d'un état d'équilibre thermodynamique à un autre.

Ex : Avec le même système, on pose une masse sur le piston. Le piston descend puis se stabilise. Les variables d'état sont modifiées lors d'une transformation. Elles sont définies dans l'état initial et dans l'état final. En général, les variables d'état ne sont pas définies (si pas uniforme) pendant la durée de la transformation.

## 2 – Transformations quasistatiques

Transformation quasistatique = transformation infiniment lente, composée d'une suite continue d'états d'équilibre internes infiniment voisins, permettant de passer de l'état initial à l'état final. La durée de la transformation doit être très grande par rapport au temps de relaxation du système de manière à ce que les variables d'état restent définies à tout instant.

Une transformation non quasistatique correspond à une variation rapide et non homogène des variables d'état. Celles-ci ne sont pas définies pendant la transformation mais uniquement des les états d'équilibres initial et final.

Exemple de transformation quasistatique : on fait descendre le piston précédent en déposant progressivement des grains de sable à sa surface.

## 3 – Transformation réversible

Transformation réversible = transformation quasistatique pouvant être inversée, c'est-à-dire telle qu'on puisse repasser par tous les états d'équilibre successifs antérieurs lorsque l'on modifie les contraintes extérieures en sens inverse.

Transformation irréversible = transformation non quasistatique ou transformation quasistatique non renversible.

Ex : Fil métallique sur lequel on exerce une tension de manière quasistatique. 1<sup>e</sup> temps : transformation réversible. 2<sup>e</sup> temps : transformation irréversible et quasistatique.

## 4 – Transformations particulières

Transformation isotherme = transformation à température constante.

Transformation isobare = transformation à pression constante.

Transformation isochore = transformation à volume constant.

Transformation adiabatique = transformation sans échange de chaleur avec le milieu extérieur.

## VI Equation d'état

Equation d'état = équation qui relie les variables d'état.

Ex : pour un fil élastique, l'exp montre qu'il existe une relation  $f(\ell, T, F) = 0$  : c'est une équation d'état du système  
→ 2 variables d'état indépendantes

## VII Coefficients thermoélastiques (ou de réponse) d'un fluide

L'état de n moles de fluide est bien décrit par la donnée des variables d'état P, V, T, reliées par l'équation  $f(P, V, T) = 0$ .

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \quad \text{coefficient de dilatation isobare (K}^{-1}\text{)}$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \quad \text{coefficient d'augmentation de pression à volume constant (K}^{-1}\text{)}$$

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T \quad \text{coefficient de compressibilité isotherme, en Pa}^{-1}\text{.}$$

$\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\chi_T$  sont des variables positives qui dépendent de P, V, T. Ce sont des variables d'état.

On a de plus  $\alpha = P \beta \chi_T$  [ demo ]

## 2 – Propriétés thermoélastiques des gaz

### I Propriétés thermoélastiques des gaz réels aux faibles pressions

#### 1 – Rappels sur le repérage des températures

Principe Zéro de la thermodynamique : deux systèmes en équilibre thermique avec un même troisième sont en équilibre thermique entre eux.

Echelle empirique des températures : à partir de la dilatation d'une règle de métal, relation affine pour avoir une température nulle à la glace fondante et de 100 à la température d'ébullition de l'eau. → échelle centésimale. Mais les températures dépendent des métaux utilisés... D'où une imprécision dans cette définition.

#### 2 – Description d'une expérience réalisée sur des gaz réels

Un gaz est enfermé dans un réservoir gradué  $R_1$ , qui se trouve dans un bain de température déterminée (ou thermostat). On mesure  $V$  et  $P$  par la dénivellation du mercure entre les réservoirs  $R_1$  et  $R_2$ .

Diagramme de Clapeyron :  $P$  en fonction de  $V$  à température constante : isotherme.

Diagramme d'Amagat :  $PV$  en fonction de  $P$ , qui représente des droites si  $P < 4$  atm. Quand  $P$  tend vers 0,  $PV$  tend vers une valeur indépendante du gaz → définition de la température :  $P_1 V_1 / T_1 = P_2 V_2 / T_2$ .

#### 3 – Echelle légale de température

La référence est choisie de telle sorte que l'écart de température entre la température de la glace fondante d'1 atm et celle de l'eau bouillante sous 1 atm soit de 100 K.

[...] →  $T(K) = \theta(^{\circ}C) + 273,15$ .

La température de fusion de la glace dépendant de la pression, elle ne sera pas choisie comme référence : on choisit la température du point triple de l'eau, où coexistent les 3 états de l'eau.  $P = 600$  Pa ;  $T_R = 273,16$  K = 0,01°C.

### II Définition du gaz parfait

#### 1 – Loi de Boyle – Mariotte : $PV = c^{te}$ à $T$ donné

On appelle gaz parfait (GP) associé à un gaz réel un gaz idéal tel que :

- les molécules sont les mêmes que celles du gaz réel
  - l'isotherme  $T$  dans le diagramme d'Amagat est une droite horizontale
- Loi de Boyle – Mariotte : Pour  $T$  donné,  $PV = c^{te}$  pour le gaz parfait associé.

Par déf de  $T$ , on aura une relation du type  $PV = rT$ .

#### 2 – Loi d'Avogadro (1811) : volume molaire

Aux pressions très faibles, des quantités égales de gaz en mol occupent des volumes égaux.

#### 3 – Equation d'état du gaz parfait

$PV = nRT$  ( considérations :  $PV$  extensive ;  $T$  intensive  $\Rightarrow r_{\text{Boyle-Mariotte}}$  extensive )

$R$  : constante universelle, "constante molaire des gaz parfaits".

On peut calculer sa valeur dans les CNTP :  $R = P_0 V_0 / n T_0 = 8,314$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

[ SFE + ] Un gaz est parfait  $\Leftrightarrow PV = nRT$  et  $U$  ne dépend que de  $T$ .

### III Applications de l'équation d'état du gaz parfait

#### 1 – Coefficients thermoélastiques

$\alpha = \beta = 1/T$ .     $\chi_T = 1/P$ .    On a bien  $\alpha = P \beta \chi_T$ .

#### 2 – Mélange idéal de gaz parfaits

Le mélange de gaz parfaits  $G_1(P_1, V_1, T_1, n_1)$  et  $G_2(P_2, V_2, T_2, n_2)$  est dit idéal s'il est assimilable à un gaz parfait  $G(P, V, T, n)$  tel que  $n = n_1 + n_2$ . Les molécules des différents gaz d'un mélange idéal de gaz parfaits n'interagissent pas.

On a  $PV/T = \sum P_i V_i / T_i$ .

Pression partielle du gaz  $i$  dans le mélange = pression qu'exercerait le gaz  $i$  s'il occupait seul le volume  $V$  du mélange à la température du mélange :  $p_i = n_i R T / V$ .

Loi de Dalton :  $P = \sum p_i$ .

Fraction molaire du gaz i :  $x = n_i / n = p_i / P$ .

Masse molaire moyenne M du mélange :  $M = \sum n_i M_i / \sum n_i$ .

Calcul de M pour l'air :  $M = 29 \text{ g mol}^{-1}$ .

### 3 – Masse volumique et densité des gaz

$$\rho = PM/RT = \rho_0 (P/P_0) (T_0/T)$$

Pour l'air dans les CNTP :  $\rho_0 = 1,29 \text{ kg. m}^{-3}$ .

Densité d'un gaz :  $d = \rho_{\text{gaz}}(T, P) / \rho_{\text{air}}(T, P) = M_{\text{gaz}} / M_{\text{air}} = M_{\text{gaz}} / 29$ . (Attention, relation non homogène)

### IV Equilibre de l'atmosphère terrestre supposée isotherme

On veut exprimer P en fonction de z. Hypothèses :

- L'air est assimilé à un gaz parfait.
- La température est uniforme dans l'atmosphère. (discutable car 6°C de moins chaque km)

Le modèle est convenable tant que z reste très petit.

Loi fondamentale de la statique des fluides  $\rightarrow P = P_0 e^{-Mgz/RT} = P_0 e^{-z/h}$  où  $h = RT/Mg = 8 \text{ km}$ .  $\rho_{\text{air}} = \rho_0 e^{-z/h}$ .

Si  $z \ll h$ ,  $\rho_{\text{air}} = \rho_0 (1 - z/h) = \rho_0$ . Caractère incompressible de l'air pour z très faible.

$P = P_0 (1 - z/h) = P_0 - \rho_0 g z$  : loi fondamentale de l'hydrostatique pour un fluide incompressible.

## 3 – Etude cinétique des gaz parfaits

But : à partir d'un modèle microscopique du gaz parfait monoatomique (GPM), on va essayer de retrouver l'équation d'état des gaz parfaits, établie de manière macroscopique et expérimentalement.

### I Modèle du GPM

- Les molécules du GPM sont supposées ponctuelles (volume occupé par les molécules négligeable par rapport au volume du gaz).
- Les molécules sont sans interaction.
- Elles sont animées de mouvements incessants et désordonnés, qui constituent l'agitation thermique.
- Elles effectuent des collisions entre elles et avec les parois du récipient qui contient le gaz.
- Entre 2 chocs successifs, on considère leur mouvement rectiligne et uniforme.

Rem : Pour un gaz réel qui tend vers un gaz parfait,  $P \rightarrow 0$ ,  $V \rightarrow \infty$ , distances  $\rightarrow \infty$ , interactions  $\rightarrow 0$ .

Le gaz est en équilibre statistique. Il est porté à une température  $T$  constante. Le volume  $V$  est fixé  $\Rightarrow P$  est fixé. Le gaz, globalement, est immobile dans le référentiel d'étude. Les molécules, elles, sont en mouvement.

Exemple de GPM : gaz parfaits associés aux gaz nobles.

### II Valeurs moyennes

#### 1 – Densité moléculaire

Le volume du gaz est  $V$ . Le nombre de molécules dans  $V$  est  $N$ .

Soit  $M$  un point dans  $V$  et  $d\tau$  un volume élémentaire qui l'entoure. Il contient  $dN$  molécules. La densité moléculaire, ou densité volumique de molécules en  $M$  est  $n^*(M) = dN/d\tau$  (en  $m^{-3}$ ).

Si  $n^*$  est indépendant de  $M$ , la distribution de molécules est dite homogène, et  $n^* = N/V$ .

Hyp 1 : On suppose que la distribution des molécules d'un GPM est homogène : d'après le modèle, les molécules n'ont pas davantage de raisons de s'accumuler en un point qu'en un autre.

#### 2 – Distribution des vitesses

On passe dans l'espace des vitesses, où chaque molécule est repérée par un point de coordonnées  $(v_x, v_y, v_z)$ . Soit un parallélépipède élémentaire dont les faces ont pour coordonnées  $(v_x, v_x + dx)$ ,  $(v_y, v_y + dy)$ ,  $(v_z, v_z + dz)$ . On cherche à exprimer la probabilité qu'a le point représentatif d'une molécule de se trouver dans le parallélépipède :

$$dP = \varphi(v_x, v_y, v_z, x, y, z) dv_x dv_y dv_z.$$

On dira que la distribution des vitesses est homogène si  $\varphi$  est indépendante de  $x, y, z$ .

Hyp 2 : La distribution des vitesses dans le GPM est homogène :

$$dP = \varphi(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z.$$

#### 3 – Isotropie de la distribution des vitesses

L'isotropie est l'absence de direction privilégiée.

Hyp 3 : La distribution des vitesses dans le GPM est isotrope.  $\varphi$  ne dépend donc que de la norme de  $\vec{v}$ .

$$dP = \varphi(\|\vec{v}\|) dv_x dv_y dv_z. \quad [ \rightarrow \text{polycope pour trouver } \varphi \text{ exactement } ]$$

#### 4 – Vitesses moyennes

$$\langle \vec{v} \rangle = 1/k \sum \vec{v}_i.$$

La somme peut porter sur toutes les molécules. Alors  $k = N$ .

Elle peut porter sur toutes les valeurs prises par le vecteur vitesse d'une molécule au cours du temps.

On montre en physique statistique que le résultat est le même.

Pour un GP en équilibre statistique,  $\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$  (isotropie)

La vitesse quadratique moyenne  $u$  est définie par  $u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$ .

$$\langle v^2 \rangle = (1/N) \sum v_i^2 = (1/N) \sum N_j v_j^2 \quad (\text{en regroupant les molécules ayant les mêmes normes de vitesses})$$

### III Pression d'un gaz parfait en équilibre statistique

La force gaz  $\rightarrow$  paroi est  $\vec{F} = -\Delta \vec{P}_{\text{gaz}} / \Delta t = 2 K m v_x \vec{u}_x$ , où  $m$  est la masse d'une molécule, et la paroi  $S \perp \vec{u}_x$ .  $K$  est le nombre de chocs par seconde sur la surface, et  $v_x$  est la valeur absolue de la composante sur  $\vec{u}_x$  de la vitesse, supposée commune à toutes les molécules.

Calcul de  $K$  :  $K = (\text{nombre de particules arrivant entre } t \text{ et } t + dt) / dt = \frac{1}{2} n^* S v_x$ . [ demo cylindre et  $v_{yi}$  ]

Donc  $\vec{F} = N m v_x^2 S \vec{u}_x / V = S p \vec{u}_x$ .



Elargissement à tous les  $v_x$  possibles  $\Rightarrow$   $p = N_{\text{molécule}} m_{\text{molécule}} \langle v^2 \rangle / 3V$ .  
 où  $p$  est la pression exercée par le gaz sur la paroi  
 $N_{\text{molécule}}$  est le nombre de molécules contenues dans le volume  $V$   
 $m_{\text{molécule}}$  est la masse d'une molécule du gaz  
 $\langle v^2 \rangle$  est la vitesse quadratique moyenne des molécules

#### IV Equation d'état du GP

$$pV = \frac{m_{\text{molécule}} N_{\text{molécule}} u^2}{3} \quad \text{équation d'état du GP établie à partir des lois de la mécanique.}$$

$pV = nRT$  équation d'état obtenue lors de l'étude macroscopique.  
 On en déduit l'interprétation cinétique de la température :

$$u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad \text{et} \quad T = \frac{M u^2}{3R}$$

pour un gaz donné, la vitesse quadratique moyenne ne dépend que de  $T$ .

Soit  $k = R / \mathcal{N}_A = 1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  constante de Boltzman.

On a  $u^2 = 3kT / m$ .

$$\varepsilon_K \text{ moyenne d'une molécule} = \frac{3}{2} kT \quad (\frac{1}{2} m u^2) \quad \text{AN . } u = 1,3 \text{ km.s}^{-1} \text{ pour He.}$$

#### V Energie d'un GPM

Soit un GPM en équilibre macroscopique. Soit  $U$  son énergie interne. Les molécules sont sans interaction  $\Rightarrow$  pas d'énergie potentielle d'interaction. Elles sont ponctuelles  $\Rightarrow$  énergie cinétique de translation uniquement.

$$[...] \quad U = \frac{3}{2} nRT.$$

$U$  est appelée énergie interne du GPM. Elle ne dépend que de  $T$  pour un GPM. C'est une fonction d'état.

#### VI Généralisation

##### 1 – Gaz parfait polyatomique

Modèle : molécules non ponctuelles ; pas d'interaction entre les molécules.

Au mouvement du centre d'inertie de chaque molécule s'ajoutent les mouvements de rotation et de vibration autour de ce centre. Ces mouvements perturbent peu le mouvement de translation. On peut considérer que l'expression de la pression cinétique reste la même et qu'on a toujours  $u^2 = 3kT/m$  et  $P = Nmu^2/3V$ .  $\rightarrow$  on a toujours  $PV = nRT$ .

Ceci est conforme aux résultats expérimentaux sur les gaz réels lorsque  $P \rightarrow 0$ .

$$U = \sum \varepsilon_{K_i} \text{ microscopique.} \quad [ \text{Théorème de Koenig : } \varepsilon_K = \varepsilon_K^* + \frac{1}{2} (m_1 + m_2) v_G^2 \text{ demo} ]$$

$$\varepsilon_{K_i} = \frac{1}{2} m v_i^2 + \varepsilon_{K_i}^* \rightarrow U = 3nRT/2 + \sum \varepsilon_{K_i}^*.$$

Pour un GP polyatomique,  $U > 3nRT/2$ .

Pour un GP diatomique,  $U = 5nRT/2$  (considérations de ddl)

Au delà,  $U = f(T)$   $T$  où  $f(T) > 5nR/2$ . L'énergie interne d'un GP ne dépend que de  $T$ .

##### 2 – Cas d'un fluide réel

Soit un fluide réel en équilibre macroscopique.

Energie = énergie cinétique microscopique + énergie potentielle d'interaction moléculaire +  
 énergie potentielle d'interaction atomique + énergie potentielle d'interaction électronique +  
 énergie de cohésion du noyau + formes que j'oublie

Lors d'une transformation thermodynamique, seule l'énergie cinétique microscopique et l'énergie potentielle d'interaction moléculaire sont susceptibles de varier. Les autres formes d'énergie sont constantes.

$$\text{Energie} = U + c^te \text{ où } U = \varepsilon_K \text{ microscopique} + \varepsilon_P \text{ moléculaire.}$$

Pour un fluide réel,  $\varepsilon_K \text{ microscopique}$  dépend de  $T$  et  $\varepsilon_P \text{ moléculaire}$  dépend de la distance entre les molécules  $\rightarrow$  de  $V$ .

Donc pour un fluide réel,  $U$  est fonction de  $T$  et de  $V$ .

##### 3 – U est une fonction d'état

Propriétés de  $U$  :

- Lors d'une transformation,  $U_2 - U_1$  ne dépend pas que l'état d'équilibre initial et de l'état d'équilibre final. Il ne dépend pas de la nature de la transformation qui permet de passer de l'état 1 à l'état 2.
- Pour un cycle de transformation (retour à l'état initial après une série de transformations),  $\Delta U = 0$ .

- $dU$  est une différentielle totale.

En toute rigueur, l'énergie interne  $U$  n'est pas extensive à cause de l'énergie potentielle d'interaction moléculaire : soient 2 systèmes identiques  $S_1$  et  $S_2$ , que l'on réunit. On a, en plus de  $\mathcal{E}_{P_{int\ 1}} + \mathcal{E}_{P_{int\ 2}}$  l'interaction des molécules de  $S_1$  et de  $S_2$ , mais il s'agit d'une interaction à très courte distance, qui ne concerne qu'un nombre très petit de molécules. On néglige les contributions à l'énergie potentielle d'interaction moléculaire, si bien que l'on considèrera l'énergie interne du système comme une grandeur extensive.

## VII Capacité thermique à volume constant

### 1 – Définition

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

On pose  $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$  : capacité thermique du système à volume constant.

$C_v$  dépend de  $T$  et de  $V$ . C'est une variable extensive (comme  $U$ ), en  $J \cdot K^{-1}$ .

Pour un corps pur homogène, on définit les grandeurs intensives suivantes :

capacité thermique massique à volume constant :  $c_v = C_v/m$ , où  $m$  est la masse du système.  $c_v$  est en  $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$ , caractéristique de la nature d'un système dans les conditions où il se trouve.

capacité thermique molaire à volume constant :  $C_{v,m} = C_v/n$  ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ).

Pour un GPM,  $U = 3nRT/2$ .  $C_v = 3nR/2$ .  $C_{v,m} = 3R/2 = 12,5 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ .  $c_v = 3R/2M$ .

### 2 – Cas des gaz réels

On décrit l'énergie potentielle d'interaction entre les molécules.

L'équation d'état des gaz dans le modèle de Van der Waals est :

$$(P + n^2a/V^2)(V - nb) = nRT.$$

où  $a$  et  $b$  sont des constantes positives caractéristiques du gaz réel étudié.

On peut encore écrire :  $P = nRT/(V - nb) - n^2a/V^2$

$nb$  est appelé le covolume.

$n$  est le covolume molaire.

$n^2a/V^2$  est appelé pression interne.

Energie interne du gaz de Van der Waals :  $U = U_{GP}(T) - n^2a/V$  (PASPC)

$\rightarrow dU = C_v dT + n^2a dV/V^2$ . Quand  $V \rightarrow \infty$ ,  $U \rightarrow U_{GP}$  et gaz réel  $\rightarrow GP$ .

## 4 – Premier principe de la thermodynamique

### I Energie d'un système fermé en thermodynamique

#### 1 – L'énergie mécanique n'est pas une grandeur conservative.

$\mathcal{E}_{\text{méca}} = \mathcal{E}_K + \mathcal{E}_P$  où  $\mathcal{E}_K$  est l'énergie cinétique (macroscopique).

Soit une enceinte à paroi adiabatique comportant un ressort et une masse plongés dans de l'air sous faible pression.

A  $t = 0$ , le ressort est étiré puis lâché. A  $t = \infty$ , le ressort est immobile dans sa position d'équilibre fixe. L'air est en équilibre macroscopique.  $\Delta \mathcal{E}_M = -\frac{1}{2} k a^2$ .

L'énergie mécanique a varié. Le système considéré est fermé et isolé. Il n'y a ni échange de matière ni d'énergie avec le milieu extérieur. Donc l'énergie mécanique d'un système fermé et isolé ne reste pas constante. On dit que l'énergie mécanique n'est pas une grandeur conservative.

Interprétation mécanique de la dissipation de l'énergie mécanique :  $\mathcal{E}_{\text{méca}}$  diminue à cause des forces de frottement qui décrivent au niveau macroscopique de l'interaction du pendule avec l'air.  $\Delta \mathcal{E}_{\text{méca}} = W(\vec{F}_{\text{frottement}})$

#### 2 – Aspect thermodynamique

On constate que  $T_f < T_i$ . Air sous faible pression  $\Rightarrow U$  augmente si  $T$  augmente.

$\mathcal{E}_{\text{méca}} + U_{\text{air}} = c^{\text{te}}$ . Il y a eu transformation d'énergie mécanique en énergie interne de l'air.

#### 3 – Energie d'un système fermé

On veut définir une grandeur énergétique qui soit conservative, c'est-à-dire qui reste constante pour un système fermé et isolé.

Energie totale d'un système fermé :  $\mathcal{E} = K + \mathcal{E}_{P \text{ ext}} + U$

où  $U$  : énergie interne du système.  $U = \mathcal{E}_{K \text{ micro}} + \mathcal{E}_{P \text{ int}}$ .

$\mathcal{E}_{P \text{ int}}$  : énergie potentielle dont dérivent les forces intérieures.

(on suppose que toutes les forces intérieures dérivent d'une énergie potentielle).

$K = \mathcal{E}_{K \text{ macro}}$  : énergie cinétique macroscopique. Elle correspond à un mouvement d'ensemble macroscopique du système.

$\mathcal{E}_{P \text{ ext}}$  : énergie potentielle dont dérivent les forces extérieures qui sont conservatives (ex : poids).

Rem :  $\mathcal{E}_{\text{méca}} = \mathcal{E}_{K \text{ macro}} + \mathcal{E}_{P \text{ ext}} + \mathcal{E}_{P \text{ int}}$ .

1<sup>er</sup> principe pour un système fermé et isolé :  $\Delta \mathcal{E} = 0$ .

⊗ Pour un conducteur ohmique, en régime stationnaire, l'énergie interne est conservée donc le transfert thermique élémentaire et le travail électrique élémentaire s'annulent. (Centrale2000)

#### 4 – Echanges d'énergie

Si  $\mathcal{E}$  varie, il y a échange avec le milieu extérieur  $\rightarrow$  il n'est pas isolé.

Pour un système fermé non isolé, on note  $\Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{éch}}$  : transfert d'énergie, ou énergie reçue (grandeur algébrique).

Si  $\mathcal{E}_{\text{éch}} > 0$ ,  $\mathcal{E}$  augmente : le système a effectivement reçu de l'énergie.

Si  $\mathcal{E}_{\text{éch}} < 0$ ,  $\mathcal{E}$  diminue : le système a fourni de l'énergie au milieu extérieur.

#### 5 – Exemples de transfert d'énergie

##### a – Travail

- Enceinte qui communique avec le milieu extérieur par un arbre tournant à la vitesse angulaire  $\omega$ .  
Soit  $\Gamma$  le moment du couple exercé sur l'arbre. Pendant  $dt$ , l'arbre (le système) reçoit le travail élémentaire  
 $\delta W = \Gamma d\alpha = \Gamma \omega dt$ .

Entre les dates  $t_1$  et  $t_2$ , le système reçoit le travail  $W = \int_{t_1}^{t_2} \Gamma \omega dt = \mathcal{E}_{\text{éch}} = \Delta \mathcal{E}$ .

Si  $W > 0$ , le système reçoit effectivement du travail et son énergie augmente.

- Cylindre à parois adiabatiques avec un piston adiabatique. On déplace le piston de manière à ce que le volume du gaz diminue. On constate que  $T_f > T_i$ . Système =  $n$  moles de GP.  $\Delta U = \Delta \mathcal{E} = \mathcal{E}_{\text{éch}} \neq 0$ .

En fait,  $\mathcal{E}_{\text{éch}} = W(\vec{f}_{\text{pression}})$

- Dipôle électrocinétique indéformable. Entre les dates  $t_1$  et  $t_2$ , le système reçoit  $W = \int u_{AB} i_{AB} dt$ .

Ces 3 formes de transfert énergétique sont appelées travail. Elles correspondent à un déplacement macroscopique mesurable. On peut les calculer en calculant le travail d'une forme. Noté  $W$ .

### b – Chaleur

Soit 1 mol de GPM enfermé dans un récipient indéformable de paroi diatherme (métal...). Etat initial : le gaz est en équilibre avec un thermostat à  $T_1 = 273$  K. On plonge le récipient dans un thermostat à  $T_2 = 373$  K. A l'équilibre final, la température du gaz est  $T_2 = 373$  K. L'énergie interne du GPM a varié.  $\Delta U = 1247$  J.

$\Delta \mathcal{E} = \Delta U = \mathcal{E}_{\text{éch}}$ . Le système n'a pas reçu de travail. Il a reçu de l'énergie sous forme de transfert thermique ou chaleur, notée  $Q$ .

Interprétation microscopique : l'agitation thermique, plus grande dans le thermostat à 373 K se communique de proche en proche par chocs aux molécules du gaz. Il en résulte un flux d'énergie vers l'intérieur du système, qui ne s'arrête que lorsqu'il y a équilibre statistique.

Bon conducteurs du transfert : métaux. Mauvais conducteurs : bois, polystyrène, gaz. Isolant : vide.

## II Travail des forces de pression

En thermodynamique, le travail reçu par un fluide est la plupart du temps du travail des forces de pression.

### 1 – Travail élémentaire des forces de pression

Cylindre-piston. A l'extérieur règne la pression  $P_{\text{ext}}$ , uniforme. Soit  $S$  la surface du piston.

Système : { gaz, piston }. Il reçoit le travail élémentaire  $\delta W_{\text{pression}} = -P_{\text{ext}} dV$ . [ d ]

**Attention**, ce paragraphe suppose que les seules forces qui s'exercent sur le gaz sont les forces de pression.

### 2 – Travail élémentaire reçu par le fluide

Soit  $\delta W_{\text{pression}}$  le travail élémentaire des forces de pression reçu par le fluide lors du déplacement élémentaire  $dx \vec{U}_x$  du piston. Forces exercées sur le piston :  $\vec{F}_e$ , poids, réaction normale, force de pression exercée par le gaz sur le piston, forces de frottement. Thec piston  $\Rightarrow \delta W_{\text{pression}} = -P_{\text{ext}} dV - d\mathcal{E}_K + \delta W_{\text{frott}}$ .

$d\mathcal{E}_K = 0 \Leftrightarrow$  transformation quasistatique.

$\delta W_{\text{frott}} = 0$  et  $d\mathcal{E}_K = 0 \Leftrightarrow$  transformation quasistatique mécaniquement réversible [def]

$$\Rightarrow \boxed{\delta W_{\text{pression}} = -P_{\text{ext}} dV} \quad (\text{avec } P_{\text{ext}} = P).$$

### 3 – Calcul du travail reçu au cours d'une réaction non élémentaire

- Le volume du gaz passe  $V_1$  à  $V_2$  à pression extérieure constante entre 2 états d'équilibre du piston, sans frottement.

$$W' = -P_{\text{ext}} (V_2 - V_1).$$

Note : dans les exos, on oublie souvent de dire qu'il n'y a pas de frottement.

- Cas d'une transformation quasistatique mécaniquement réversible :  $W' = -\int_{V_1 \rightarrow V_2} P dV$ .

On intègre sur le chemin de la transformation. Car quasistatique  $\Rightarrow P_{\text{ext}}(t) = P(t)$  s'il n'y a pas d'autres forces.

### 4 – Système décrivant des cycles

Un système décrit un cycle s'il revient à son état initial après une série de transformations.

Ex : soit une quantité donnée de gaz qui décrit un cycle quasistatique mécaniquement réversible.

Le travail des forces de pression reçu par un système fermé lors d'un cycle est égal, en valeur absolue, à l'aire du cycle dans le diagramme de Clapeyron ( $V, P$ ). Il est positif ssi le cycle est parcouru dans le sens trigonométrique.

( moteur  $\Leftrightarrow$  sens des aiguilles d'une montre ; récepteur  $\Leftrightarrow$  sens trigonométrique )

### 5 – Exemples

Transformation isochore ( $V = c^{\text{te}}$ ) :  $W = 0$ .

Transformation monobare = transformation à pression extérieure constante, telle que  $P_1 = P_f = P_{\text{ext}}$ .

$$\text{Si } \Delta \mathcal{E}_K = 0 \text{ et } W_F = 0, W = -P_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$$

Transformation isobare mécaniquement réversible ( $\Rightarrow$  quasistatique).  $W = -P(V_2 - V_1)$ .

## III Premier principe de la thermodynamique

Soit un système fermé évoluant entre un état initial I et un état final F en recevant algébriquement le travail  $W$  et le transfert thermique  $Q$ .

$$\boxed{\Delta K + \Delta \mathcal{E}_{\text{Pext}} + \Delta U = W + Q}.$$

Rem (important) : dans  $W$ , on ne doit pas faire entrer le travail des forces extérieures qui dérivent d'une  $\mathcal{E}_F$ , car il est présent dans  $\Delta \mathcal{E}_{\text{Pext}}$ .

Si  $\Delta K = 0$  et  $\Delta \mathcal{E}_{\text{pext}} = 0$ ,  $\Delta U = W + Q$ , et dans ce cas, pour des états I et F déterminés,  $\Delta U$  est déterminé (fonction d'état) et indep de la transfo.  $\Rightarrow W + Q$  aussi. Par contre,  $W$  et  $Q$  pris séparément dépendent de la nature de la transformation.

Expression différentielle du 1<sup>er</sup> principe :  $dK + d\mathcal{E}_{\text{pext}} + dU = \delta W + \delta Q$ .

## IV Capacité thermique à pression constante

### 1 – Définition de l'enthalpie

On définit l'enthalpie  $H$  par la relation  $H = U + PV$ . C'est une fonction d'état, extensive, exprimée en J (comme  $U$ ).

$\Delta H$  ne dépend pas de la transformation.

$\Delta H = 0$  sur un cycle de transformation.

$dH$  est une différentielle totale.

Soit une transformation monobare. On a  $\Delta H = Q$ .

Lors d'une transformation monobare, le transfert thermique reçu par un système fermé est égal à sa variation de l'enthalpie. (souvent le cas en chimie)

Cas des transformations isochores. On a  $\Delta U = Q$ .

### 2 – Capacité thermique à pression constante

#### a – Définition

On pose  $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$  : capacité thermique du système à pression constante.

Pour un corps homogène, on définit les variables intensives :

$c_p = C_p/m$  : capacité thermique massique à pression constante.

$C_{p,m} = C_p/n$  : capacité thermique molaire à pression constante.

#### b – Cas du gaz parfait

$U$  ne dépend que de  $T \Rightarrow H = U + nRT$  aussi.

Pour un GPM,  $U = 3nRT/2$ .  $H = 5nRT/2$ .  $C_p = 5nR/2$ .  $c_p = 5R/2M$ .  $C_{p,m} = 5R/2$ .

#### c – Cas des fluides réels

Il n'y a pas de résultat général concernant  $H$ . Bof

#### d – Cas des phases condensées (liquides ou solides)

En général on peut négliger  $PV$  de la phase condensée devant  $U$ , car son volume est assez faible.

C'est pourquoi on considère souvent  $H = U$  et  $C_p = C_v$ .

## V Application à la calorimétrie

### 1 – Généralités

Soit une transformation isochore quasistatique faisant varier la température du système de  $dT$ .

On a  $\delta Q = C_v dT$ .

$C_v$  est donc le transfert thermique nécessaire pour élever de manière quasistatique et à volume constant la température d'un système fermé de 1 K.

Soit une transformation isobare mécaniquement réversible faisant varier la température du système de  $dT$  :

$\delta Q = C_p dT$

$C_p$  est le transfert thermique nécessaire pour élever de manière isobare mécaniquement réversible la température d'un système fermé de 1 K.

Calorimétrie = ensemble des techniques de mesure des transferts thermiques. Elles permettent d'accéder aux valeurs de  $C_p$  et de  $C_v$ .

### 2 – Méthode des mélanges

On cherche à déterminer  $C_p$  pour un métal de masse  $m$ .

Calorimètre de Berthelot = enceinte (isolant thermique) ; vase métallique ; agitateur ; thermomètre ; eau (masse  $M$ ).

Le vase, les accessoires et l'eau sont initialement en équilibre thermique à la température  $T_1$ .

Le métal est initialement en équilibre thermique à la température  $T_2 > T_1$ .

On plonge rapidement le métal dans l'eau, on agite et on atteint assez rapidement un état d'équilibre thermique à la température  $T_F \in [T_1, T_2]$ .

Soit  $\Gamma$  la capacité thermique à pression constante du vase et des accessoires.

On appelle valeur en eau du calorimètre la masse  $\mu$  d'eau qui aurait la même capacité thermique que le vase et les accessoires. Soit  $c_e$  la capacité thermique massique de l'eau à pression constante. On a  $\Gamma = \mu c_e$ .

Hyp : on suppose que les variations de température sont suffisamment faibles pour pouvoir considérer  $c_p$  et  $c_e$  comme constants.

Système = { calorimètre ; masse  $M$  d'eau ; masse  $m$  de métal }

La transformation est monobare  $\Rightarrow \Delta H = Q$ . Or le système est isolé thermiquement  $\Rightarrow Q = 0$ .

Soient  $S_1 = \{ \text{calorimètre ; masse } M \text{ d'eau} \}$  et  $S_2 = \{ \text{masse } m \text{ de métal} \}$ .

$H = H_1 + H_2 \Rightarrow \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ .

d'où  $c_e (M + \mu) (T_F - T_1) + m c_p (T_F - T_2) = 0$ . [ d ] On en déduit  $c_p$ .

Rems : En pratique, il y a des pertes  $\rightarrow$  en TP on ne pourra déterminer  $c_p$  avec précision.

1 calorie = 4,18 J (unité hors-la-loi)

$c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ K}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  à 15°C sous 1 atm.

La capacité thermique augmente avec  $T$ .

### 3 – Méthode électrique

On fait passer un courant d'intensité  $i$  constant pendant la durée  $\Delta t$  dans le conducteur ohmique de résistance  $R$ .

Pendant  $\Delta t$ , il reçoit le travail  $W = R i^2 \Delta t$ . Il le transforme en chaleur par effet joule, et si la température du vase, des accessoires et de l'eau varie de  $\Delta T$ , on a, comme  $\Delta H = 0$ ,

$$(M + \mu) c_e \Delta T - R i^2 \Delta t = 0$$

## 5 – Propriétés énergétiques des gaz parfaits

Tout ceci ne concerne que les GP. Dans tous les § sauf le dernier, on considère  $\Delta K = \Delta \mathcal{E}_{P_{ext}} = 0 \rightarrow \Delta U = W + Q$ .

### I Lois de Joule

Un gaz obéit à la 1<sup>er</sup> loi de Joule si son énergie interne U ne dépend que de T.

Un gaz obéit à la 2<sup>er</sup> loi de Joule si son enthalpie H ne dépend que de T.

Les GP obéissent aux 2 lois de Joule.

### II Relation de Mayer pour les GP

$$\boxed{C_p - C_v = nR} \quad (\text{ce qui implique } C_p > C_v) \quad [ \sim \text{demo} ]$$

Autres formulations :  $C_{p,m} - C_{v,m} = R$   $M(C_p - c_v) = R$

$$\text{On pose } \gamma = \frac{C_p}{C_v} > 1, C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}, C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

Calcul de  $\Delta U$  et  $\Delta H$  pour transformation quelconque :

$$\Delta U = \frac{nR \Delta T}{\gamma - 1} \quad \text{si } C_v = c^{te}$$

$$\Delta H = \frac{\gamma nR \Delta T}{\gamma - 1} \quad \text{si } C_p = c^{te}$$

### III Transformation isotherme réversible d'un GP

Le système est constitué par n moles de GP. Il est enfermé dans un cylindre fermé par un piston. Les parois sont diathermes. L'ensemble est plongé dans un thermostat de température T.

On fait varier le volume du gaz extrêmement lentement de manière à ce que la température du gaz reste c<sup>te</sup> et égale à la température du thermostat.

Calcul du travail reçu lors d'une transformation isotherme réversible :  $P_1, V_1, T \rightarrow P_2, V_2, T$ .

$$W = nRT \ln(V_1/V_2) \quad \text{car } \delta W = -P dV.$$

On pose  $a = V_1/V_2$  : rapport volumétrique.

Si  $a > 1$  :  $V_1 > V_2$  : compression.  $W > 0$ . Le gaz reçoit effectivement du travail.

Si  $a < 1$  :  $V_1 < V_2$  : détente.  $W < 0$ . Le système fournit du travail au milieu extérieur.

Autre expression de W :  $W = nRT \ln(P_2/P_1)$ .

Soit Q le transfert thermique reçu par le système dans la transformation. On a  $W = -Q$  [d].

→ pour une compression,  $W > 0 \Rightarrow Q < 0$  : le système cède de la chaleur au thermostat.

### IV Transformation adiabatique réversible d'un GP (isentropique)

#### 1 – Loi de Laplace

Lors d'une transformation adiabatique, le système ne reçoit aucun transfert thermique de l'extérieur.

Système : { n moles de GP } enfermé dans un cylindre fermé par un piston mobile sans frottements. Les parois sont toutes adiabatiques. [ Attention, paroi adiabatique n'implique pas transformation adiabatique ]

On envisage une transformation adiabatique réversible.

[...] On a  $\gamma dV/V + dP/P = 0$ .

Loi de Laplace :  $[P V^\gamma = c^{te}]$  pour une transformation adiabatique réversible d'un GP de  $\gamma$  constant (GP idéal).

Autres formulations de la loi de Laplace :  $T V^{\gamma-1} = c^{te}$  ;  $P^{1-\gamma} T^\gamma = c^{te}$ .

Lors d'une compression adiabatique réversible d'un GP idéal,  $V \searrow, P \nearrow, V \nearrow$ .

Lors d'une détente adiabatique réversible d'un GP idéal,  $V \nearrow, P \searrow, V \searrow$ .

Remarque : Elle est aussi valide s'il y a écoulement.

#### 2 – Représentation dans le diagramme de Clapeyron

Dans le diagramme de Clapeyron, l'équation d'une adiabatique AB est  $P = c^{te}/V^\gamma$ .

On envisage une transformation isotherme réversible AC.

$$\text{On a : } \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{V=V_A, \text{adiabatique}}}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{V=V_A, \text{isotherme}}} = \gamma > 1 \quad \Rightarrow \text{l'adiabatique est plus "pentue" que l'isotherme.}$$

### 3 – Calcul du travail reçu par le gaz

$$W = n R \Delta T / (\gamma - 1) \quad [ \text{demo 1}^{\text{e}} \text{ principe} + \text{demo interdite calculs} ]$$

## V Cycle de Carnot d'un gaz parfait

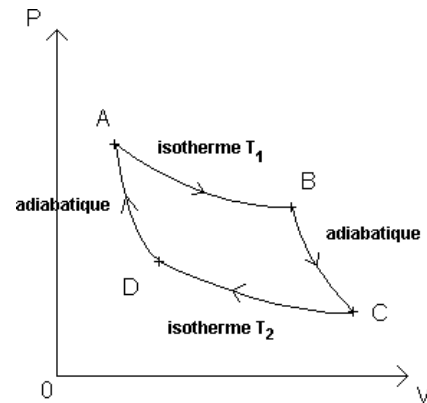
### 1 – Définitions

Soit une source de chaleur à la température T (thermostat) : c'est un système capable d'absorber ou de céder de la chaleur sans que sa température varie.

Cycle de Carnot : cycle de transformations réversibles au cours desquelles le système qui évolue n'échange de la chaleur qu'avec les 2 sources aux températures T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub>. (on suppose T<sub>1</sub> > T<sub>2</sub>)

La source à la température T<sub>1</sub> est appelée source chaude, l'autre est appelée source froide.

Lorsque le système échange de la chaleur avec l'une des sources de manière réversible, la transformation est nécessairement isotherme. Le cycle de Carnot comporte donc 2 isothermes. Pendant le reste du cycle, le système n'échange pas de chaleur. Il y a donc nécessairement 2 autres transformations adiabatiques réversibles.



Représentation dans le diagramme de Clapeyron pour un GP de  $\gamma = c^{\text{te}}$ . Toutes les courbes tournent leur concavité vers le haut. Ici,  $W < 0 \rightarrow$  moteur.

### 2 – Travail et transfert reçu sur un cycle de Carnot

Système = { n moles de GP idéal }

Soit W le travail reçu sur un cycle.

Soit Q<sub>1</sub> le transfert thermique reçu par le système lors du contact avec la source à la température T<sub>1</sub> (isotherme AB).

Soit Q<sub>2</sub> le transfert thermique reçu par le système lors du contact avec la source à la température T<sub>2</sub> (isotherme CD).

Sur un cycle,  $\Delta U = 0 = W + Q_1 + Q_2$  car sur BC et DA, le système ne reçoit pas de chaleur.

$$P_B^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_C^{1-\gamma} T_2^\gamma \text{ et } P_A^{1-\gamma} T_1^\gamma = P_D^{1-\gamma} T_2^\gamma \Rightarrow P_B/P_A = P_C/P_D \dots$$

$$\rightarrow \boxed{\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0} \quad (\text{relation de Clausius pour un GP idéal})$$

Rendement du moteur de Carnot pour un GP :

fonctionnement :  $W < 0$ , le système fournit du travail au milieu extérieur.

$P_B < P_A \Rightarrow Q_1 > 0$ . Le système reçoit effectivement de la chaleur de la source chaude.

$P_D < P_C \Rightarrow Q_2 < 0$ . Le système cède de la chaleur à la source froide.

On pose  $r = \text{travail fourni au milieu extérieur} / \text{transfert thermique reçu à la source chaude}$

$$\text{On a } r = -W / Q_1 = 1 + Q_2/Q_1 = 1 - T_2 / T_1.$$

Interprétation :  $Q_1 = |W| + |Q_2|$  : transforme Q<sub>1</sub> en W et en Q<sub>2</sub>.

Rem : Si le cycle était décrit en sens inverse (sens trigonométrique), les calculs seraient les mêmes. On aurait

$$W' = -W, Q'_1 = -Q_1, Q'_2 = -Q_2. (\text{Frigo})$$

## IV Détente de Joule – Gay Lussac : isoénergétique

Détente de Joule – Gay Lussac = détente adiabatique irréversible dans le vide.

Système = { gaz, vide, robinet }

[...]  $\Delta U = 0 = \Delta U_{\text{gaz}}$ . (on néglige quelques facteurs).

Si c'est un GP, on a de plus  $\Delta T = 0$ .

Résultats expérimentaux : pour presque tous les gaz, on observe  $\Delta T < 0$  (expliqué par le modèle de Van der Waals).

Mais pour He et H<sub>2</sub>,  $\Delta T > 0$  (pas expliqué)

## VII Détente de Joule – Thompson (ou Joule – Kelvin) : isoenthalpique

Détente de Joule – Thompson = détente adiabatique irréversible d'un gaz à travers une paroi poreuse.

On force le gaz à traverser un milieu poreux ou un étranglement. Exp : la pression diminue lors de la traversée de l'obstacle. Système = système fermé { masse m de gaz }. [...]

$W_1 = P_1 V_1 > 0$  : travail de poussée.  $V_1$  = volume abandonné par le gaz

$W_2 = -P_2 V_2 < 0$  : travail de refoulement.  $V_2$  = volume nouvellement occupé par le gaz



$$\rightarrow \frac{1}{2} M (c_2^2 - c_1^2) + \Delta h = 0. \quad \text{où } h \text{ est l'enthalpie molaire.}$$

$c_2$  et  $c_1$  sont les vitesses d'écoulement avant et après la paroi poreuse.

On néglige  $c_2$  et  $c_1 \Rightarrow \Delta h = 0$ .

Si c'est un GP, on a de plus  $\Delta T = 0$ .

Résultats expérimentaux : pour  $P_1 \sim qq$  atms, et à  $T_1 < 0$ ,  $\Delta T > 0$  pour tous les gaz sauf He et H<sub>2</sub>. Il existe une température d'inversion  $T_i$  telle que pour  $P_1 \sim qq$  atms, et  $T_1 > T_i$ ,  $\Delta T > 0$  pour tous les gaz (VdW explique tout).

Généralisation à des systèmes en écoulement permanent traversant une machine :

$$\boxed{\frac{1}{2} M \Delta(c^2) + \Delta e_{p \text{ ext}} + \Delta h = w^* + q}. \quad (\Delta e_{p \text{ ext}} \text{ souvent négligé})$$

$w^*$  est souvent appelé le travail utile.

→ Premier principe pour un système en écoulement :

$$\boxed{\Delta H + \Delta \mathcal{E}_{p \text{ ext}} + \Delta K = W^* + Q}. \quad (\text{Dans } W^*, \text{ on ne compte pas le travail de poussée/refoulement}).$$

## VIII Méthodologie

- ◆ Exercice de Calorimétrie : On isole le tout et on affirme  $\Delta U = \Delta H = 0$ .
- ◆ Etude d'un diagramme de Clapeyron : Les forces ne sont que les forces de pression.
- ◆ En général, on peut dire que  $PV/T = c^{\text{te}}$  ; on peut appliquer le thec au piston ; 1<sup>er</sup> principe au gaz...
- ◆ Lorsqu'il y a des forces extérieures, ne pas écrire  $\delta W = -P dV$ , mais appliquer les Th Ec au piston.
- ◆ Lorsqu'il y a écoulement, appliquer la 2<sup>e</sup> forme du 1<sup>e</sup> principe.

## 6 – Second principe de la thermodynamique ; Entropie

### I Nécessité d'un second principe

#### 1 – Exemple

On plonge un morceau de métal chauffé à la température  $T_1$  dans l'eau froide d'un calorimètre à la température  $T_2$ . A l'équilibre thermique, la température est  $T_F$ ,  $T_2 < T_F < T_1$ .

A partir de cet état, on aura beau attendre, la transformation inverse ne se produira jamais : on ne verra pas le métal revenir à la température  $T_1$  en prélevant de la chaleur à l'eau. Cette transformation est impossible.

#### 2 – Autre exemple

On fait passer un courant dans un CO immergé pendant la durée  $\Delta T$ . La température de l'eau  $\nearrow$ . La transformation inverse ne se produira pas.

#### 3 – Conclusion

Les transformations naturelles, c'est-à-dire celles qui se produisent spontanément, se produisent dans un sens déterminé. Les transformations inverses sont impossibles.

Le 1<sup>e</sup> principe, qui traduit la conservation de l'énergie ne s'oppose pas à ces transformations  $\rightarrow$  nécessité d'un 2<sup>e</sup> principe, ou principe d'évolution, qui permettra de prévoir si une transformation est possible ou non.

### II Enoncé non mathématique du 2<sup>e</sup> principe

Enoncé de Clausius : il n'existe pas de processus dont le seul effet serait de faire passer de la chaleur d'une source froide à une source chaude.

Enoncé de Kelvin : il n'existe pas de moteur fonctionnant de manière cyclique qui produise du travail à partir d'une seule source de chaleur.

Moteur perpétuel de 1<sup>e</sup> espèce : moteur qui fournit du travail à partir de rien.

Moteur perpétuel de 2<sup>e</sup> espèce : moteur qui fournit du travail à d'une seule source de chaleur.

Ces 2 moteurs ne peuvent pas exister.

Les 2 énoncés sont équivalents (éléments de demo).

### III Enoncé mathématique du 2<sup>e</sup> principe

Imaginons un cycle de transformations contraire à l'énoncé de Clausius. Alors  $\sum \delta Q/T_s > 0$ .

Imaginons un cycle de transformations contraire à l'énoncé de Kelvin. Alors  $\sum \delta Q/T_s > 0$ .

Enoncé mathématique du 2<sup>e</sup> principe : pour un cycle de transformations réelles (possibles), on a :  $\boxed{\sum \frac{\delta Q}{T_s} \leq 0}$ .

où  $\delta Q$  est le transfert thermique élémentaire reçu par le système lors du contact avec la source de  $t^\circ T_s$ .

Pour un cycle réversible,  $\sum \delta Q/T_s = 0$ . Pour un cycle irréversible,  $\sum \delta Q/T_s < 0$ .

### IV Processus réversibles et processus irréversibles

Une transformation réversible est une transformation quasistatique telle qu'il suffit d'une modification infiniment faible des contraintes extérieures en sens inverse des modifications précédentes pour produire la transformation inverse.

Ex : l'eau et la glace en équilibre à  $0^\circ\text{C}$ .

Facteurs d'irréversibilité d'une transformation :

Echanges thermiques :

- ◆ le système n'est pas équilibre thermique (température non uniforme)
- ◆ la  $t^\circ$  du système et celle du milieu extérieur avec lequel il échange de la chaleur ne sont pas égales.

Echanges de travail : travail des forces ne dérivant pas d'une énergie potentielle

- ◆ Forces de frottement fluide (en général, pas de problème car  $\vec{v} = \vec{0}$  si quasistatique)
- ◆ Forces de frottement solide
- ◆ Forces liées à l'effet Joule dans un conducteur ohmique.
- ◆ Diffusion (une goutte d'encre dans un verre d'eau)

Conditions de réversibilité :

- ◆ Transformation quasistatique
- ◆ Il n'y a pas de facteur d'irréversibilité

## V Cycles dithermes

Cycle ditherme = cycle au cours duquel le système n'échange de la chaleur qu'avec 2 sources.

### 1 – Cycles moteurs dithermes

Au cours d'un cycle, le système qui évolue reçoit le travail  $W$ , le transfert thermique  $Q_1$  lors de l'échange avec la source chaude et le transfert thermique  $Q_2$  lors de l'échange avec la source froide. On a  $W < 0$  car cycle moteur.

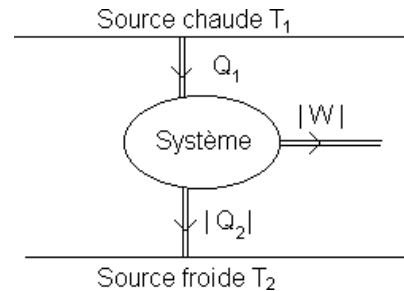
1<sup>er</sup> principe  $\Rightarrow Q_1 + Q_2 > 0$ .

2<sup>es</sup> principe  $\Rightarrow Q_1 > 0$  et  $Q_2 < 0$ . [ demo absurde ]

Bilan sur un cycle :  $Q_1 = |W| + |Q_2|$ .

Sur un cycle, le système reçoit effectivement la quantité de chaleur  $Q_1$  de la source chaude, en transforme une partie en travail qu'il cède au milieu extérieur  $|W|$ , et restitue le reste sous forme de chaleur à la source froide :  $|Q_2|$ .

Rendement  $r = |W|/Q_1 = 1 + Q_2/Q_1$ .



### 2 – Cycle de Carnot d'un fluide quelconque

Le cycle étant réversible, on peut le parcourir en sens inverse. Sur un cycle récepteur,

$$|Q'_1| = W' + Q'_2$$

le fluide reçoit effectivement le travail  $W'$ , prélève la quantité de chaleur  $Q'_2$  à la source froide et restitue le tout à la source chaude.

### 3 – Théorème de Carnot

"Les températures  $T_1$  et  $T_2$  étant données, un moteur ditherme fonctionnant suivant le cycle de Carnot entre ces 2 sources est celui qui a le rendement maximal."

[ DEMO absurde : on le branche sur un frigo de Carnot puis relation de Clausius ]

Pour 2 fluides quelconques suivant un même cycle de Carnot (avec les mêmes sources), le rendement est le même.

Le rendement d'un moteur de Carnot fonctionnant entre les sources  $T_1$  et  $T_2$  est  $1 - T_2/T_1$  ( $\forall$  fluide).

Le rendement constitue une grandeur thermométrique : il sert à définir l'échelle de température thermodynamique :

$$1 - r = |Q_2|/Q_1 = T_{2\text{ th}}/T_{1\text{ th}}$$

## VI Inégalité de Clausius

### 1 – Cas d'un cycle ditherme réversible (= cycle de Carnot)

$\forall$  le fluide, on a  $Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$ .

### 2 – Cas d'un cycle ditherme non réversible

Théorème de Carnot  $\Rightarrow Q_1/T_1 + Q_2/T_2 < 0$ .

### 3 – Cas d'un cycle réversible polytherme

Le fluide échange de la chaleur avec  $n$  sources de chaleur.

Pour le cycle moteur,  $-W = |W| =$  aire du cycle dans le diagramme de Clapeyron.

On découpe le cycle en cycles de Carnot élémentaires. On trace un réseau serré d'adiabatiques et d'isothermes de manière à approcher le cycle au plus près. [...]

$$\rightarrow \sum_{\text{cycle réversible}} Q_i/T_i = 0.$$

En fait, les isothermes et les adiabatiques envisagées doivent être infiniment proches les unes des autres

$\rightarrow \oint_{\text{rév}} \delta Q/T = 0$  où  $\delta Q$  est le transfert thermique reçu par le fluide lorsqu'il est en contact avec la source de température  $T_s = T$ , où  $T$  est la température du système.

## 4 – Second principe

Pour un cycle réversible,  $\oint_{\text{rév}} \delta Q/T = 0$ .

Pour un cycle irréversible,  $\sum_{\text{irrév}} \delta Q/T_s < 0$ .

## VII Entropie

### 1 – Définition

Soit un cycle réversible ABA. On a  $\int_{A^B}^{\text{rév} 1} \delta Q/T = \int_{A^B}^{\text{rév} 2} \delta Q/T$ .

Quelle que soit la transformation réversible permettant de passer de A à B,  $\int_{A^B}^{\text{rév}} \delta Q/T$  est indépendante du chemin suivi. A partir de ces considérations, on définit une nouvelle fonction d'état appelée entropie et notée S.

On a :  $\Delta S = \int_{A^B}^{\text{rév}} \delta Q/T$  (S est en J. K<sup>-1</sup> ; S est extensive)

Si A et B sont 2 états d'équilibres infiniment proches, l'entropie varie de  $dS = \delta Q_{\text{rév}}/T$ .

T = température du système = température de la source avec laquelle le système échange  $\delta Q_{\text{rév}}$ .

Props de S...

Soit la transformation irréversible AB. On revient à A par une transformation réversible BA.

$$2^{\text{e}} \text{ principe} \Rightarrow \sum_{\text{irrév}}^B \frac{\delta Q}{T_s} < \int_A^B \frac{\delta Q}{T} = \Delta S$$

### 2 – Entropie créée, entropie échangée

On pose  $\Delta S = \mathcal{S}_e + \mathcal{S}_c$ .

$$\boxed{\mathcal{S}_e = \sum \frac{\delta Q}{T_s}} \text{ entropie algébriquement reçue par le système}$$

$\mathcal{S}_c$  est l'entropie créée.  $\mathcal{S}_c > 0$  pour une transfo. irrérev, et  $\mathcal{S}_c = 0$  pour une transfo. rév.

On a  $dS = \delta \mathcal{S}_e + \delta \mathcal{S}_c$ .

### 3 – Cas d'un système fermé calorifugé

$Q = 0 \rightarrow \mathcal{S}_e = 0$ . Le système n'échange ni matière ni chaleur avec le milieu extérieur. S'il est le siège d'une transformation irréversible, l'entropie d'un tel système ne peut qu'augmenter :  $\Delta S > 0$  [ ~d ].

### 4 – Identités thermodynamiques

Soit une transformation infinitésimale réversible.

$$\boxed{dU = T dS - P dV \quad \text{et} \quad dH = T dS + V dP}$$

→ définition de la température thermodyn. et de la pression thermodyn.

Les identités thermodynamiques ont été établies pour des transformations infinitésimales réversibles, mais elles sont également vraies pour des transformations infinitésimales irrérev. (car dU indép. du chemin suivi).

Rem :  $dU = T ds - P dV = \delta Q + \delta W$ . Si irrérev,  $\delta Q \neq T dS \Rightarrow \delta W \neq -P dV$  (T : température du système).

### 5 – Entropie de quelques systèmes modèles

Le gaz parfait :  $\Delta S = \frac{nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$ . si  $\gamma$  est constant.

Cas d'une phase condensée incompressible :  $\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$  si  $C_v$  est constant.

Cas d'un thermostat ou une source de chaleur :  $\Delta S_s = -\frac{Q}{T_s}$  où Q est la quantité de chaleur reçue par  $\Sigma$ .

## VIII Bilans d'entropie

On calcule  $\Delta S$  avec les modèles. On calcule  $\mathcal{S}_e$ . On en déduit  $\mathcal{S}_c$ .

## 1 – Détente de Joule – Gay Lussac d'un gaz parfait

$\mathcal{S}_c > 0 \rightarrow$  irréversible.

## 2 – Transformation adiabatique réversible

$dS = 0$ . L'entropie reste constante pendant toute la transformation. On dit que la transformation est isentropique. Rem : la réciproque est fautive (une transfo. isentropique n'est pas forcément adiabatique réversible). Mais lorsque dans les problèmes, on parle de transformation isentropique, il faut comprendre adiabatique réversible. [ pff ]

## 3 – Echange thermique

### a – Cas de 2 systèmes finis de températures différentes

Un solide de capacité thermique  $C_1 = m_1 c_1$  à la température  $T_1$  est plongé dans un calorimètre de capacité thermique  $C_2 = m_2 c_2$ , à la température  $T_2$ . A l'équilibre, la température est  $T_F$ .

On suppose que  $m_1 c_1 = m_2 c_2 \rightarrow T_F = \frac{1}{2} (T_1 + T_2)$ .

$\mathcal{S}_c > 0 \rightarrow$  irréversible.

### b – Cas d'un système fini et d'un thermostat de températures différentes

On plonge un morceau de fer de masse  $m = 100$  g de capacité thermique massique  $c = 460$  J kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> pris à la température  $T_1 = 350$  K dans un lac de température  $T_2 = 280$  K, considéré comme un thermostat. La température finale du fer est  $T_2$ .  $\mathcal{S}_c > 0 \rightarrow$  irréversible.

## 4 – Compression isotherme réversible

Soient  $n$  moles de GP idéal enfermées dans un cylindre diatherme en contact avec un thermostat de température  $T_s$ .

[...]  $\mathcal{S}_c = 0 \rightarrow$  c'est bien une transformation réversible.

## 7 – Machines thermiques

Machine thermique = dispositif mécanique permettant à un fluide de décrire des cycles thermodynamiques au cours desquels il échange du travail et du transfert thermique.

### I Machines monothermes

Le fluide n'échange de la chaleur qu'avec une seule source de température T.

[...] Dans le cas d'un fonctionnement monotherme, le système ne peut que recevoir du travail et céder de la chaleur. Tout le travail reçu est transformé en chaleur. (ex : CO).

### II Machines dithermes

Le fluide échange de la chaleur avec 2 sources T<sub>1</sub> et T<sub>2</sub>.

Diagramme de Raveau : Diagramme Q<sub>1</sub>, Q<sub>2</sub>. On trace Q<sub>2</sub> = - (T<sub>2</sub> / T<sub>1</sub>) Q<sub>1</sub>. Au dessus : zone interdite.

#### ◆ Moteur thermique ditherme

But : produire du travail → W < 0 ⇒ Q<sub>1</sub> + Q<sub>2</sub> > 0.

Rendement : r = - W / Q<sub>1</sub>.

#### ◆ Réfrigérateur ditherme

But : prélever de la chaleur à la source froide. Il faut Q<sub>2</sub> < 0.

On lit que Q<sub>1</sub> + Q<sub>2</sub> < 0 → W > 0. Pour prélever de la chaleur à la source froide, le système doit recevoir du travail.

Principe de la réalisation pratique : pour prélever de la chaleur à la source froide en quantité suffisante, il faut un changement d'état. Au moment de l'échange avec la source froide, le système passe de l'état liquide à l'état gazeux. Le changement d'état nécessite un apport important de chaleur.

Juste avant le compresseur, le fluide est gazeux. Il subit une compression adiabatique dans le compresseur. Dans le serpentin arrière, il se liquéfie, en cédant de la chaleur à la source chaude (air ambiant). Dans l'évaporateur, il se vaporise en prenant de la chaleur à la source froide (intérieur du frigo).

Efficacité frigorifique : e<sub>f</sub> = Q<sub>2</sub> / W. (> 1 ou < 1...)

e<sub>f</sub> ≤ T<sub>2</sub> / (T<sub>1</sub> - T<sub>2</sub>). [ ~d ]

◆ **Pompe à chaleur** : son fonctionnement est le même que celui d'un réfrigérateur. Mais le but est de céder de la chaleur à la source chaude en prélevant de la chaleur à une source froide.

Efficacité thermique : e<sub>th</sub> = |Q<sub>1</sub>| / W. (> 1).

e<sub>th</sub> ≤ T<sub>1</sub> / (T<sub>1</sub> - T<sub>2</sub>). [ ~d ].

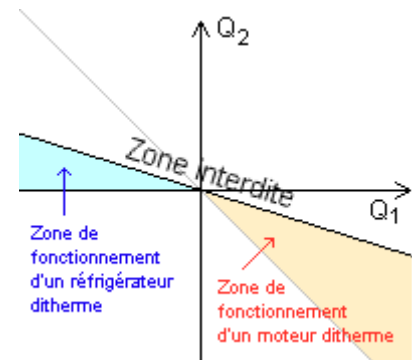
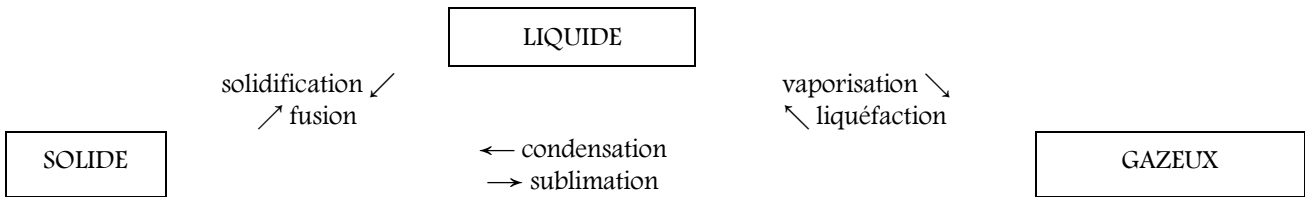


Diagramme de Raveau

# 8 – Changements d'état des corps purs

Corps pur = corps formé d'un seul type de molécules. Il ne peut exister que sous 3 états physiques.

Transition de phase = changement d'état



Autres dénominations :

- ♦ vapeur = corps pur gazeux qui est solide ou liquide dans les conditions usuelles (vapeur d'eau)
- ♦ condensation = passage d'une vapeur au liquide (condensation de la vapeur d'eau ; liquéfaction du dioxygène)

## I Equilibre liquide-gaz

### 1 – Liquéfaction des gaz

Dans le diagramme (P, v), on trace les isothermes d'un gaz réel pur.  $v = 1/\rho$  est le volume molaire. Ces isothermes sont appelées isothermes d'Andrews. La transformation est réalisée dans les conditions de la réversibilité. On travaille à une température supérieure à celle du point triple  $\mathcal{T}$ .

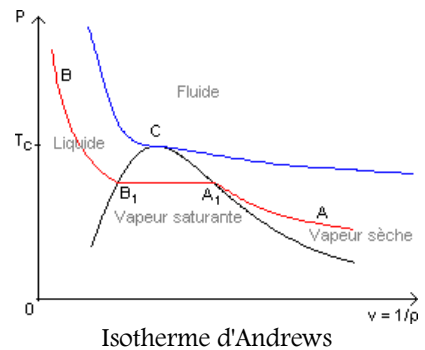
- ♦ Pour  $T > T_c$  : on n'observe pas de transition de phase. Système monophasé.
- ♦ Pour  $T < T_c$  (et  $T > T_f$ ), on envisage la transformation  $AA_1B_1B$ .

$AA_1$  : compression isotherme du gaz.

$A_1B_1$  : la courbe présente un palier horizontal ; on comprime le système à température constante, et la pression reste également constante. Cette pression est dite pression de vapeur saturante, notée  $P_v$ , et ne dépend que de T. C'est un état d'équilibre liquide – vapeur. Système diphasé. Un observateur voit les 2 phases séparées par une interface.

$B_1B$  : la pression se remet à augmenter à température constante. On réalise une compression isotherme du liquide pur : monophasé.

- ♦ Pour  $T = T_c$  : l'isotherme est appelée isotherme critique. C est le point critique. C'est un point d'inflexion à tangente horizontale :  $(dP/dV) = (d^2P/dV^2) = 0$  au point C.



### 2 – Courbe de saturation

Courbe de saturation = lieu des points  $A_1$  et  $B_1$  lorsque la courbe varie (en noir sur le graphe).

Courbe d'ébullition = lieu des points  $B_1$  (lors d'une détente isotherme, on y voit apparaître la 1<sup>ère</sup> bulle de gaz).

Courbe de rosée = lieu des points  $A_1$  (lors d'une compression isotherme, on y voit apparaître la 1<sup>ère</sup> goutte de liquide).

Vapeur sèche (pour  $T < T_c$ ) = corps pur en l'absence de toute trace de liquide ( $\Rightarrow P < P_v(T)$ )

Vapeur saturante (ou vapeur humide) = corps pur gazeux en présence du liquide pur ( $\Rightarrow P = P_v(T)$ ).

Variance = nombre de paramètres intensifs nécessaires et suffisants pour décrire un état d'équilibre du système.

La courbe de saturation partage le plan (P, v) en deux :

- ♦ Au dessus de la courbe : domaine du corps pur monophasé (gazeux en A, liquide en B). Le système est divariant car ici, P et T varient indépendamment l'une de l'autre.
- ♦ En dessous de la courbe : domaine du corps pur diphasé.  $P = P_v(T)$ . Le système est monovariant.
- ♦ Au point C,  $v_\ell(T_c, P_c) = v_v(T_c, P_c) \Rightarrow \rho_\ell(T_c, P_c) = \rho_v(T_c, P_c)$  : les 2 phases ne se séparent plus sous l'action de la pesanteur. On ne voit pas de transition de phase (vrai aussi si  $T > T_c$ ).

Pour décrire un état d'équilibre liquide-vapeur, il faut donner la répartition de matière entre les 2 phases :  $x_v = m_v/m$  : titre massique du système en vapeur.  $x_\ell = m_\ell/m$  : titre massique du système en liquide.  $x_v + x_\ell = 1$  [...] Sur un point d'équilibre liquide-vapeur,  $v = x_v v_v(T, P_v(T)) + (1 - x_v) v_\ell(T, P_v(T))$ .

→ on en déduit  $x_v$ , qui est une fonction affine de l'abscisse du point du graphe dans le diagramme (P, v).

On trouve  $P_v(T)$ ,  $v_v(T, P_v(T))$ ,  $v_\ell(T, P_v(T))$  dans des tables, ou grâce à des approximations (vapeur GP, fluide incompressible,  $v_\ell \ll v_v \dots$ )

### 3 – Courbe de vaporisation

Courbe de vaporisation = courbe représentant  $P_v(T)$  en fonction de  $T$  dans un diagramme  $(P, T)$ .

Un point de la courbe représente des états d'équilibre liquide-vapeur.

Rem : il existe des lois empiriques pour connaître  $P_v$  en fonction de  $T$  (Rankine, Duperray...)

### 4 – Fonction d'état d'un système diphasé

#### a – Expressions

Les 2 phases d'un système diphasé sont disjointes. Le système global est la réunion de ces 2 phases.

[...]  $Z(T, P_v(T)) = x_v Z_v(T, P_v(T)) + (1 - x_v) Z_\ell(T, P_v(T))$  pour  $Z \in \{u, h, s\}$

#### b – Enthalpie massique de vaporisation

Enthalpie massique de vaporisation = variation d'enthalpie de l'unité de masse d'un corps pur qui passe intégralement et réversiblement de l'état liquide  $(T, P_v(T))$  à l'état gazeux  $(T, P_v(T))$ . Elle est notée  $L_v$  ( $J \cdot kg^{-1}$ )

$L_v(T) = h_v(T, P_v(T)) - h_\ell(T, P_v(T))$ .

Or la transformation étant isobare,  $\Delta h = q = L_v \rightarrow L_v$  s'appelle aussi chaleur latente de vaporisation.

$L_v \searrow$  quand  $T \nearrow$  (plus ou moins affine pour l'eau et  $T \sim 100^\circ C$ ) ;  $L_v \geq 0$  ;  $L_v(T_c) = 0$ .

Rem : pour la liquéfaction,  $\Delta h = -L_v$ .

Relation de Clapeyron :  $L_v = T(v_v - v_\ell) dP_v(T)/dT$

#### c – Entropie massique de vaporisation

Entropie massique de vaporisation = variation d'entropie de l'unité de masse de corps pur lors de la transfo. réversible qui la fait passer intégralement de l'état liquide  $(T, P_v(T))$  à l'état gazeux  $(T, P_v(T))$ .

$$\Delta s = \Delta h/T = L_v/T$$

### 5 – Vapeur sèche et vapeur saturante

Soit un liquide pur à la température  $T$  (avec du le gaz pur dessus).

♦ Si la pression du corps pur gazeux au dessus du liquide est inférieure à  $P_v(T)$ , le liquide se vaporise jusqu'à ce que la pression de corps pur gazeux soit  $P_v(T)$ . Si  $P_v(T)$  ne peut être atteint, tout le liquide se vaporise (rapide dans le vide)

♦ Si la pression du corps pur gazeux au dessus du liquide est égale à  $P_v(T)$ , le liquide et le gaz sont en équilibre.

Vaporisation en atmosphère gazeuse limitée : On introduit de l'éther dans une bouteille ; le niveau monte ...

[bref] La hauteur de la dénivellation du mercure permet d'accéder à la valeur de  $P_{v\text{éther}}(T)$ .

De manière générale, si dans un récipient coexistent plusieurs gaz (vapeurs sèches) et plusieurs vapeurs saturantes, la pression totale est  $\Sigma P_{\text{partielle gaz}} + \Sigma P_v(T)$ .

## II Equilibres solide-liquide et solide-gaz

### 1 – Equilibre solide-liquide

Si on comprime le liquide de manière isotherme réversible, on observe le changement d'état solide-liquide. A une température donnée, le passage de l'état liquide à l'état solide a lieu à une pression déterminée :  $P_f$  pression de fusion, qui ne dépend que de  $T$ .

Courbe de fusion : orientée de  $\mathcal{F}$  vers  $45^\circ$  en général ; vers  $135^\circ$  pour l'eau, le bismuth et le gallium...

Soit  $L_f$  l'enthalpie massique de fusion ou chaleur latente de fusion = variation de l'enthalpie de l'unité de masse de corps pur lors de la transformation isotherme isobare réversible qui la fait passer intégralement de l'état solide  $(T, P_f(T))$  à l'état liquide  $(T, P_f(T))$ .

$$L_f = h_\ell(T, P_f(T)) - h_s(T, P_f(T)) > 0$$

Formule de Clapeyron :  $L_f = T(v_\ell - v_s) dP_f(T)/dT$  (cohérent pour l'eau...)

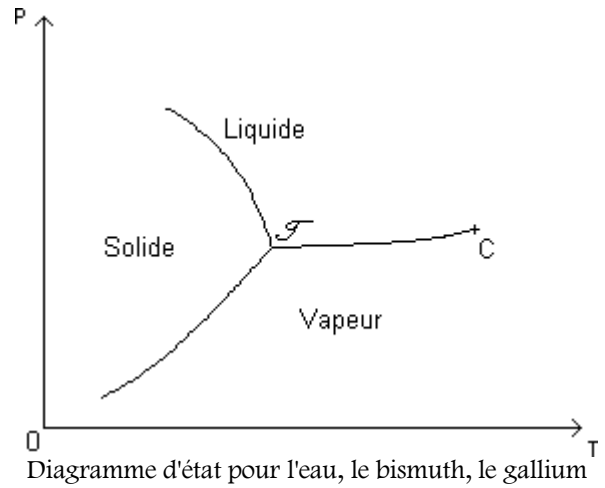
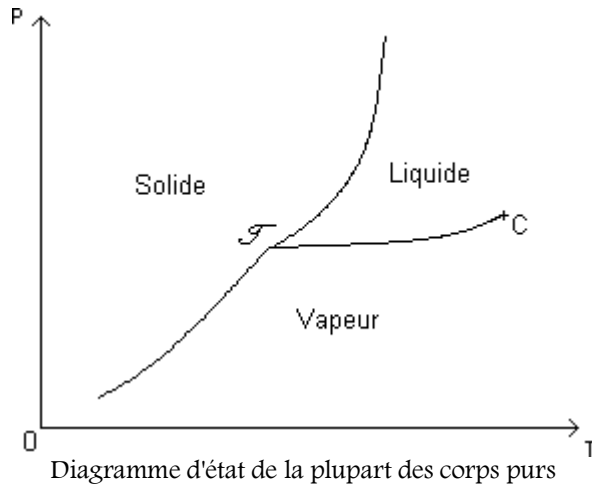
### 2 – Equilibre solide-gaz

Pour une température donnée, le changement d'état a lieu à une pression déterminée appelée pression de sublimation  $P_s(T)$ . Courbe de sublimation...  $L_s = T(v_v - v_s) dP_s(T)/dT$ ... HP

### 3 – Le point triple

Le point triple est le point d'intersection des courbes de vaporisation, fusion et sublimation. C'est un point où les 3 phases coexistent en équilibre.



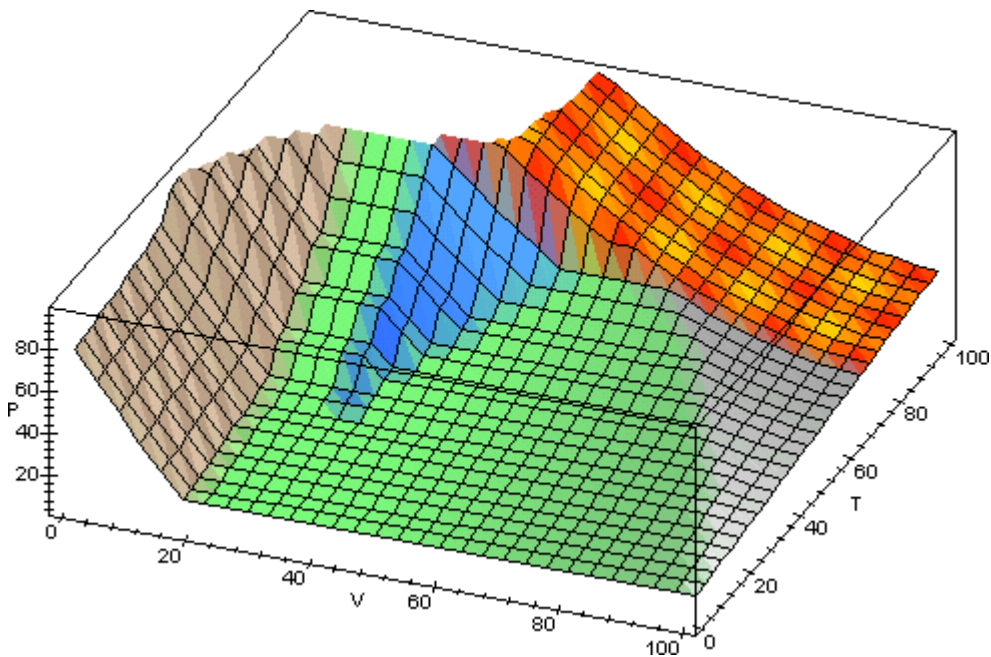


- ◆ La plupart du temps,  $P_f < P_{atm}$ . Si on réalise un refroidissement isobare d'une vapeur à  $P_{atm}$ , on pourra passer successivement du gaz au liquide puis du liquide au solide.
- ◆ Exceptions ( $CO_2$ ) :  $P_f > P_{atm}$ . Un refroidissement isobare à  $P_{atm}$  fait passer de l'état gazeux directement à l'état solide.

#### 4 – Surfaces caractéristiques

L'équation d'état  $f(P, v, T)$  est l'équation d'une surface.

Surfaces caractéristiques = représentation dans l'espace de  $f(P, v, T) = 0$  pour les différents états d'un corps pur.

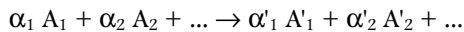


Surfaces caractéristiques d'un corps pur usuel

## 9 – Thermochimie

### I Chaleurs de réaction

#### 1 – Notation d'une réaction chimique



On peut définir des coefficients stoechiométriques algébriques  $\nu_i$ , tels que  $\nu_i = -\alpha_i$  pour un réactif et  $\nu_i = \alpha_i$  pour un produit. On a donc :

$$n_i = n_{i0} + \nu_i \xi.$$

#### 2 – Chaleur de réaction à volume constant

Soit la réaction  $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ .

On supposera le système (1 mole de CO et  $\frac{1}{2}$  mole de  $\text{O}_2$ ) en interaction thermique seulement avec l'extérieur, soit le récipient en contact avec un thermostat à la température T. On produit une étincelle qui provoque la réaction chimique (explosive). On laisse ensuite le système revenir à la température T.  $\Rightarrow T_i = T_f = T$ . (transfo. monotherme) L'expérience montre que de la chaleur passe du système au thermostat. La réaction est dite exothermique, ou exoénergétique.

Chaleur de réaction à volume constant = Energie interne de réaction :  $\Delta_r U = \Delta U / \xi$ .

Cette grandeur est associée à une équation bilan (comme la constante de la réaction K).

La quantité de chaleur reçue par un système lors d'une réaction isochore et monotherme est :

$$Q = \xi \Delta_r U \quad \text{où } \xi \text{ est l'avancement de la réaction dans l'état final.}$$

Rem : l'énergie interne provient du réarrangement des atomes dans de nouvelles molécules.

#### 3 – Chaleur de réaction à pression constante

On considère une réaction à pression constante.

Chaleur de réaction à pression constante = Enthalpie de la réaction :  $\Delta_r H = \Delta H / \xi$ .

Ici, on a :  $Q = \xi \Delta_r H$ .

### II Relation entre $\Delta_r H$ et $\Delta_r U$

Pour des gaz parfaits : [...]  $\Delta_r H = \Delta_r U + (\sum \nu_i) RT$

Pour des phases condensées incompressibles :  $\Delta_r H = \Delta_r U$

### III Variation des chaleurs de réaction avec la température

[... 2 chemins différents ...]

$$\Delta_r U(T_2) - \Delta_r U(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} (\sum \nu_i C_{V, m_i}) dT$$

$$\Delta_r H(T_2) - \Delta_r H(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} (\sum \nu_i C_{P, m_i}) dT$$

### IV Calcul d'une enthalpie de réaction

#### 1 – Calcul théorique avec les enthalpies de formation

a – Etat standard et état standard de référence

On pose  $P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ .

Etat standard :

- Etat standard d'un gaz à la température T (pur ou en mélange) = le GP associé, pur, sous la pression  $P^0$  et à la  $T^0$  T.
- Etat standard d'un liquide (ou solide) à la température T = le liquide (ou solide) pur sous  $P^0$  à la température T.
- Etat standard d'un soluté à la température T = le soluté à la concentration de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ , sous la pression  $P^0$ , ayant le même comportement qu'en solution infiniment diluée (pas d'interaction entre molécules).

Rem : l'état standard peut être hypothétique, par exemple, parce que le constituant n'existe pas sous la pression  $P^0$  et à la température considérée.

Etat standard de référence d'un composé à la température T = état standard stable à la température T.

Etat standard de référence d'un élément à la température T = état standard du corps simple le plus stable à la température T.

- MAIS : ♦ pour les corps simples dont la température d'ébullition est  $< 25\text{ °C}$ , l'état standard de référence de l'élément est le corps simple diatomique gazeux à toute température ( $\text{H}_2, \text{O}_2, \text{N}_2, \text{Cl}_2, \text{F}_2$ ).  
♦ pour C, l'état standard de référence est toujours le graphite.

### b – Enthalpie standard d'une réaction

Enthalpie standard d'une réaction à la température T = variation d'enthalpie intervenant dans la transformation qui fait passer les réactifs séparés, chacun dans un état standard à T aux produits séparés, chacun dans un état standard, à T. Noté :  $\Delta_r H^\circ$  (en  $\text{J mol}^{-1}$ ) [chemins de mélange]

Souvent, on fera l'approximation :  $\Delta_r H = \Delta_r H^\circ \dots$

### c – Enthalpie standard de formation des espèces chimiques

Enthalpie standard de formation d'un corps chimique à la température T = enthalpie standard de la réaction de formation d'une mole de ce corps à partir des éléments qui le composent, chacun étant pris dans son état standard de référence. On la note  $\Delta_f H^\circ$  (en  $\text{J mol}^{-1}$ ).

Ex : éthanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .  $3 \text{H}_2(\text{gaz}) + 2 \text{C}(\text{graphite}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{gaz}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

→  $\Delta_f H^\circ(\text{corps simple à l'état standard de référence pour la température T}) = 0$ .  $\Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{gaz})) = 0 \neq \Delta_f H^\circ(\text{O}_2(\text{liq}))$ .  
 $\Delta_f H^\circ(\text{ions en solution aqueuse}) = 0$  par convention... [se méfier]

### d – Application à la détermination de $\Delta_r H^\circ$ d'une réaction

[chemin] → loi de Hess :  $\Delta_r H^\circ = \sum v_i \Delta_f H^\circ_i$ .

## V Energie de liaison covalente

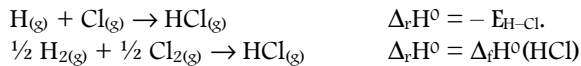
### 1 – Molécule diatomique A–B

Energie de liaison = énergie nécessaire pour rompre la liaison A–B. C'est l'enthalpie standard de la réaction qui accompagne en phase gazeuse la dissociation de la molécule en ses atomes, selon :  $\text{A–B}(\text{g}) \rightarrow \text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g})$ .

Rem :  $E_{\text{A–B}} > 0$

Cette réaction est purement hypothétique

Ne pas confondre :



### 2 – Molécule polyatomique du type $\text{AB}_n$

Les liaisons sont pratiquement toutes indépendantes les unes des autres.

Ex :  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \quad \Delta_r H^\circ = 2 E_{\text{O–H}}$ .

En trouvant 2 chemins pour une réaction, on peut trouver une relation entre  $\Delta_r H^\circ$  et  $E_{\text{A}_i\text{–B}_i}$ .

## VI Température de flamme (ou $t^\circ$ de combustion adiabatique isobare/isochore)

Lors d'une réaction de type inflammation ou explosion, la rapidité de la réaction est telle que les échanges de chaleur avec l'extérieur sont impossibles dans un 1<sup>er</sup> temps → comportement adiabatique. La chaleur dégagée par la réaction chimique est donc absorbée par les produits formés et les réactifs en excès. Leur température s'élève donc. La température maximale atteinte est appelée température de flamme.

Pour une réaction monobare, on aura  $\Delta H = Q_P = 0$ .

Pour une réaction isochore, on aura  $\Delta U = Q_V = 0$ .

En pratique, on considère que la réaction se produit à T constante, puis lorsqu'elle est finie, il y a échauffement des produits et des réactifs en excès avec éventuellement changement d'état, de  $T_0$  à  $T_{\text{flamme}}$ .

Rem : en fait, la température calculée ne correspond jamais à la température de flamme réelle, car il y a toujours d'autres particules qui absorbent la chaleur.