

Thermodynamique

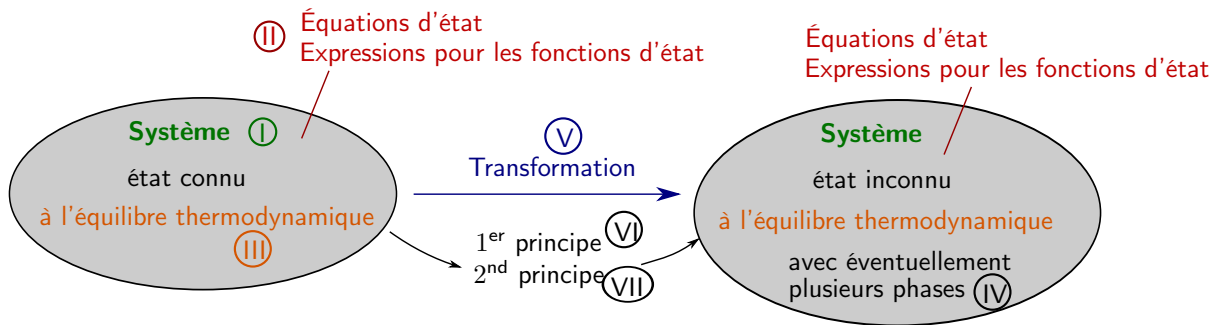
Ce document résume les points essentiels du programme de 1^{re} année concernant la thermodynamique. Mais il ne contient certainement pas tout, et votre cours de 1^{re} année reste donc précieux.

Consignes : Nous lisons en partie ce document en cours. Il est à relire entièrement chez vous. À certains endroits, repérés par une flèche \rightsquigarrow , il est demandé de réfléchir à une question. Il est important de ne pas rester passif et de chercher ces questions. Il y a une correction en ligne.

Les questions avec une étoile (* \rightsquigarrow) peuvent servir de question de cours en colle.

Enfin, tous les encadrés sont particulièrement importants et doivent être lus avec attention.

Sommaire imagé :



| | | |
|-------------|---|-----------|
| I | Définition du système étudié et des grandeurs permettant de le décrire | 2 |
| I.1 | Système | 2 |
| I.2 | Grandeurs thermodynamiques | 2 |
| II | À la recherche d'équations d'état ou d'expressions pour les fonctions d'état | 4 |
| II.1 | Le cas des gaz | 4 |
| II.2 | Le cas des phases condensées (liquide ou solide) | 6 |
| III | L'équilibre thermodynamique | 9 |
| III.1 | Équilibre thermodynamique d'un système | 9 |
| IV | Étude des changements d'état : corps pur diphasé à l'équilibre | 10 |
| V | Transformation subie par un système | 10 |
| V.1 | Vocabulaire | 10 |
| V.2 | Travail des forces de pression au cours d'une transformation | 11 |
| V.3 | Transfert thermique au cours d'une transformation | 12 |
| V.4 | Propriété de l'évolution des grandeurs d'état au cours d'une transformation | 13 |
| VI | Le premier principe, ou la conservation de l'énergie | 14 |
| VI.1 | Énoncé et explications | 14 |
| VI.2 | Introduction de l'enthalpie | 15 |
| VII | Le second principe, ou l'augmentation de l'entropie | 17 |
| VII.1 | Nécessité | 17 |
| VII.2 | Énoncé | 17 |
| VII.3 | Causes d'irréversibilité | 18 |
| VII.4 | Expression de S pour les systèmes modèles | 18 |
| VII.5 | Loi de Laplace pour un gaz parfait | 19 |
| VIII | Applications aux machines thermiques | 19 |
| IX | Fiche mémo | 20 |

I Définition du système étudié et des grandeurs permettant de le décrire

I.1 Système

Le *système* est la partie à laquelle on s'intéresse. Ce qui n'est pas dans le système est dans le *milieu extérieur*.

Vocabulaire à connaître :

- ▶ **Système isolé** : le système n'échange ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur.
Le système est donc constitué toujours des mêmes molécules, et ne reçoit ou ne cède ni transfert thermique ni travail de la part de l'extérieur.
- ▶ **Système fermé** : pas d'échange de matière avec le milieu extérieur, mais échange d'énergie possible.
- ▶ **Système ouvert** : peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

I.2 Grandeurs thermodynamiques

Dans une mole de gaz (soit un volume d'environ 20 L si $T \sim 20^\circ\text{C}$ et $p \sim 1 \text{ bar}$) ou dans une mole d'eau (soit environ 20 mL) il y a 1 mole $\times N_A = 6.02 \times 10^{23}$ molécules, et il est évidemment impossible de décrire l'évolution individuelle de chacune d'elles. La force de la théorie thermodynamique est de pouvoir faire des prédictions précises sur un système sans prendre en compte les détails au niveau microscopique. La thermodynamique s'intéresse donc aux propriétés macroscopiques des objets, et ignore ce qu'il se passe à l'échelle microscopique. Elle considère donc uniquement des *grandeurs macroscopiques*.

Toutes les grandeurs *macroscopiques* qui permettent de décrire *l'état* du système considéré sont appelées des **grandeurs d'état** ou *des grandeurs thermodynamiques*.

Exemples : pression p , température T , volume V , énergie interne U , entropie S , etc...

On distingue :

- ▶ Les grandeurs **intensives**, qui ne dépendent pas de la taille du système.
Elles caractérisent **localement** le fluide ou le matériau considéré (c'est-à-dire en un point).
Exemples :
- ▶ Les grandeurs **extensives**, qui sont proportionnelles à la taille du système.
Si on double le volume, elles sont multipliées par deux.
Exemples :
- ▶ Les grandeurs qui ne sont ni l'un ni l'autre.
Exemples :

* \rightsquigarrow_1 Compléter les exemples ci-dessus à l'aide de : $p, T, U, H, S, h, S, u, h, s, U_m, H_m, n, V, m, V^2, n \times V$. (Les grandeurs avec un indice m sont des grandeurs molaires, par exemple $U_m = U/n$ (en J/mol), et les grandeurs u, h, s sont des grandeurs massiques, par exemple $u = U/m$ (en J/kg).)

Il y a évidemment un grand nombre de grandeurs d'état (p, V, ρ, n, T, U , etc...). Heureusement, elles ne sont pas toutes indépendantes. Par exemple pour un gaz parfait, on a la relation $pV = nRT$ qui fait que si l'on connaît deux grandeurs d'état parmi $p, n/V$ et T , alors on peut en déduire la troisième.

De façon générale, pour un corps pur sous une phase :

- ▶ Il suffit de se donner deux grandeurs d'état intensives pour pouvoir connaître toutes les autres grandeurs d'état intensives.

Exemples : si on se donne T et p , on peut connaître (via une équation d'état ou en consultant une table de données) $\rho(T, p)$, $u(T, p)$, $s(T, p)$, etc... (où u et s sont l'énergie interne massique et l'entropie massique)

Les tables de données thermodynamiques permettent d'obtenir, pour un fluide donné, les valeurs de grandeurs intensives en fonction par exemple de T et p seulement. On voit donc bien qu'il ne faut que deux grandeurs intensives pour connaître les autres. On montre un exemple ci-dessous.

| Variables du réfrigérant R-134a surchauffé. | | | | | | | | | | | | |
|---|---|--------|--------|-----------|---|--------|--------|-----------|---|--------|--------|-----------|
| T | v | u | h | s | v | u | h | s | v | u | h | s |
| °C | m ³ /kg | kJ/kg | kJ/kg | kJ/kg · K | m ³ /kg | kJ/kg | kJ/kg | kJ/kg · K | m ³ /kg | kJ/kg | kJ/kg | kJ/kg · K |
| | $P = 0,06 \text{ MPa } (T_{\text{sat}} = -36,95^\circ\text{C})$ | | | | $P = 0,10 \text{ MPa } (T_{\text{sat}} = -26,37^\circ\text{C})$ | | | | $P = 0,14 \text{ MPa } (T_{\text{sat}} = -18,77^\circ\text{C})$ | | | |
| Sat. | 0,31121 | 209,12 | 227,79 | 0,9644 | 0,19254 | 215,19 | 234,44 | 0,9518 | 0,14014 | 219,54 | 239,16 | 0,9446 |
| -20 | 0,33608 | 220,60 | 240,76 | 1,0174 | 0,19841 | 219,66 | 239,50 | 0,9721 | | | | |
| -10 | 0,35048 | 227,55 | 248,58 | 1,0477 | 0,20743 | 226,75 | 247,49 | 1,0030 | 0,14605 | 225,91 | 246,36 | 0,9724 |
| 0 | 0,36476 | 234,66 | 256,54 | 1,0774 | 0,21630 | 233,95 | 255,58 | 1,0332 | 0,15263 | 233,23 | 254,60 | 1,0031 |
| 10 | 0,37893 | 241,92 | 264,66 | 1,1066 | 0,22506 | 241,30 | 263,81 | 1,0628 | 0,15908 | 240,66 | 262,93 | 1,0331 |
| 20 | 0,39302 | 249,35 | 272,94 | 1,1353 | 0,23373 | 248,79 | 272,17 | 1,0918 | 0,16544 | 248,22 | 271,38 | 1,0624 |
| 30 | 0,40705 | 256,95 | 281,37 | 1,1636 | 0,24233 | 256,44 | 280,68 | 1,1203 | 0,17172 | 255,93 | 279,97 | 1,0912 |
| 40 | 0,42102 | 264,71 | 289,97 | 1,1915 | 0,25088 | 264,25 | 289,34 | 1,1484 | 0,17794 | 263,79 | 288,70 | 1,1195 |
| 50 | 0,43495 | 272,64 | 298,74 | 1,2191 | 0,25937 | 272,22 | 298,16 | 1,1762 | 0,18412 | 271,79 | 297,57 | 1,1474 |
| 60 | 0,44883 | 280,73 | 307,66 | 1,2463 | 0,26783 | 280,35 | 307,13 | 1,2035 | 0,19025 | 279,96 | 306,59 | 1,1749 |
| 70 | 0,46269 | 288,99 | 316,75 | 1,2732 | 0,27626 | 288,64 | 316,26 | 1,2305 | 0,19635 | 288,28 | 315,77 | 1,2020 |
| 80 | 0,47651 | 297,41 | 326,00 | 1,2997 | 0,28465 | 297,08 | 325,55 | 1,2572 | 0,20242 | 296,75 | 325,09 | 1,2288 |
| 90 | 0,49032 | 306,00 | 335,42 | 1,3260 | 0,29303 | 305,69 | 334,99 | 1,2836 | 0,20847 | 305,38 | 334,57 | 1,2553 |
| 100 | 0,50410 | 314,74 | 344,99 | 1,3520 | 0,30138 | 314,46 | 344,60 | 1,3096 | 0,21449 | 314,17 | 344,20 | 1,2814 |

Extrait d'une table de données pour le réfrigérant R134a. Pour différentes températures et pressions, elle donne les valeurs des grandeurs d'état intensives v , u , h , et s .

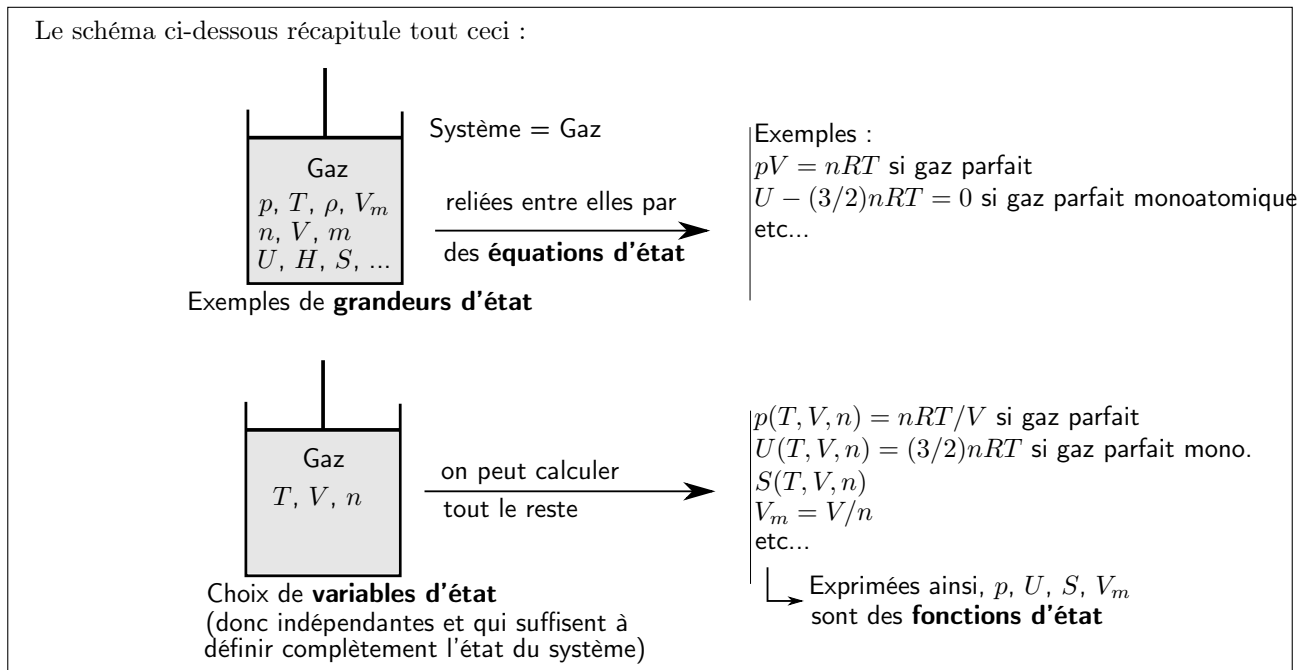
De même, les diagrammes p - v , T - s , etc... que nous verrons ne comportent que deux axes : la donnée de p et v , ou bien de T et s (s entropie massique), permet d'en déduire toutes les autres propriétés intensives du fluide.

- Pour connaître la valeur de toutes grandeurs extensives, il faut se donner deux grandeurs intensives plus une troisième extensive.

Donc par exemple (T, p, V) , ou (T, ρ, V) , ou encore (T, n, V) car avec n et V on en déduit $\rho = n/(MV)$, etc.

* \rightsquigarrow_2 Supposons que pour un gaz parfait on connaisse T et p . Donner alors l'expression de $\rho(T, p)$.

Enfin, lorsque l'on fait le choix de tout exprimer en fonction d'un jeu de grandeurs d'état (par exemple T, p, n), alors ces grandeurs d'état sont appelées des **variables d'état**. Et les grandeurs d'état exprimées en fonction de ces variables d'état sont alors appelées des **fonctions d'état**.



Définition :
L'état d'un système est la donnée d'un jeu de variables d'état, qui donc le caractérisent complètement.
 Par exemple un gaz dans l'état 1 signifie qu'on se donne (T_1, p_1, n_1) pour ce gaz (ou un autre triplet de variables d'état).

II À la recherche d'équations d'état ou d'expressions pour les fonctions d'état

Pour pouvoir travailler, il va falloir établir un certain nombre d'équations d'état, qui permettent d'avoir des relations entre les différentes grandeurs d'état. Un exemple bien connu est l'équation d'état des gaz parfaits, $pV = nRT$, qui permet ensuite d'obtenir p en connaissant les autres grandeurs ou vice-versa.

Pour établir ces équations d'état, il faut utiliser des *modèles* de la matière. Comme tout modèle, ils ont des limites de validité, en dehors desquelles les équations d'état ne seront pas valables. Nous allons voir un modèle pour l'état gazeux, et un modèle pour l'état condensé (solide ou liquide).

II.1 Le cas des gaz

Les constituants du gaz sont soit des atomes (et on parle de gaz monoatomique, comme $\text{He}_{(g)}$ ou $\text{Ar}_{(g)}$), soit des molécules (et on parle de gaz polyatomique, comme $\text{O}_{2(g)}$ qui est diatomique ou $\text{CH}_{4(g)}$ qui est polyatomique).

II.1.1 Le modèle du gaz parfait

| | | |
|---|---|--|
| Hypothèses : <ul style="list-style-type: none">▶ "particules ponctuelles" (diamètre des constituants \ll distance entre les constituants)▶ "particules sans interactions" (on néglige les interactions à distance entre les constituants, donc ils ont un mouvement rectiligne uniforme entre deux collisions) | → | Conséquences : <ul style="list-style-type: none">▶ loi des gaz parfaits $pV = nRT$▶ $U_m(T)$, l'énergie interne molaire ne dépend que de T▶ $H_m(T)$, l'enthalpie molaire également▶ $\Delta U = C_V \Delta T$ (si C_V ne dépend pas de T)▶ $\Delta H = C_P \Delta T$ (idem)▶ $C_V = \frac{nR}{\gamma-1}$ et $C_P = \gamma \times \frac{nR}{\gamma-1}$▶ Formules pour ΔS |
|---|---|--|

Quelques rappels :

- Une grandeur molaire est définie, par exemple pour l'énergie interne molaire, comme $U_m = \frac{U}{n}$ avec n la quantité de matière et U l'énergie interne. Les grandeurs molaires sont intensives.
- La constante des gaz parfaits est $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- γ est le coefficient adiabatique, défini comme $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$.

* \rightsquigarrow_3 Rappeler les unités de p , V , n et T . Quelle est l'unité du produit pV ? Retrouver l'unité de la constante R .

* \rightsquigarrow_4 Calculer le volume occupé par une mole de gaz parfait sous 1 bar à 25°C. (on doit trouver 25L)

II.1.2 Limite du modèle : comparaison avec un gaz réel

Étant donné les hypothèses faites, le modèle ne sera plus bon à haute pression car les constituants seront alors proches les uns des autres, et donc d'une part leur taille ne sera plus petite devant la distance entre constituants (ce qui viole la première hypothèse), et d'autre part ils interagissent à courte distance (ce qui viole la seconde hypothèse).

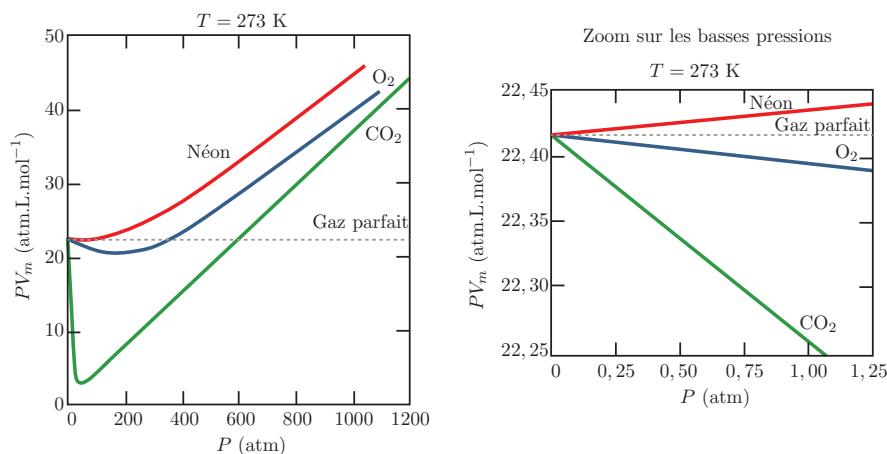
De même le modèle ne sera plus bon à basse température, car l'énergie cinétique des molécules sera faible et les interactions entre elles ne seront plus négligeables.

Le meilleur moyen de connaître le domaine de pression où le modèle du gaz parfait est valide est de comparer ses prédictions à des observations expérimentales. Par exemple on comprime à température constante une mole de gaz. Puis on trace le produit pV en fonction de la pression sur le diagramme d'Amagat ci-dessous. Pour un gaz parfait on doit avoir $pV = \text{cst}$, car pV est égal à nRT , qui est constant ici (n et T étant constants dans cette expérience).

On se rend compte que le modèle fonctionne plus ou moins bien selon les gaz, avec des écarts importants à haute pression. On peut alors utiliser d'autres modèles plus élaborés, comme le modèle de Van der Waals.

Conclusion à retenir : le modèle du gaz parfait est valide à basse pression et haute température.

Pour être plus précis, il est valide pour $T \gg T_c$ et $p \ll p_c$ où T_c et p_c sont la température et la pression du point critique dans le diagramme $p - T$.



Tracés expérimentaux du produit pV en fonction de p pour trois gaz différents.

On remarquera qu'à basse pression ($p \leq 2$ bar) l'écart relatif à la loi du gaz parfait $pV = \text{cst}$ est très faible (bien faire attention à l'axe des ordonnées sur la figure de droite qui varie très peu), et le modèle gaz parfait s'applique donc bien.

II.1.3 Interprétation cinétique du modèle du gaz parfait

Les hypothèses du gaz parfait se résument grossièrement à supposer qu'on a un ensemble de particules de petites tailles et sans interactions entre elles sauf lors des chocs. On peut utiliser ce modèle pour effectuer des calculs et démontrer les équations d'états données plus haut ($pV = nRT$, et $U = (3/2)nRT$ pour le cas monoatomique). Lorsque l'on utilise ce modèle, on dit qu'on utilise la *théorie cinétique* des gaz.

Interprétation de la température

On sait que la température est une mesure de l'énergie cinétique des constituants du gaz. On donne la relation suivante, valable pour un gaz à l'équilibre thermodynamique (et monoatomique ou non) : l'énergie cinétique moyenne d'un atome ou d'une molécule pris au hasard dans le gaz est

$$\langle e_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T, \quad (1)$$

avec $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ la constante de Boltzmann. La température est donc bien une mesure de l'énergie cinétique des constituants.

Interprétation de l'énergie interne

L'énergie interne est égale à la somme de l'énergie cinétique des constituants du gaz, prise dans le référentiel du centre de masse du gaz, de l'énergie de vibration ou de rotation des molécules, et de l'énergie potentielle d'interaction entre les atomes ou molécules :

$$U = E_{\text{cin}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{p,int}}. \quad (2)$$

Pour un gaz *parfait monoatomique*, l'énergie interne du gaz est uniquement constituée de l'énergie cinétique des atomes (d'une part car il n'y a pas d'énergie d'interaction entre les constituants, d'autre part car il n'y a pas d'énergie de vibration ou de rotation des constituants car ce sont des atomes "ponctuels") : on a donc $U = E_{\text{cin}}$, et donc pour N atomes : $U = N \times \langle e_c \rangle$.

↪₅ À partir de ceci et de la formule (1), démontrer l'expression de l'énergie interne en fonction de T pour n moles de gaz parfait monoatomique. On utilisera le fait que $R = N_A k_B$.

Enfin, on rappelle que la capacité thermique à volume constant est définie par :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n}, \quad (3)$$

ce qui signifie que l'on dérive par rapport à T en gardant le volume V constant et la quantité de matière n constante également.

* ↪₆ Pour le cas monoatomique on rappelle que $U = \frac{3}{2}nRT$. Donner alors l'expression de C_V pour un gaz parfait monoatomique en fonction de n et de R . Donner également l'expression de la capacité thermique molaire $C_{V,m} = C_V/n$.

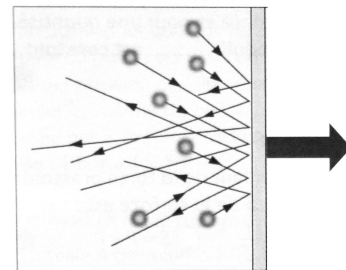
Interprétation de la pression

La pression est une force par unité de surface qui s'exerce sur toute paroi en contact avec le gaz. Dans le cadre du modèle cinétique, on peut dire que cette force est causée par les constituants du gaz qui tapent sans cesse sur la paroi.

Il y a donc deux façons d'augmenter cette force (et donc la pression) :

- Augmenter le nombre de particules par unité de volume (n/V), les chocs étant alors plus nombreux.
- Augmenter la vitesse des particules, c'est-à-dire augmenter la température du gaz. Les chocs sont alors plus nombreux et plus violents et la force augmente.

Ces deux points sont contenus dans la loi des gaz parfait, qui donne $p = \frac{n}{V} \times RT$.



II.2 Le cas des phases condensées (liquide ou solide)

Une phase condensée désigne de la matière à l'état solide ou liquide.

Deux grandeurs physiques sont importantes :

- ▶ La compressibilité, qui indique de combien le système se déforme lorsqu'il est soumis à un changement de pression (la température étant gardée fixée).
- ▶ La dilatabilité, qui indique de combien le système se déforme lorsqu'il est soumis à un changement de température (la pression étant gardée fixée).

II.2.1 Le modèle de la phase condensée incompressible et indilatable

Dans ce modèle, on suppose donc que le volume ne change pas même si on modifie la pression ou la température.

| Hypothèses : | Conséquences : |
|------------------|--|
| ▶ Incompressible | ▶ $V(N, P, T) = V(N) = n \times V_m$ |
| ▶ Indilatable | ▶ $\bar{U}_m(T)$, l'énergie interne molaire ne dépend que de T |
| | ▶ $H_m(T)$, l'enthalpie molaire également (voir §VI.2.4) |
| | ▶ $C_V \simeq C_P$, noté C |
| | ▶ $\Delta U \simeq \Delta H \simeq C\Delta T$ (si C ne dépend pas de T) |
| | ▶ On a une formule pour ΔS |

II.2.2 Les limites du modèle : comparaison avec une phase condensée réelle

(Les définitions qui suivent ne sont pas à connaître, on vous les rappellera.)

▶ Pour avoir une idée des limites de l'hypothèse *incompressible*, on peut mesurer expérimentalement le changement de volume dV causé par une augmentation de pression de dp . On garde la température constante lors de cette expérience. On peut alors obtenir le coefficient de compressibilité isotherme, que l'on définit ainsi :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp} \quad (4)$$

Le signe moins sert à avoir un coefficient positif, car on sent bien que si on augmente la pression ($dp > 0$), alors le volume diminue ($dV \leq 0$), et donc $-dV/dp \geq 0$.

En passant à la limite où $dp \rightarrow 0$, on obtient la définition suivante :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,n} \quad (5)$$

Ici, le volume est vu comme une fonction de p , T et n : $V(T, P, n)$, et on dérive par rapport à p en gardant T et n fixés.

↪₇ Quelle est l'unité de χ_T ?

↪₈ Pour l'eau liquide à température et pression ambiante, on trouve dans les tables de données $\chi_T = 5 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$. Ceci signifie que si p augmente de $dp = 1 \text{ bar}$, alors la variation relative de volume est $\frac{dV}{V} = \dots$

▶ Pour tester la validité de l'hypothèse *indilatable*, on peut mesurer expérimentalement le changement de volume dV causé par une augmentation de la température de dT . On garde la pression constante pendant cette expérience. On définit alors le coefficient de dilatation isobare :

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} \quad (6)$$

En passant à la limite où $dT \rightarrow 0$, on obtient la définition suivante :

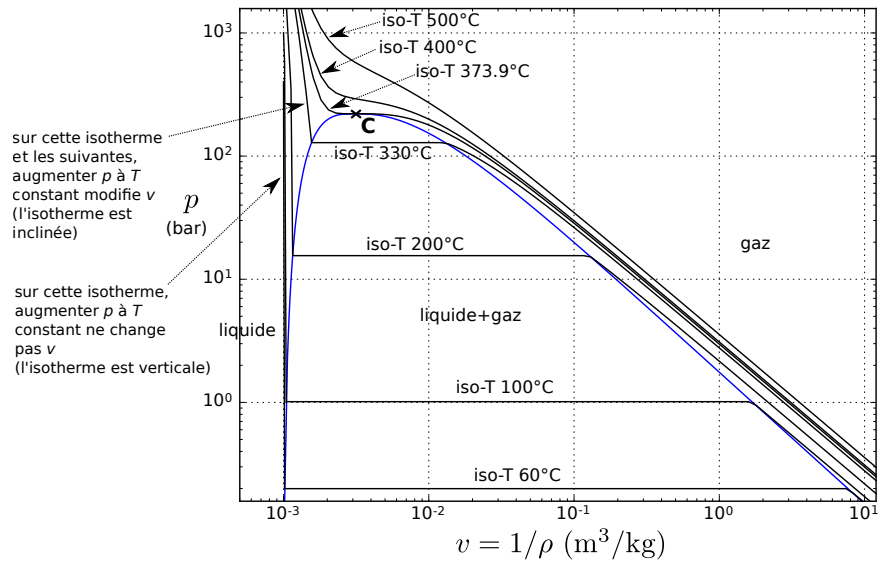
$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,n} \quad (7)$$

Ici, le volume est encore vu comme une fonction de p , T et n : $V(T, p, n)$, et on dérive par rapport à T en gardant p et n fixés.

Pour l'eau liquide à température et pression ambiante, on trouve dans les tables de données $\alpha_p = 1.8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Ceci signifie que si T augmente de $dT = 10 \text{ K}$, alors la variation relative de volume est $dV/V = 1.8 \times 10^{-3} = 0.18\%$, ce qui est très peu.

► On constate expérimentalement que χ_T et α_p deviennent plus grands lorsqu'on s'approche du point critique (le point C dans le diagramme p - T). L'hypothèse incompressible-indilatable n'est alors plus valable.

Ceci s'observe sur un diagramme de Clapeyron : les isothermes d'un liquide incompressible devraient être des droites verticales (puisque changer la pression ne change pas la masse volumique, donc $v = 1/\rho$ reste constant); on voit sur le diagramme de l'eau ci-contre que c'est le cas pour le liquide si on considère une isotherme avec T assez inférieur à $T_c = 373.9^\circ\text{C}$ (température critique pour l'eau).



Rq : α_p et χ_T sont appelés des coefficients thermoélastiques. Ils ne sont pas au programme, mais peuvent être introduit dans les exercices.

Conclusion à retenir : Le modèle incompressible et indilatable permet de décrire avec une grande précision les liquides et les solides, à condition toutefois d'être loin du point critique ($T \ll T_c$ ou $p \ll p_c$).

III L'équilibre thermodynamique

III.1 Équilibre thermodynamique d'un système

On rappelle que "homogène" signifie prendre la même valeur partout dans l'espace.

Équilibre thermodynamique, définition :

- ▶ Les grandeurs d'états (p , V , etc...) n'évoluent plus dans le temps
- ▶ Les grandeurs d'état sont homogènes (seule exception : si $\frac{dp}{dz} = -\rho g$ on a quand même équilibre)

équivalent
(pour les systèmes
étudiés cette
année)

Le système est à l'équilibre thermique

- ▶ La température n'évolue plus dans le temps et est homogène
- ▶ Il n'y a pas de flux de chaleur à travers les parois qui délimitent le système

⇔ La température du système est homogène et est identique à celle des systèmes en contact (sauf si les parois sont calorifugées)

Le système est à l'équilibre mécanique

- ▶ La pression n'évolue plus dans le temps et est homogène (sauf si $\frac{dp}{dz} = -\rho g$)
- ▶ Il n'y a pas de mouvement macroscopique de matière
Par exemple, toutes les parois qui peuvent bouger sont immobiles

Le système est à l'équilibre chimique

S'il y a réaction chimique : La quantité de matière de chaque espèce chimique n'évolue plus dans le temps

S'il y a changement d'état : La quantité de matière de chaque phase n'évolue plus dans le temps

Méthode pour dire si un système est à l'équilibre thermodynamique :
On vérifie si chacun des trois équilibres (thermique, mécanique, chimique) est établi.

III.1.1 Conséquences de l'équilibre mécanique

On considère le gaz dans le cylindre ci-contre. Le système étudié est {gaz + piston + cylindre}. Que peut-on dire si ce système est à l'équilibre mécanique ?

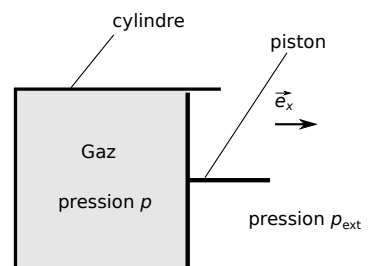
Par définition de l'équilibre mécanique, les parties mobiles ne bougent plus. On peut donc dire que la somme des forces s'exerçant sur le piston mobile est nulle :

$$pS\vec{e}_x - p_{\text{ext}}S\vec{e}_x + \vec{f} = \vec{0},$$

où \vec{f} est une force de frottement solide (on rappelle que le piston ne bouge pas tant que $\|\vec{f}\| \leq \mu_s mg$ avec m la masse du cylindre et μ_s le coefficient de frottement statique).

Si les frottements sont négligeables, on a :

$$pS\vec{e}_x - p_{\text{ext}}S\vec{e}_x = \vec{0}.$$



On retiendra donc que en l'absence de frottement, l'équilibre mécanique implique $p = p_{\text{ext}}$.

III.1.2 Conséquences de l'équilibre thermique

L'équilibre thermique d'un système implique par sa définition que :

- ▶ la température du système n'évolue pas dans le temps et est uniforme dans l'espace,
- ▶ il n'y a pas de flux de chaleur avec l'extérieur du système, ce qui n'est possible que si le système est calorifugé, ou si les interfaces avec le milieu extérieur sont à la même température que le système. On parle alors d'équilibre thermique avec le milieu extérieur.

IV Étude des changements d'état : corps pur diphasé à l'équilibre

→ Nous réviserons ceci dans le chapitre 5 sur les diagrammes d'état des corps purs.

V Transformation subie par un système

V.1 Vocabulaire

Il faut avant tout définir le système étudié. L'intérêt de la théorie thermodynamique est ensuite d'étudier l'évolution de ce système au cours d'une *transformation* : une transformation désigne une évolution entre un état initial et un état final, chacun à l'équilibre thermodynamique, pendant laquelle au moins une grandeur d'état change (revoir la figure-sommaire en page 1).

On utilise un certain nombre de termes pour décrire une transformation, résumés ci-dessous :

Une transformation subie par un système peut être :

Conditions sur le milieu extérieur

- ▶ Monobare : $p_{\text{ext}} = \text{cst}$
- ▶ Monotherme : $T_{\text{ext}} = \text{cst}$

Conditions sur les grandeurs d'état du système

- ▶ Isobare : $p = \text{cst}$
- ▶ Isotherme : $T = \text{cst}$
- ▶ Isochore : $V = \text{cst}$
- ▶ Isentropique : $S = \text{cst}$
- ▶ etc...

Conditions sur les échanges avec l'extérieur

- ▶ Adiabatique : $Q = 0$

Conditions sur l'évolution

- ▶ Quasi-statique : "lente"
- ▶ Réversible : $S_{\text{créée}} = 0$

Quelques commentaires :

- ▶ **Quasi-statique** : Une transformation est quasi-statique si le système est à l'équilibre mécanique, thermique et chimique à chaque instant. Il s'agit d'une transformation modèle, qui n'est jamais parfaitement réalisée. En pratique, il faut que la transformation soit *assez lente* pour laisser le système atteindre un état d'équilibre à tout instant.

- ▶ **Adiabatique et isotherme** : Pour qu'une transformation soit adiabatique il faut qu'elle soit plutôt rapide, car ainsi la chaleur n'a pas le temps d'être transférée vers l'extérieur du système.

À l'inverse, pour qu'une transformation soit isotherme il faut qu'elle soit plutôt lente, car ainsi toute variation de température a le temps de redevenir uniforme par échange thermique avec le milieu extérieur.

On retiendra donc que **adiabatique = plutôt rapide** et **isotherme = plutôt lent**.

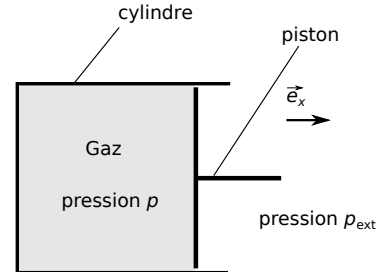
- **Réversible** : Une transformation est réversible s'il n'y a aucune entropie créée (voir dans la partie VII).

En pratique, il faut que la transformation soit quasi-statique (donc assez lente, pour que l'équilibre soit atteint à chaque instant) et qu'il n'y ait aucun frottement ni autres causes d'irréversibilité.

Conséquences : il y a à tout instant équilibre mécanique sans frottement, donc $p = p_{\text{ext}}$ à tout instant ; et de même équilibre thermique, donc $T = T_{\text{ext}}$ à tout instant.

V.2 Travail des forces de pression au cours d'une transformation

Prenons l'exemple ci-contre : un gaz dans un piston. Dans l'état initial, le piston est bloqué, et on a $p_{\text{ext}} > p$. On débloque le piston, et on laisse évoluer le système jusqu'à ce qu'il atteigne un état d'équilibre final. Comme $p_{\text{ext}} > p$, on sait que le piston va se déplacer vers la gauche et que le volume du gaz va diminuer. On sait aussi que le travail reçu par le gaz sera positif, puisqu'il faut bien fournir du travail pour comprimer un gaz.



On retiendra les éléments suivants :

Méthode : exprimer le travail des forces de pression :

Le travail élémentaire reçu par un système lors d'une petite variation dV de son volume est donné par

$$\delta W_{\text{reçu}} = -p_{\text{ext}} dV, \quad (8)$$

Remarques importantes :

- p_{ext} est la pression exercée par le milieu extérieur sur le système considéré. Dans l'exemple ci-dessus, il s'agissait uniquement de la pression due à l'action de l'air extérieur. Mais on peut inclure ici toute autre force. Par exemple si on considère un cylindre vertical et que l'on pose une masse m sur le piston, alors on peut utiliser la formule 8 avec $p_{\text{ext}} = p_{\text{air ext}} + mg/S$.

En toute rigueur, le système qui reçoit ce travail est le système {piston+enceinte+gaz}.

- Pour calculer le travail reçu par le système durant une évolution non élémentaire allant d'un état A à un état B, on intègre les travaux élémentaires :

$$W_{\text{reçu}} = \int_A^B \delta W_{\text{reçu}} = - \int_A^B p_{\text{ext}} dV. \quad (9)$$

Plusieurs cas permettent de simplifier cette expression :

- ▷ Si l'évolution est monobare, alors p_{ext} est constante et peut sortir de l'intégrale. On obtient :

$$W_{\text{reçu}} = - \int_A^B p_{\text{ext}} dV = -p_{\text{ext}} \int_A^B dV = -p_{\text{ext}}(V_B - V_A). \quad (10)$$

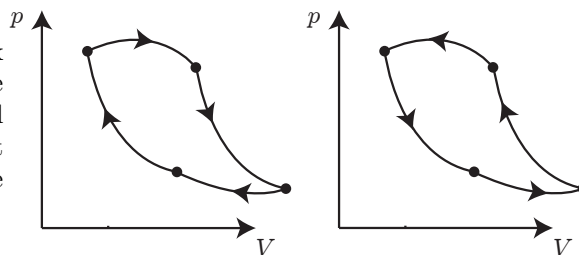
- ▷ Si $p = p_{\text{ext}}$ tout au long de la transformation, alors on a

$$W_{\text{reçu}} = - \int_A^B p dV. \quad (11)$$

Pour avoir $p = p_{\text{ext}}$, il faut par exemple que la transformation soit suffisamment lente pour que l'équilibre mécanique soit toujours réalisé, et il faut que cet équilibre mécanique se traduise par $S p = S p_{\text{ext}}$ (en particulier : pas de frottements entre piston et cylindre). Dans ce dernier cas on peut alors, dans le diagramme de Watt p - V , identifier le travail reçu par le système à l'opposée de l'aire algébrique sous la courbe.

- ▷ Si l'évolution est isochore, alors $dV = 0$ et donc $\delta W = 0$. On a donc aussi $W = 0$.

→₉ On considère un fluide qui effectue un des deux cycles ci-contre. On est à chaque fois dans l'hypothèse où $p = p_{\text{ext}}$ tout au long de la transformation. Lequel des diagrammes représente un cycle où le fluide reçoit du travail (cycle récepteur)? et cède du travail (cycle moteur)?



→₁₀ On considère un cylindre vertical fermé par un piston mobile de surface S . On place une masse M d'un seul coup sur le piston. Après un certain temps, le piston est à nouveau immobile (mais il est plus bas qu'avant, le volume ayant diminué de ΔV). La pression extérieure est notée p_0 . De quoi peut-on qualifier la transformation (monotherme, isotherme, isobare, monobare, ...)? Donner l'expression du travail des forces de pression entre l'état initial A et l'état final B.

V.3 Transfert thermique au cours d'une transformation

Le transfert thermique peut aussi être appelé transfert de chaleur. Il s'agit d'un transfert d'énergie, tout comme avec le travail reçu ou cédé.

V.3.1 Type de transfert thermique

On distingue trois grands types de transfert thermique (à connaître) : par conduction, par convection, et par rayonnement.

→₁₁ Attribuer un type de transfert thermique à chacune des situations suivantes : (a) Je me réchauffe derrière la vitre de ma cheminée. (b) La fourchette que j'ai laissée dans la casserole d'eau bouillante est maintenant chaude de bout en bout. (c) L'air au dessus d'un radiateur est chaud et a un mouvement ascendant.

V.3.2 Modèle du thermostat

Lorsque l'on met deux objets en contact, il s'effectue un transfert thermique entre les deux, de sorte que la température du corps le plus chaud diminue et que celle du corps le plus froid augmente. Au bout d'un certain temps l'équilibre thermique est atteint et les deux objets sont à la même température finale.

Mais si l'objet 1 possède une capacité thermique très grande devant celle de l'objet 2, alors la température finale sera quasiment égale à celle de l'objet 1. Par exemple si on jette un caillou de température 0°C dans un lac dont l'eau est à 20°C , alors la température finale du lac sera inchangée, et celle du caillou sera de 20°C .

C'est dans cette limite là que l'on peut modéliser l'objet 1 comme un thermostat.

Définition d'un thermostat :

Il s'agit d'un système dont la capacité calorifique est infinie. Il est entièrement caractérisé par sa température.

- Lorsqu'il est mis en contact avec un objet, il y a transfert thermique, mais la température du thermostat ne varie pas.

Remarque : On suppose aussi que la conductivité thermique du thermostat est infinie (il conduit très bien la chaleur), ce qui implique qu'il n'y a pas de gradient de température ni d'entropie créée au sein du thermostat.

V.4 Propriété de l'évolution des grandeurs d'état au cours d'une transformation

Le tableau ci-dessous est à comprendre et à connaître :

| | Fonction d'état ou grandeur d'état | Quantités échangées |
|---|--|--|
| Entre un état A et un état B : | leur variation dépend uniquement de l'état du système en A et en B , et pas du chemin suivi entre A et B | on ne parle pas de variation, mais par exemple de travail reçu ou cédé pendant la transformation, et qui dépend de toute l'évolution du système entre A et B |
| Notation pour une variation élémentaire | dU, dT, dH, \dots | $\delta W, \delta Q, \delta S_e, \delta S_c$ |
| Notation pour une variation non élémentaire | $\Delta U, \Delta T, \Delta H, \dots$ | W, Q, S_e, S_c |
| Lien entre non élémentaire et élémentaire : | $\Delta U = \int_A^B dU = U_B - U_A$ | $W = \int_A^B \delta W$ |
| Exemples | $U, T, H, S, p, \rho, V, \dots$ | W, Q, S_e, S_c |

Remarques :

- Un état est défini par la donnée des variables d'état qui caractérisent complètement le système (par exemple pour un fluide formant un système fermé, l'état A est la donnée de (T_A, V_A, n_A) , ou bien de (T_A, p_A, n_A) , ou de tout triplet de grandeurs d'état dont une au moins est extensive).
- Ainsi, $\Delta U = U_B - U_A$ signifie en fait $\Delta U = U(T_B, p_B, n_B) - U(T_A, p_A, n_A)$.
Il est donc évident que ceci ne dépend que des triplets (T_B, p_B, n_B) et (T_A, p_A, n_A) , et de rien d'autre.
- Pour W, Q , ou encore pour les entropies échangée et créée S_e et S_c , on ne parle pas de variation mais par exemple de travail reçu ou cédé pendant la transformation, ou d'entropie échangée pendant la transformation.

Écrire $\Delta W = W_B - W_A$ n'a aucun sens!

Car le travail n'est pas défini à un instant A puis à un instant B , mais il est calculé sur l'ensemble de l'évolution entre A et B : $W = \int_A^B \delta W$.

VI Le premier principe, ou la conservation de l'énergie

La notion d'énergie en physique a commencé à prendre un sens précis vers les années 1840. Le premier principe a alors reconnu la chaleur ou l'énergie thermique (notion qui était avant cela très floue) comme une forme de transfert d'énergie au même titre que le travail.

VI.1 Énoncé et explications

Énoncé brièvement (dans une copie de concours par exemple), le premier principe dit que pour tout système fermé il existe une fonction d'état U extensive et additive, appelée énergie interne, telle que pour une évolution entre deux états d'équilibres on a $\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = W + Q$.

Pour l'énoncer avec plus de détails, on peut dire les choses suivantes :

Le premier principe traduit la conservation de l'énergie, et indique que le travail W et le transfert thermique Q sont tous les deux des formes de transfert d'énergie.

- ▶ Il s'applique à un **système fermé**.
- ▶ L'énergie totale du système est égale à la somme de :
 - ▷ L'énergie cinétique macroscopique $E_c = \frac{1}{2}mv^2$ des pièces mobiles du système ou de tout le système si celui-ci bouge.
 - ▷ L'énergie interne U , qui correspond à l'énergie cinétique microscopique $E_{c,\text{micro}}$ des constituants (les molécules ou atomes bougent du fait de l'agitation thermique) et à l'énergie d'interaction $E_{p,\text{micro}}$ entre les constituants (par exemple l'énergie d'interaction électrostatique entre les ions d'un cristal ionique) : $U = E_{c,\text{micro}} + E_{p,\text{micro}}$.
 - ▷ L'énergie potentielle du système E_p . Par exemple si le système est dans un champ de pesanteur, alors $E_p = mgz$ où z est l'altitude et m la masse du système.

U , E_c et E_p sont des **fonctions d'états additives et extensives**.

- ▶ Le système peut céder ou recevoir de l'énergie de deux façons :
 - ▷ Sous forme de travail. On note W le travail **reçu algébriquement** par le système.
 - ▷ Sous forme de transfert thermique. On note Q le transfert thermique **reçu algébriquement** par le système.

W et Q **ne sont pas** des fonctions d'état.

Toutes ces précisions rendent clair le fait que la conservation de l'énergie pour le système considéré s'écrit :

$$\boxed{\Delta U + \Delta E_c + \Delta E_p = W + Q} \quad (12)$$

On omet souvent ΔE_c et ΔE_p , soit parce que ces variations d'énergie sont négligeables, soit parce que E_c et E_p ne changent pas entre l'état initial et l'état final (par exemple système immobile au départ et à la fin et restant à la même hauteur), car alors $\Delta E_c = \Delta E_p = 0$.

Enfin, on décompose parfois le travail comme $W = W_p + W_{\text{utile}}$, avec W_p le travail des forces de pression et W_{utile} le travail autre (aussi noté W').

VI.2 Introduction de l'enthalpie

VI.2.1 Premier principe avec l'enthalpie H

Afin d'étudier plus facilement les transformations *monobares* (et aussi les transformations isobares), on introduit l'enthalpie, définie comme :

$$H = U + pV. \quad (13)$$

Il s'agit tout comme U d'une fonction d'état additive et extensive. On a le résultat suivant :

Premier principe, version avec H :

Soit un système fermé. On considère au choix :

▷ une transformation monobare (donc p_{ext} constant) avec $p_{\text{initial}} = p_{\text{final}} = p_{\text{ext}}$,

ou

▷ une transformation isobare où $p = \text{cst} = p_{\text{ext}}$.

On a :

$$\Delta H = W' + Q, \quad (14)$$

où W' est le travail autre que celui des forces de pression.

Remarques :

- ▶ S'il n'y a pas d'autres travaux que ceux des forces de pression, on a simplement $\Delta H = Q$.
- ▶ On a négligé ΔE_c et ΔE_p , mais on peut les rajouter si besoin.

Démonstration de cette version du premier principe :

Considérons un système fermé. Considérons une transformation monobare (pression extérieure p_{ext} constante), où dans l'état initial A et dans l'état final B la pression du système est $p_A = p_B = p_{\text{ext}}$. La variation d'enthalpie s'écrit alors :

$$\Delta H = H_B - H_A = U_B - U_A + p_B V_B - p_A V_A = W + Q + p_{\text{ext}}(V_B - V_A). \quad (15)$$

On décompose le travail en la somme du travail des forces de pression et du travail d'autres forces : $W = W_{\text{pression}} + W'$. On utilise ensuite le fait que pour une transformation monobare, on a $W_{\text{pression}} = -p_{\text{ext}}(V_B - V_A)$. L'expression de ΔH se simplifie donc en : $\Delta H = W' + Q$.

VI.2.2 Capacité thermique à pression constante C_p

On définit la capacité thermique à pression constante :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n}. \quad (16)$$

Tout comme C_V est utile pour calculer U , C_p est utile pour calculer H . On dispose de deux modèles de la matière pour faire ceci : celui du gaz parfait et celui de la phase condensée incompressible indilatable.

VI.2.3 Expression de H pour un gaz parfait

- ▶ La définition de l'enthalpie est $H = U + pV$. Or pour un gaz parfait on connaît $pV = nRT$ et $U = nU_m(T)$ (où $U_m = U/n$ est l'énergie interne molaire, qui dépend de T uniquement pour un gaz parfait).

On a donc $H_m = H/n = U_m(T) + RT$ et on en déduit que l'enthalpie molaire d'un gaz parfait ne dépend que de la température. C'est un résultat important.

- ▶ Comme H_m ne dépend que de T et pas de la pression p , on a

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,n} = \frac{dH}{dT}, \quad (17)$$

et par intégration (si C_p ne dépend pas de T , ce qui est souvent le cas) :

$$\Delta H = C_p \Delta T. \quad (18)$$

- ▶ On peut aussi utiliser $\Delta U = C_V \Delta T$ pour un gaz parfait, et donc

$$\Delta H = C_V \Delta T + nR \Delta T = (C_V + nR) \Delta T. \quad (19)$$

Par ailleurs, $\Delta H = C_p \Delta T$, on a donc démontré la relation de Mayer pour un gaz parfait : $C_p = C_V + nR$.

Les deux premiers points sont mentionnés sur la figure résumant les propriétés du gaz parfait page 4.

↔₁₂ On considère 2 L de dioxygène sous une pression de 1 bar, que l'on fait passer de $T = 10^\circ\text{C}$ à 60°C . Donner l'expression de la variation d'enthalpie du gaz en supposant qu'il est parfait (on ne fera pas l'application numérique).

VI.2.4 Expression de H pour une phase condensée incompressible indilatable

On part encore de $H = U + pV$. On a donc $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$. On peut montrer avec des ordres de grandeur que lors d'une transformation où la pression ne varie pas beaucoup, on a pour une phase condensée $\Delta(pV) \ll \Delta U$ ¹. On peut donc dire que pour une phase condensée incompressible indilatable, on a

$$\boxed{\Delta H \simeq \Delta U}, \quad (20)$$

et donc également $\boxed{C_p \simeq C_v}$, que l'on note souvent C . On peut donc utiliser avec une bonne précision :

$$\boxed{\Delta H = \Delta U = C\Delta T}. \quad (21)$$

↔₁₃ On considère 2 L d'eau, que l'on fait passer de $T = 10^\circ\text{C}$ à 60°C . Calculer la variation d'enthalpie du liquide. On donne $c_p = 4.2 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

1. Par exemple pour l'eau on peut montrer que $\frac{\Delta(pV)}{\Delta U} = 0.02 \times \frac{\Delta p_{\text{en bar}}}{\Delta T_{\text{en K}}}$. Ce dernier terme est en général petit, on a donc bien $\Delta(pV) \ll \Delta U$.

VII Le second principe, ou l'augmentation de l'entropie

Le second principe est issu de travaux de Carnot vers 1825, qui lors de la révolution industrielle a cherché à savoir si le rendement des machines thermiques était limité par des principes physiques.

VII.1 Nécessité

Il se trouve que les transformations vérifiant la conservation de l'énergie (donc le premier principe) ne sont pas toutes possibles en pratique. Le but du second principe est de pouvoir dire quelles sont les transformations réalisables : celles pour lesquelles $S_{\text{créée}} \geq 0$.

Par exemple si l'on considère deux morceaux de métal en contact, tous deux à la même température initialement, on peut imaginer une transformation où l'un devient plus chaud et l'autre plus froid tout en respectant la conservation de l'énergie. Or nous savons que c'est impossible : la température tend toujours à s'homogénéiser spontanément, pas l'inverse. Le second principe permet de démontrer ceci.

Le second principe permet également d'étudier les rendements des machines thermiques, et de quantifier l'efficacité d'une conversion d'énergie : de manière générale, plus il y a de création d'entropie et plus il y a eu de l'énergie "dégradée" (du travail transformé en chaleur par exemple), et plus le rendement est faible. Il faut donc éviter la création d'entropie.

VII.2 Énoncé

On considère un **système fermé**.

Il existe grandeur S (l'entropie, unité : J/K) qui vérifie :

- ▶ S est une **fonction d'état** (S s'exprime en fonction d'un petit nombre de paramètres d'état, par exemple $S(T, V, N)$, et donc $\Delta S = S_B - S_A$ ne dépend que de l'état A et de l'état B , pas du détail de l'évolution entre A et B).
- ▶ S est additive et extensive.
- ▶ Lors d'une transformation, la variation d'entropie s'écrit :

$$\Delta S = S_e + S_c, \quad (22)$$

avec :

▷ $\Delta S = S_B - S_A$.

- ▷ S_e est l'entropie échangée entre le système et le milieu extérieur. Il s'agit de l'entropie **algébriquement reçue** par le système.

Si le système est en contact avec un thermostat à la température T_{ext} , de la part duquel il reçoit un transfert thermique Q (qui est algébrique), alors on a

$$S_e = \frac{Q}{T_{\text{ext}}}. \quad (23)$$

Si le système est en contact avec plusieurs thermostats (c'est souvent le cas pour les machines thermiques), il faut sommer la contribution de chaque thermostat :

$$S_e = \sum_i \frac{Q_i}{T_{\text{ext},i}}. \quad (24)$$

- ▷ S_c est l'entropie créée. Elle est produite à l'intérieur du système par des processus irréversibles. On a nécessairement :

$$S_c \geq 0. \quad (25)$$

Le cas (idéal) où $S_c = 0$ est celui d'une transformation réversible.

Notons que si on trouve par le calcul que $S_c < 0$, c'est que l'évolution n'est pas physiquement possible.

Remarque : cet énoncé indique comment calculer S_e dans le cas d'un échange de chaleur avec un thermostat, donc avec une source dont la température ne change pas. Nous allons voir cette année comment généraliser ceci à des sources dont la température peut changer lors de l'évolution.

Remarque : On note aussi $S_e = \frac{Q}{T_{\text{frontière}}}$ avec $T_{\text{frontière}}$ la température de la frontière entre le système et le milieu extérieur. Dans le cas d'un contact avec un thermostat, c'est la température du thermostat.

VII.3 Causes d'irréversibilité

Il faut savoir identifier les causes suivantes d'irréversibilité, qui donnent lieu à une entropie créée non nulle, et qui font que la transformation regardée dans l'autre sens ne peut pas avoir lieu et qui dégradent le rendement d'une machine :

- ▶ Les frottements : ils dissipent de l'énergie sous forme de chaleur, d'une façon qui ne peut pas se faire dans l'autre sens. Ceci inclut l'effet Joule électrique.
- ▶ Les gradients de température ou de concentration ou de pression : ils s'homogénéisent d'une façon qui ne peut pas se faire spontanément dans l'autre sens.
- ▶ Les réactions chimiques : elles ont lieu, en général, dans un seul sens spontanément.

Pour qu'une évolution soit réversible, il faut $S_c = 0$. Ceci implique donc que pour une évolution réversible :

- ▶ Elle doit être quasi-statique (car une évolution brutale entraîne des inhomogénéités et donc de l'irréversibilité).
- ▶ En plus, elle doit vérifier à tout instant $p = p_{\text{ext}}$ (car il ne faut pas qu'il y ait de frottement solide au niveau des parois) et $T = T_{\text{ext}}$ (car il ne faut pas qu'il y ait de gradient de température).

VII.4 Expression de S pour les systèmes modèles

Les expressions suivantes ne sont pas à connaître (sauf pour le changement d'état), mais il faut savoir les utiliser si on vous les donne. Elles permettent de calculer ΔS si l'on connaît les états initiaux et finaux.

- ▶ **Pour une phase condensée incompressible indilatable :**

$$S = S_0 + C \ln \frac{T}{T_0}, \quad (26)$$

avec S_0 la valeur de l'entropie dans l'état (T_0, p_0, V_0) .

- ▶ **Pour un gaz parfait :** On a dit qu'il suffit de 3 variables d'état pour caractériser complètement l'état du gaz. On peut donc exprimer S dans des jeux de variables différents :

En fonction des variables d'état (T, V, n) :

$$S(T, V, n) = S_0 + n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0}, \quad (27)$$

En fonction des variables d'état (T, p, n) :

$$S(T, p, n) = S_0 + n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{p}{p_0}, \quad (28)$$

En fonction des variables d'état (p, V, n) :

$$S(p, V, n) = S_0 + n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{p}{p_0} + n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{V}{V_0}, \quad (29)$$

Ici S_0 est la valeur de l'entropie dans l'état (T_0, p_0, V_0) .

On remarquera que la dépendance en n est une simple proportionnalité, ce qui est normal car S est extensive.

On peut ensuite calculer ΔS entre deux états A et B d'un système fermé ($n = \text{cst}$) avec l'expression de son choix, par exemple $\Delta S = n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_B}{T_A} + nR \ln \frac{V_B}{V_A}$.

- ▶ **Lors d'un changement d'état isobare :** pour un changement d'un état 1 à un état 2 (solide vers liquide par exemple), isobare, qui a lieu à une température T (qui est constante car pour un changement d'état si l'on fixe la pression alors la température est également fixée), on a

$$\Delta_{1 \rightarrow 2} S = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2} H}{T} = \frac{L_{1 \rightarrow 2}}{T}, \quad (30)$$

avec $\Delta_{1 \rightarrow 2} H$ l'enthalpie de changement d'état. On note également cette enthalpie $L_{1 \rightarrow 2}$, et on l'appelle anciennement chaleur latente. Par exemple pour un passage de liquide vers gaz, L est l'enthalpie de vaporisation.

VII.5 Loi de Laplace pour un gaz parfait

La loi de Laplace est valable pour une transformation adiabatique réversible (ou isentropique) d'un gaz parfait, dont le coefficient adiabatique $\gamma = C_p/C_V$ ne dépend pas de T . On a alors, tout au long de la transformation :

$$pV^\gamma = \text{cst.} \quad (31)$$

On en reparlera dans le cours de cette année.

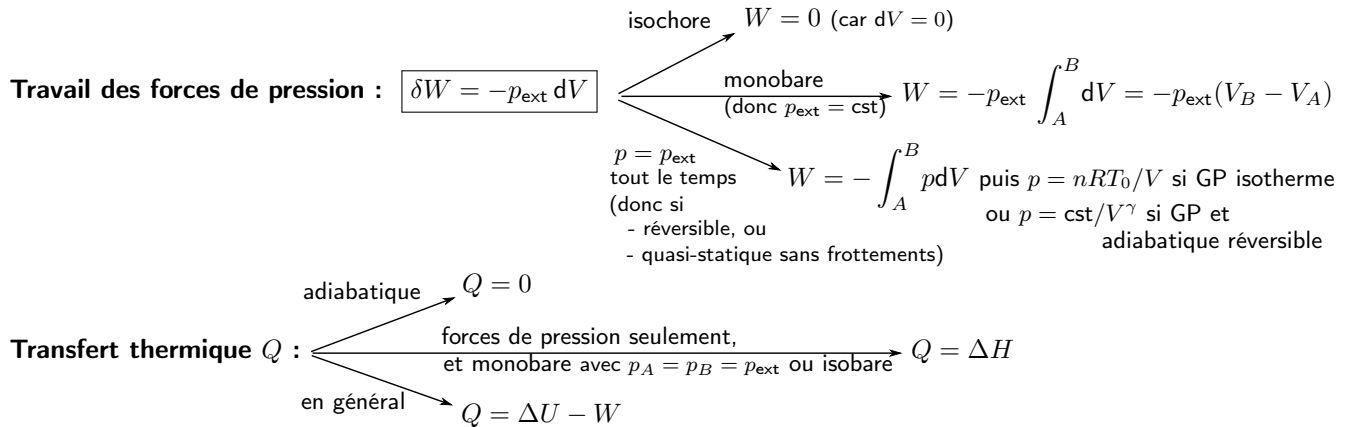
* \rightsquigarrow_{14} À partir de la loi de Laplace écrite sous la forme $pV^\gamma = \text{cst}$ et de la loi des gaz parfait, démontrer la loi de Laplace écrite avec V et T seulement, puis avec p et T seulement.

VIII Applications aux machines thermiques

Nous parlerons à nouveau des machines thermiques dans le chapitre 6 de la partie thermodynamique et mécanique des fluides.

IX Fiche mémo

Cette fiche est à [compléter / modifier / refaire complètement] selon vos besoins et selon ce que vous trouvez utile dans le cours, les exercices, les DS ou DM.
 Tout ce qui est ci-dessous est en tout cas à connaître absolument et par cœur.



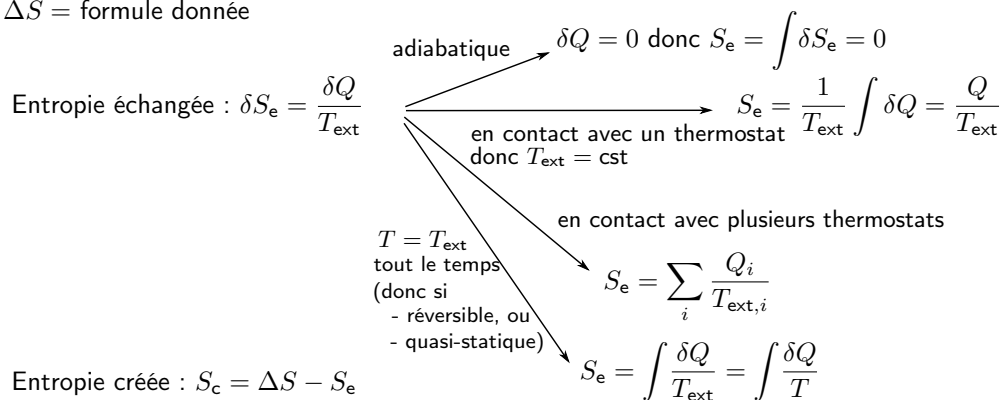
Énergie interne, enthalpie : si gaz parfait $\rightarrow \Delta U = C_V(T_B - T_A)$ et $\Delta H = C_p(T_B - T_A)$
 $C_V = nR/(\gamma - 1)$ et $C_p = \gamma C_V$
 si phase condensée incompressible indilatable $\rightarrow \Delta U = \Delta H = C(T_B - T_A)$
 $C_V \simeq C_P = C$

Premier principe : $\Delta E_c + \Delta E_p + \Delta U = W + Q$

Premier principe pour une transformation monobare avec $p_A = p_B = p_{\text{ext}}$ ou isobare :
 $\Delta H = W' + Q$, avec W' travail des forces autre que celles de pression (et on a omis ΔE_c et ΔE_p)

Second principe : $\Delta S = S_e + S_c$, $S_c \geq 0$

Entropie : $\Delta S =$ formule donnée



Pour un gaz parfait : - transformation adiabatique réversible (ou isentropique) $\Rightarrow pV^\gamma = \text{cst}$
 (ou variantes à retrouver en utilisant $pV = nRT$: $p^{1-\gamma}T^\gamma = \text{cst}$, $TV^{\gamma-1} = \text{cst}$)
 - transformation isotherme $\Rightarrow pV = \text{cst}$