

1 De l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique

■ À revoir

■ Maîtrisé

1 Nombre de particules, quantité de matière et masse volumique

La **quantité de matière** n est une grandeur physique représentant, à un facteur près, le **nombre N d'entités** présentes dans une substance. Elle s'exprime, dans le système international, en moles, de symbole mol. On peut relier ces deux grandeurs par la formule :

$$n = \frac{N}{\mathcal{N}_A}$$

où $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ est la **constante d'Avogadro**.

La **masse molaire** M d'une espèce chimique correspond à la masse m de cette espèce par unité de quantité de cette espèce n . On a alors :

$$n = \frac{m}{M}$$

On appelle **masse volumique** μ le rapport constant entre la masse m d'un corps et son volume V . Son unité SI est le kg/m^3 ; elle est calculable par la formule :

$$\mu = \frac{m}{V}$$

2 Température

La **température absolue** T d'un milieu reflète l'agitation thermique des entités constituant ce milieu. Elle s'exprime en **kelvin** K, qui est l'unité SI pour les températures, et est toujours positive.

La **température Celsius** est définie comme étant la température thermodynamique exprimée en kelvins moins 273 K. Elle s'exprime en **degré Celsius** °C. En d'autres termes, si T est la température en kelvin et θ celle en degré Celsius, on a alors :

$$T = \theta + 273$$

3 Pression

La **pression** p est une grandeur caractérisant la force pressante F (en newton N) qu'exerce un fluide sur une surface donnée S (en mètre carré m^2) :

$$p = \frac{F}{S}$$

La pression s'exprime en pascal Pa dans le Système International. Elle regroupe de nombreux aspects microscopiques, non-accessibles à l'échelle macroscopique.

♥ On utilise parfois d'autres unités pour la pression, comme le bar ($1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$) ou l'hectopascal ($1 \text{ hPa} = 100 \text{ Pa}$).

4 Grandeurs extensives, grandeurs intensives

Certains paramètres thermodynamiques d'un système dépendent du nombre d'entités N le contenant. Si un paramètre évolue proportionnellement à N , on dit qu'il est **extensif**.

Si un paramètre reste constant quelle que soit la taille du système (tous les autres paramètres du système restant par ailleurs constants), on dit qu'il est **intensif**.

- ♥ La masse, le volume, l'énergie sont des paramètres extensifs.
- ♥ La température, la pression, la vitesse sont des paramètres intensifs.

5 Énergie interne d'un système thermodynamique

L'**énergie interne** U d'un système thermodynamique correspond à la somme des énergies cinétique et potentielle microscopiques et internes au système.

Physiquement, il s'agit donc de l'énergie qu'un système a accumulé et redistribué à chacun de ses composants élémentaires, très souvent sous forme d'agitation thermique. U est par ailleurs une grandeur extensive.

L'énergie totale d'un système est donc :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_c^{\text{macro}} + \mathcal{E}_p^{\text{macro}} + U$$

6 Modèle de la phase condensée idéale

On appelle **phase condensée** les parties d'un système thermodynamique présentes sous forme solide ou liquide. Le modèle de la phase condensée **idéale** présente deux caractéristiques :

- L'incompressibilité (pas de changement de volume si la pression varie) ;
- L'indilatabilité (pas de changement de volume si la température varie).

En particulier, la masse volumique $\mu \triangleq \frac{m_{\text{phase}}}{V_{\text{phase}}}$ d'une phase condensée incompressible et indilatable est constante et uniforme.

L'énergie interne d'une phase condensée incompressible et indilatable ne dépend que de sa température T :

$$U = C_V \times T + \text{cste}$$

La constante C_V est appelée **capacité thermique à volume constant**, et s'exprime en joule par kelvin $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; en particulier, C_V est une grandeur extensive.

On pose généralement $c_V = \frac{C_V}{m}$ la **capacité thermique massique à volume constant**, avec m la masse du système. c_V est donc intensive, et s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$. On en déduit que :

$$U = m \times c_V \times T + \text{cste}$$

7 Modèle du gaz parfait

Les gaz sont, pour des pressions et des températures relativement faibles, des phases où l'on peut parfois considérer que les différentes entités n'ont aucune interaction entre eux : c'est le modèle du gaz parfait.

Pour un gaz parfait, la pression p , le volume V dans lequel le gaz circule, la quantité de gaz n et la température T sont reliées par une équation d'état que l'on appelle **équation des gaz parfaits** :

$$p \times V = n \times R \times T$$

où p s'exprime en Pa, V en m^3 , n en mol, T en kelvin K. R est la constante des gaz parfaits, qui vaut $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de sa température T :

$$U = C_V \times T + \text{cste}$$

La constante C_V est appelée **capacité thermique à volume constant**, et s'exprime en joule par kelvin $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; en particulier, C_V est une grandeur extensive.

On pose généralement $C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$ la **capacité thermique molaire à volume constant**, avec n la quantité de gaz (en mol). $C_{V,m}$ est donc intensive, et s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. On en déduit que :

$$U = n \times C_{V,m} \times T + \text{cste}$$



Plusieurs réponses peuvent être correctes pour une même question.

Questions	Réponses
1. Parmi ces grandeurs, lesquelles sont extensives ?	<input type="checkbox"/> Le volume V <input type="checkbox"/> La pression p <input type="checkbox"/> La température T <input type="checkbox"/> La masse m
2. 12 mL =	<input type="checkbox"/> $12 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ <input type="checkbox"/> 0,012 L <input type="checkbox"/> $12 \times 10^{-6} \text{ m}^3$
3. L'unité SI de la constante des gaz parfaits R est :	<input type="checkbox"/> $\text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ <input type="checkbox"/> $\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ <input type="checkbox"/> $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
4. Soit un gaz parfait à la température $T = 27^\circ\text{C}$ et à la pression $p = 1 \text{ bar}$. Quel est le volume occupé par une mole de ce gaz ?	<input type="checkbox"/> 25 L <input type="checkbox"/> 224 m^3 <input type="checkbox"/> $0,025 \text{ m}^3$ <input type="checkbox"/> 2500 m^3
5. Parmi ces formules, lesquelles sont vraies (que ce soit pour une phase condensée idéale ou un gaz parfait) ?	<input type="checkbox"/> $U = nC_V T$ <input type="checkbox"/> $U = C_V T$ <input type="checkbox"/> $U = mC_V T$ <input type="checkbox"/> $U = nC_{V,m} T$
6. La force que l'atmosphère ($p = 1 \text{ bar}$) exerce sur une surface de 50 cm^2 est :	<input type="checkbox"/> 0,5 N <input type="checkbox"/> 500 N <input type="checkbox"/> 50 N <input type="checkbox"/> 50 000 N
7. La capacité thermique molaire à volume constant de l'aluminium vaut $24,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Quelle est sa capacité thermique massique à volume constant, sachant que la masse molaire de l'aluminium est de $27,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$?	<input type="checkbox"/> $0,896 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ <input type="checkbox"/> $896 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ <input type="checkbox"/> $896 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ <input type="checkbox"/> $0,896 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$



Corrigé du QCM

■ À revoir

■ Maîtrisé

Indications	Réponses
1. Le volume V et la masse m sont extensives : elles augmentent proportionnellement à la taille du système, contrairement à la température et à la pression.	<input checked="" type="checkbox"/> Le volume V <input type="checkbox"/> La pression p <input type="checkbox"/> La température T <input checked="" type="checkbox"/> La masse m
2. $12 \text{ mL} = 12 \times 10^{-3} \text{ L} = 0,012 \text{ L}$, et puisque $1 \text{ L} = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$, on en déduit que $12 \text{ mL} = 12 \times 10^{-6} \text{ m}^3$.	<input type="checkbox"/> $12 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ <input checked="" type="checkbox"/> $0,012 \text{ L}$ <input checked="" type="checkbox"/> $12 \times 10^{-6} \text{ m}^3$
3. $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.	<input type="checkbox"/> $\text{J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ <input type="checkbox"/> $\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ <input checked="" type="checkbox"/> $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
4. $V = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \text{ mol} \times 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300 \text{ K}}{1 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0,025 \text{ m}^3 = 25 \text{ L}$.	<input checked="" type="checkbox"/> 25 L <input type="checkbox"/> 224 m^3 <input checked="" type="checkbox"/> $0,025 \text{ m}^3$ <input type="checkbox"/> 2500 m^3
5. On a $U = mc_V T$, et pas $U = mC_V T$: les majuscules et minuscules sont importantes !	<input type="checkbox"/> $U = nc_V T$ <input checked="" type="checkbox"/> $U = C_V T$ <input type="checkbox"/> $U = mC_V T$ <input checked="" type="checkbox"/> $U = nC_{V,m} T$
6. $F = p \times S = 1 \times 10^5 \text{ Pa} \times 50 \times 10^{-4} \text{ m}^2 = 500 \text{ N}$.	<input type="checkbox"/> $0,5 \text{ N}$ <input checked="" type="checkbox"/> 500 N <input type="checkbox"/> 50 N <input type="checkbox"/> $50\,000 \text{ N}$
7. $c_V = \frac{C_{V,m}}{M} = \frac{24,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{27 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 896 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} = 0,896 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.	<input checked="" type="checkbox"/> $0,896 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ <input checked="" type="checkbox"/> $896 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ <input type="checkbox"/> $896 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ <input type="checkbox"/> $0,896 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

2 Transferts d'énergie d'un système thermodynamique

■ À revoir

■ Maîtrisé

1 Équilibre d'un système thermodynamique

On dit qu'un système thermodynamique est :

- **ouvert** s'il peut perdre ou gagner de l'énergie et/ou de la matière au cours du temps ;
- **fermé** s'il peut perdre ou gagner de l'énergie (mais pas de la matière) au cours du temps ;
- **isolé** s'il ne peut perdre ou gagner ni matière, ni énergie au cours du temps.

👉 L'eau parcourant une canalisation est un système ouvert : elle peut entrer et sortir de la canalisation, et échanger de l'énergie sous forme de pression ou de chaleur.

👉 L'eau contenue dans un verre d'eau est un système fermé : sa masse reste constante, mais elle peut échanger de l'énergie sous forme de pression ou de chaleur.

👉 L'eau contenue dans un récipient fermé aux parois rigides et calorifugées est un système isolé : sa masse reste constante, et elle ne peut échanger d'énergie sous forme de pression (parois rigides) ou de chaleur (parois calorifugées).

2 Convention de signes en thermodynamique

En thermodynamique, les transferts d'énergie sont toujours comptés vis-à-vis du système étudié. Si l'énergie est cédée à l'extérieur, alors elle sera considérée comme négative ; si l'énergie provient de l'extérieur, alors elle sera considérée comme positive.

3 Travail des forces de pression

Le **travail élémentaire des forces de pression** fourni par l'extérieur à un système s'écrit :

$$\delta W_p^{\text{ext}} = -p_{\text{ext}} dV$$

où V représente le volume du système et p_{ext} la pression extérieure. dV est donc la variation de volume ayant lieu pendant une durée infinitésimale.

♥ Le travail des forces de pression est positif si le système se comprime : il reçoit de l'énergie de la part de l'extérieur sous forme de pression.

♥ Le travail des forces de pression est négatif si le système se dilate : il fournit de l'énergie à l'extérieur sous forme de pression.

Transformation à volume constant

On appelle transformation **isochore** une transformation thermodynamique ayant lieu à volume constant pour le système d'étude.

Le travail **isochore** des forces de pression est nul :

$$W_p^{\text{iso-V}} = 0$$

Transformation à pression constante

On appelle transformation **monobare** une transformation thermodynamique pour laquelle la pression extérieure p_{ext} est constante au cours du processus.

On appelle transformation **isobare** une transformation thermodynamique pour laquelle la pression intérieure p est constante au cours du processus.

♥ A priori, $p \neq p_{\text{ext}}$! En revanche, si la transformation est quasi-statique (c'est-à-dire assez lente), alors $p = p_{\text{ext}}$. En d'autres termes : « monobare et quasi-statique \Leftrightarrow isobare ».

♥ Si l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre, on a donc $p_i = p_f = p_{\text{ext}}$. Cependant, la pression du système durant la transformation n'est pas forcément égale à p_{ext} .

Le travail **monobare** des forces de pression pour évoluer du volume initial V_i au volume final V_f est égal à :

$$W_p^{\text{mono-}p} = -p_{\text{ext}} \times (V_f - V_i)$$

Transformation à température constante

On appelle transformation **monotherme** une transformation thermodynamique pour laquelle la température extérieure T_{ext} est constante au cours du processus.

On appelle transformation **isotherme** une transformation thermodynamique pour laquelle la température intérieure T est constante au cours du processus.

♥ A priori, $p \neq p_{\text{ext}}$! En revanche, si la transformation est quasi-statique (c'est-à-dire assez lente), alors $p = p_{\text{ext}}$. En d'autres termes : « monotherme et quasi-statique \Leftrightarrow isotherme ».

♥ Si l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre, on a donc $T_i = T_f = T_{\text{ext}}$. Cependant, la température du système durant la transformation n'est pas forcément égale à T_{ext} .

Le travail **isotherme** des forces de pression pour faire évoluer un gaz parfait du volume initial V_i au volume final V_f est égal à :

$$W_p^{\text{iso-}T, \text{G.P.}} = -n R T \times \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

4 Transferts thermiques

On appelle **quantité de chaleur** Q toute transfert d'énergie n'étant pas d'origine mécanique entre deux systèmes thermodynamiques.

Il existe trois façons de faire des transferts thermiques :

- Par conduction (transfert thermique « de proche en proche ») ;
- Par convection (transfert thermique « par déplacement de fluide ») ;
- Par rayonnement (transfert thermiques « par ondes électromagnétiques »).

On appelle transformation **adiabatique** une transformation thermodynamique pour laquelle aucun échange de chaleur n'a lieu avec l'extérieur : $Q = 0$.

♥ Un récipient aux parois **calorifugées** impose une transformation adiabatique pour le système en son sein.

♥ Si un système thermodynamique est en contact avec une résistance R parcourue par un courant I , alors il reçoit une puissance thermique $\mathcal{P}_J = RI^2$, et donc une quantité de chaleur $Q_J = RI^2\Delta t$ pendant une durée Δt (cette expression n'est valable que si le courant I est constant).

5 Premier principe de la thermodynamique en système fermé

Pour tout système thermodynamique fermé dont les énergie cinétique et potentielle restent constantes, l'énergie interne U ne peut être qu'échangée avec l'extérieur sous forme de travail W ou de chaleur Q :

$$\Delta U = W^{\text{ext}} + Q^{\text{ext}}$$

♥ Pour une transformation isochore et sans travail autre que celui des forces de pression, on a donc $Q^{\text{iso-V}} = \Delta U$.

Utilisation du premier principe

Pour appliquer le premier principe :

- On définit le système fermé d'étude Σ ;
- On exprime sa différence d'énergie interne $\Delta U = U_f - U_i$ en fonction des paramètres du problème ;
- On exprime W^{ext} et/ou Q^{ext} pour la transformation (isobare, isochore, isotherme, adiabatique...);
- On applique le premier principe à Σ pour déterminer la grandeur recherchée.

**Expressions du travail des forces de pression****Énoncé**

Déterminer l'expression du travail des forces de pression pour : une transformation isochore ; une transformation monobare ; une transformation isotherme d'un gaz parfait.

Résolution

- La transformation d'un système est isochore si le volume V du système est constant.
On a alors :

$$\begin{aligned} W_p^{\text{ext}} &= \int_I^F -p_{\text{ext}} \, dV \\ &= \int_I^F -p_{\text{ext}} \times 0 \text{ car le volume est constant} \\ &= 0 \end{aligned}$$

- La transformation d'un système est monobare si la pression extérieure p_{ext} est constante.
On a alors :

$$\begin{aligned} W_p^{\text{ext}} &= \int_I^F -p_{\text{ext}} \, dV \\ &= -p_{\text{ext}} \int_I^F dV \text{ car la pression extérieure est constante} \\ &= -p_{\text{ext}} \times (V_F - V_I) \end{aligned}$$



Exercice résolu

■ À revoir

■ Maîtrisé

- La transformation d'un système est isotherme si la température T du système est constante. La transformation d'un système est quasi-statique si chaque état intermédiaire entre l'état initial et l'état final est un état d'équilibre mécanique. La pression p du système est alors toujours égale à la pression p_{ext} de l'extérieur.

On a alors :

$$\begin{aligned}
 W_p^{\text{ext}} &= \int_I^F -p_{\text{ext}} dV \\
 &= \int_I^F -p dV \text{ car la transformation est quasi-statique} \\
 &= \int_I^F -\frac{nRT}{V} dV \text{ car le système est un gaz parfait} \\
 &= -nR \int_I^F T \times \frac{dV}{V} \text{ car le système est fermé} \\
 &= -nRT \int_I^F \frac{dV}{V} \text{ car la transformation est isotherme} \\
 &= -nRT \ln\left(\frac{V_F}{V_I}\right)
 \end{aligned}$$

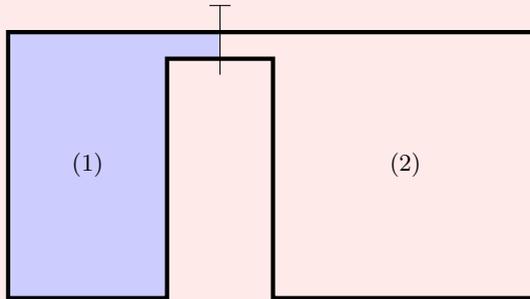


Détente de Joule et Gay-Lussac d'un gaz parfait

Énoncé

Deux compartiments aux parois calorifugées et indéformables communiquent par un robinet. Ce robinet, initialement fermé, sépare le compartiment (1), de volume V_1 , initialement rempli d'une quantité n de gaz parfait en équilibre à la température T_i , du compartiment (2), de volume V_2 , dans lequel on a fait le vide.

On ouvre le robinet et on attend l'établissement d'un nouvel équilibre caractérisé par une température T_f du gaz. Montrer que $T_f = T_i$.



Résolution

- On choisit comme système Σ l'ensemble du gaz contenu dans le compartiment (1). Notons C_V la capacité thermique du gaz, considérée comme constante ; la capacité thermique du vide est 0.
- On a $U_i = U_{i,(1)} + U_{i,(2)} = C_V \times T_i + 0 = C_V \times T_i$ et $U_f = C_V \times T_f$.
- Il n'y a pas de travail provenant des parois car celles-ci sont rigides, et il ne peut pas y avoir de travail provenant du compartiment (2) car celui-ci contient du vide, et a donc une pression nulle. On a alors $W^{\text{ext}} = 0$.
- Les parois sont calorifugées, donc la transformation est adiabatique : $Q^{\text{ext}} = 0$.
- On applique le premier principe à Σ : $U_f - U_i = W^{\text{ext}} + Q^{\text{ext}}$. On en déduit que $C_V \times T_f - C_V \times T_i = 0 + 0$, c'est-à-dire que $T_f = T_i$.

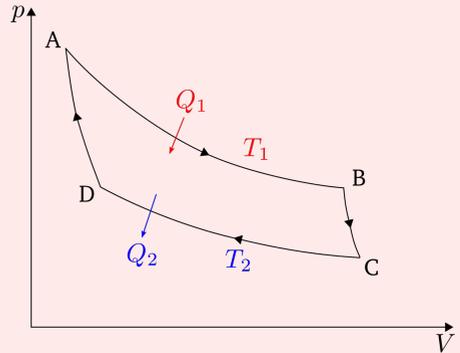


Cycle de Carnot d'un gaz parfait

Énoncé

Considérons $n = 1$ mol de gaz parfait diatomique ($C_{V,m} = \frac{3}{2}R$) faisant l'objet d'un cycle quasi-statique dit de Carnot :

- AB : détente isotherme à la température $T_1 = 600$ K jusqu'au volume $V_B = 2 \times V_A$;
- BC : détente adiabatique jusqu'à la température $T_2 = 300$ K ;
- CD : compression isotherme à la température T_2 ;
- DA : compression adiabatique jusqu'au volume V_A .



Exprimer puis calculer Q_{AB} et W_{BC} .

Résolution

Pour l'ensemble du problème, on choisit comme système Σ le gaz parfait, de capacité thermique $C_V = \frac{3}{2}nR$.

- La transformation AB est isotherme : on en déduit que $\Delta U_{AB} = C_V(T_B - T_A) = 0$ et que $W_{AB} = -nRT_1 \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right) = -nRT_1 \ln(2)$.
Par application du premier principe à Σ , on a $\Delta U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB}$, c'est-à-dire : $Q_{AB} = -W_{AB} = nRT_1 \ln(2) = 3,46$ kJ.
- La transformation BC est adiabatique : on en déduit que $\Delta U_{AB} = C_V(T_C - T_B) = C_V(T_2 - T_1)$ et que $Q_{BC} = 0$.
Par application du premier principe à Σ , on a $\Delta U_{BC} = W_{BC} + Q_{BC}$, c'est-à-dire : $W_{BC} = \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1) = 3,74$ kJ.

3 Enthalpie d'un système thermodynamique

■ À revoir

■ Maîtrisé

1 Enthalpie

L'**enthalpie** est une fonction d'état extensive, définie par :

$$H = U + pV$$

Expression pour une phase condensée idéale

L'enthalpie d'une phase condensée incompressible et indilatable ne dépend que de sa température T : $H = C_p \times T + \text{cste}$.

La constante C_p est appelée capacité thermique à pression constante, et s'exprime en joule par kelvin $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Pour une phase condensée, $\Delta(pV) \ll \Delta U$, donc $\Delta H \approx \Delta U$ et donc $C_V \approx C_P$. On note alors C la capacité thermique de la phase condensée, qu'elle soit à volume constant ou à pression constante. $c = \frac{C}{m}$ est ainsi la capacité thermique de la phase condensée étudiée.

On retient donc que :

$$H = C \times T + \text{cste}$$

Ou, en utilisant c :

$$H = m \times c \times T + \text{cste}$$

♥ On a donc également $U = C \times T = m \times c \times T$ pour une phase condensée idéale (on a ici pris la constante additive nulle pour simplifier les notations).

Expression pour un gaz parfait

L'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de sa température T :

$$H = C_p \times T + \text{cste}$$

La constante C_p est appelée capacité thermique à pression constante, et s'exprime en joule par kelvin $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Pour un gaz parfait, on définit alors l'**indice adiabatique** par :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

Si l'on associe cette équation à la **relation de Mayer** $C_p - C_V = nR$, on en déduit deux expressions pour C_V et C_p d'un gaz parfait :

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1}$$

2 Premier principe enthalpique

Pour une transformation monobare dont les états initial et final sont des états d'équilibre ou une transformation isobare, on peut reformuler le premier principe sous forme du **premier principe enthalpique** :

$$\Delta H = W_{\neq p} + Q$$

avec $W_{\neq p}$ le travail autre que celui des forces de pression et Q la chaleur échangée entre les instant initial et final.

♥ Pour une transformation isobare et sans travail autre que celui des forces de pression, on a donc $Q^{\text{iso-p}} = \Delta H$.

3 Thermodynamique d'une transformation chimique

Au cours d'une transformation chimique, il y a réorganisation des atomes d'une ou plusieurs substances. On observe la rupture et la formation de nouvelles liaisons entre atomes.

La différence d'enthalpie suite à une transformation chimique est proportionnelle à la différence d'avancement :

$$\Delta H = \Delta_r H^0 \times (\xi_f - \xi_i)$$

où $\Delta_r H^0$ est l'**enthalpie standard de (la) réaction**, qui ne dépend que de la température du système. Elle s'exprime en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le signe de $\Delta_r H^0$ est lié à la thermique de la transformation chimique :

- On dit qu'une réaction est endothermique si elle absorbe de l'énergie de l'extérieur sous forme de chaleur. Cela correspond au cas où $\Delta_r H^0 > 0$;
- On dit qu'une réaction est exothermique si elle libère de l'énergie vers l'extérieur sous forme de chaleur. Cela correspond au cas où $\Delta_r H^0 < 0$;
- On dit qu'une réaction est athermique si elle n'absorbe ou ne libère pas d'énergie sous forme de chaleur. Cela correspond au cas où $\Delta_r H^0 = 0$.

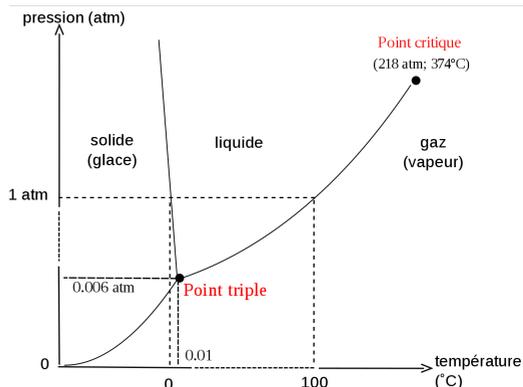
4 Thermodynamique d'un changement d'état

Transformation d'un corps pur

Les trois états classiques de la matière sont l'état *solide*, l'état *liquide* et l'état *gazeux*. On appelle alors :

- **fusion** le passage de l'état *solide* à l'état *liquide* (inverse de la **solidification**) ;
- **vaporisation** le passage de l'état *liquide* à l'état *gazeux* (inverse de la **liquéfaction**, ou **condensation liquide**) ;
- **sublimation** le passage de l'état *solide* à l'état *gazeux* (inverse de la **condensation solide**).

Graphiquement, on peut représenter la présence de ces différents états dans un diagramme pression-température (voir figure ci-contre pour le diagramme p - T de l'eau). On appelle également ce graphe **diagramme de phases**.



Le **point triple** correspond à l'unique combinaison de pression et de température auxquelles on peut faire coexister les trois phases d'une substance de manière macroscopique.

Le **point critique** correspond quant à lui aux conditions à partir desquelles la distinction entre liquide et gaz ne fait plus forcément sens ; ces deux états ne forment qu'une seule phase : on parle alors de fluide supercritique.

Aspect énergétique d'un changement d'état

La transition de phase monobare d'un corps pur se fait toujours à température constante. La transition inverse se fera également à cette température.

Pour le mélange d'un corps pur à l'équilibre liquide-gaz (et donc à sa température de transition), on dit que :

- Le mélange est à l'**état de liquide saturé** s'il est uniquement constitué de liquide et est à sa température de transition ;
- Le mélange est à l'**état de vapeur saturée** s'il est uniquement constitué de vapeur et est à sa température de transition.

La variation d'enthalpie accompagnant le passage d'une masse m d'un état 1 à un état 2 est proportionnelle à cette masse :

$$\Delta H = m \times \Delta_{1 \rightarrow 2} h$$

$\Delta_{1 \rightarrow 2} h$ est appelée **enthalpie de changement d'état**.

♥ On a $\Delta_{1 \rightarrow 2} h = -\Delta_{2 \rightarrow 1} h$.

L'enthalpie de changement d'état lors du passage d'une phase ordonnée à une phase moins ordonnée est positive : on reçoit de la chaleur pour désordonner les molécules.

L'enthalpie de changement d'état lors du passage d'une phase peu ordonnée à une phase plus ordonnée est négative : on cède de la chaleur pour ordonner les molécules.

✚ L'enthalpie massique de fusion de l'eau à une pression $p = 1 \text{ bar}$ vaut $\Delta_{\text{fus}} h = 334 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$; l'enthalpie massique de solidification à la même pression vaut $\Delta_{\text{sol}} h = -334 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$.



Une seule réponse est correcte pour une même question.

Questions	Réponses
1. Pour une transformation isochore, le travail des forces de pression vaut :	<input type="checkbox"/> $W = 0$ <input type="checkbox"/> $W = -nRT \ln(V_F/V_I)$ <input type="checkbox"/> $W = -p_{\text{ext}}(V_F - V_I)$
2. Pour une transformation isochore, la chaleur échangée vaut :	<input type="checkbox"/> $Q = \Delta H$ <input type="checkbox"/> $Q = nRT \ln(V_F/V_I)$ <input type="checkbox"/> $Q = \Delta U$
3. Pour une transformation monobare, le travail des forces de pression vaut :	<input type="checkbox"/> $W = 0$ <input type="checkbox"/> $W = -nRT \ln(V_F/V_I)$ <input type="checkbox"/> $W = -p_{\text{ext}}(V_F - V_I)$
4. Pour une transformation monobare, la chaleur échangée vaut :	<input type="checkbox"/> $Q = 0$ <input type="checkbox"/> $Q = nRT \ln(V_F/V_I)$ <input type="checkbox"/> $Q = \Delta H$
5. Pour une transformation isotherme d'un gaz parfait, le travail des forces de pression vaut :	<input type="checkbox"/> $W = 0$ <input type="checkbox"/> $W = -nRT \ln(V_F/V_I)$ <input type="checkbox"/> $W = -p_{\text{ext}}(V_F - V_I)$
6. Pour une transformation isotherme d'un gaz parfait, la chaleur échangée vaut :	<input type="checkbox"/> $Q = \Delta U$ <input type="checkbox"/> $Q = nRT \ln(V_F/V_I)$ <input type="checkbox"/> $Q = \Delta H$
7. Pour une transformation adiabatique, la chaleur échangée vaut :	<input type="checkbox"/> $Q = 0$ <input type="checkbox"/> $Q = nRT \ln(V_F/V_I)$ <input type="checkbox"/> $Q = \Delta U$
8. Pour une transformation adiabatique, le travail des forces extérieures vaut :	<input type="checkbox"/> $W = 0$ <input type="checkbox"/> $W = \Delta H$ <input type="checkbox"/> $W = \Delta U$



Corrigé du QCM

■ À revoir

■ Maîtrisé

Indications	Réponses
1. Une transformation isochore conserve le volume du système : le travail des forces de pression est donc nul (il n'y a ni compression, ni dilatation/détente).	<input checked="" type="checkbox"/> $W = 0$ <input type="checkbox"/> $W = -nRT \ln(V_F/V_I)$ <input type="checkbox"/> $W = -p_{\text{ext}}(V_F - V_I)$
2. Le premier principe donne : $\Delta U = W + Q$. Or $W = 0$, donc $Q = \Delta U$.	<input type="checkbox"/> $Q = \Delta H$ <input type="checkbox"/> $Q = nRT \ln(V_F/V_I)$ <input checked="" type="checkbox"/> $Q = \Delta U$
3. Voir l'exercice résolu sur les expressions du travail des forces de pression. Il faut noter que cette expression est également vraie pour une transformation isobare, et alors $p_{\text{ext}} = p$.	<input type="checkbox"/> $W = 0$ <input type="checkbox"/> $W = -nRT \ln(V_F/V_I)$ <input checked="" type="checkbox"/> $W = -p_{\text{ext}}(V_F - V_I)$
4. Le premier principe enthalpique, valable pour une transformation monobare, donne : $\Delta H = W' + Q$. Or $W' = 0$ (pas de travail autre que celui des forces de pression), donc $Q = \Delta H$. Il faut noter que cette expression est également vraie pour une transformation isobare.	<input type="checkbox"/> $Q = 0$ <input type="checkbox"/> $Q = nRT \ln(V_F/V_I)$ <input checked="" type="checkbox"/> $Q = \Delta H$
5. Voir l'exercice résolu sur les expressions du travail des forces de pression. Cette expression n'est valable que pour un gaz parfait, et pas pour une phase condensée !	<input type="checkbox"/> $W = 0$ <input checked="" type="checkbox"/> $W = -nRT \ln(V_F/V_I)$ <input type="checkbox"/> $W = -p_{\text{ext}}(V_F - V_I)$
6. Le premier principe donne : $\Delta U = W + Q$. Or $\Delta U = C_V \times \Delta T = C_V \times 0$ car la transformation est isotherme. On en déduit que $Q = -W = nRT \ln(V_F/V_I)$.	<input type="checkbox"/> $Q = \Delta U$ <input checked="" type="checkbox"/> $Q = nRT \ln(V_F/V_I)$ <input type="checkbox"/> $Q = \Delta H$
7. Par définition.	<input checked="" type="checkbox"/> $Q = 0$ <input type="checkbox"/> $Q = nRT \ln(V_F/V_I)$ <input type="checkbox"/> $Q = \Delta U$
8. Le premier principe donne : $\Delta U = W + Q$. Or $Q = 0$, donc $W = \Delta U$.	<input type="checkbox"/> $W = 0$ <input type="checkbox"/> $W = \Delta H$ <input checked="" type="checkbox"/> $W = \Delta U$



Température de flamme

Énoncé

Considérons la combustion isobare du méthane gazeux CH_4 dans un réacteur adiabatique. La réaction a lieu dans une atmosphère contenant 20% de dioxygène gazeux O_2 et 80% de diazote gazeux N_2 . Le diazote ne participe pas à la réaction : c'est une espèce spectatrice.

Les produits de la transformation sont la vapeur d'eau H_2O et le dioxyde de carbone gazeux CO_2 : $\text{CH}_{4(g)} + 2\text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$.

Initialement, le réacteur ne contient que l'atmosphère dioxygène-diazote (5,0 mol de dioxygène) et 2,0 mol de méthane à la température $T_i = 298\text{ K}$.

Calculer la température finale T_f du mélange.

Données :

- Capacités thermiques molaires des différentes espèces en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$: $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$: 33,5 ; $\text{CO}_{2(g)}$: 37,1 ; $\text{N}_{2(g)}$: 29,1 ; $\text{CH}_{4(g)}$: 35,7 ; $\text{O}_{2(g)}$: 29,3.
- Enthalpie standard de la réaction de combustion du méthane : $\Delta_r H^0 = -805,8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Résolution

Pour l'ensemble du problème, on choisit comme système Σ l'ensemble des gaz contenus dans le réacteur.

Déterminons, par un tableau d'avancement, l'évolution de la transformation :

	$\text{CH}_{4(g)}$	+	$2\text{O}_{2(g)}$	=	$\text{CO}_{2(g)}$	+	$2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
état initial	2,0 mol		5,0 mol		0		0
état final	$2,0\text{ mol} - \xi_f$		$5,0\text{ mol} - 2\xi_f$		ξ_f		$2\xi_f$

Supposons que CH_4 soit limitant. On a alors, à la fin de la transformation, $2,0\text{ mol} - \xi_f = 0$, c'est-à-dire $\xi_f = 2,0\text{ mol}$. Nécessairement, il reste $5,0\text{ mol} - 2 \times 2,0\text{ mol} = 1,0\text{ mol}$ de O_2 ; par ailleurs, 2,0 mol de CO_2 et 4,0 mol de H_2O ont été créées.

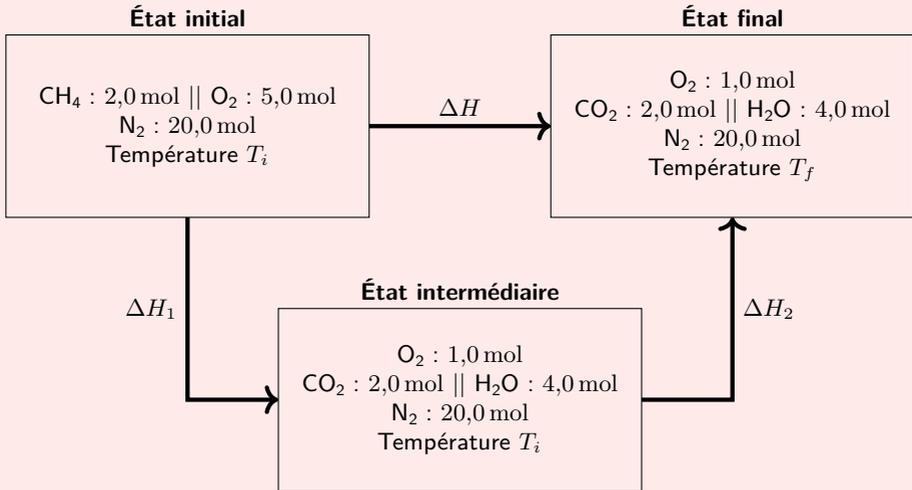
On peut alors représenter l'ensemble des étapes par un diagramme de Hess (voir page suivante). Puisqu'il y a quatre fois plus de diazote que de dioxygène au départ, on en déduit que la quantité de diazote est égale à 20,0 mol ; cette quantité est constante, car le diazote est une espèce spectatrice.



Exercice résolu

■ À revoir

■ Maîtrisé



Puisque le réacteur possède des parois calorifugées, on sait que $\Delta H = 0$ par le premier principe enthalpique (il n'y a pas non plus de travail autre que celui des forces de pression).

Par ailleurs, on sait que $\Delta H_1 = \Delta_r H^0 \times \xi_f$ et que $\Delta H_2 = C_{p,f} \times (T_f - T_i)$, avec $C_{p,f}$ la capacité thermique à pression constante du mélange présent à la fin de la transformation.

On en déduit, puisque $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2$, que $0 = \Delta_r H^0 \times \xi_f + C_{p,f} \times (T_f - T_i)$. Nécessairement :

$$T_f = T_i - \frac{\Delta_r H^0 \times \xi_f}{C_{p,f}}$$

Il reste alors à calculer la capacité thermique de l'état final :

$$C_{p,f} = \underbrace{1,0 \times 29,3}_{\text{O}_2} + \underbrace{2,0 \times 37,1}_{\text{CO}_2} + \underbrace{4,0 \times 33,5}_{\text{H}_2\text{O}} + \underbrace{20,0 \times 29,1}_{\text{N}_2} = 819,5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

Ce qui nous permet enfin de déduire que :

$$T_f = 298 - \frac{-805,8 \times 10^3 \times 2,0}{819,5} = 2268 \text{ K}$$



État final d'un mélange liquide-solide

Énoncé

Soit une masse $m_g = 500 \text{ g}$ de glace, initialement à la température $T_g = -5^\circ\text{C}$, et une masse $m_e = 1,0 \text{ kg}$ d'eau liquide, initialement à la température $T_e = 10^\circ\text{C}$.

On met en contact les deux corps dans un récipient calorifugé, et on maintient la pression extérieure constante. Quelle est la composition finale et la température finale T_f du mélange ?

Données :

- Capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_\ell = 4185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- Capacité thermique massique de la glace : $c_g = 2060 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- Enthalpie massique de fusion de l'eau : $\Delta_{\text{fus}}h = 333 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;
- Température de fusion de l'eau : $T_{\text{fus}} = 0^\circ\text{C}$.

Résolution

Pour l'ensemble du problème, on choisit comme système Σ l'ensemble du liquide et du solide contenu dans le récipient.

Il y a trois possibilités pour l'état final : soit une phase totalement solide à $T_f < T_{\text{fus}}$, soit une phase totalement liquide à $T_f > T_{\text{fus}}$, soit un mélange liquide-solide à $T_f = T_{\text{fus}}$.

L'énergie nécessaire pour faire passer la glace à sa température de fusion est $\mathcal{E}_g = m_g c_g (T_{\text{fus}} - T_g) = 0,500 \times 2060 \times (0 - (-5)) = 5,15 \times 10^3 \text{ J}$.

Celle nécessaire pour faire passer l'eau liquide à sa température de solidification est $\mathcal{E}_\ell = m_\ell c_\ell (T_{\text{fus}} - T_e) = 1,0 \times 4185 \times (0 - 10) = -41,85 \times 10^3 \text{ J}$.

Si l'on compare les deux résultats en valeur absolue, on remarque alors que l'eau liquide possède suffisamment d'énergie pour faire parvenir la glace à sa température de fusion. Regardons à présent si la glace va totalement fondre.

L'énergie nécessaire pour faire fondre la glace est $\mathcal{E}_{\text{fusion}} = m_g \times \Delta_{\text{fus}}h = 0,500 \times 333 \times 10^3 = 167 \times 10^3 \text{ J}$. Ainsi, l'énergie totale pour réchauffer la glace jusqu'à T_{fus} puis la faire fondre est $\mathcal{E}_g + \mathcal{E}_{\text{fusion}} = 172 \times 10^3 \text{ J}$.

L'eau liquide ne possède pas, en valeur absolue, suffisamment d'énergie $|\mathcal{E}_\ell|$ pour faire totalement fondre la glace. On ne connaît donc *a priori* pas sa composition finale, mais on sait que le mélange liquide-glace sera à la température $T_f = T_{\text{fus}}$.

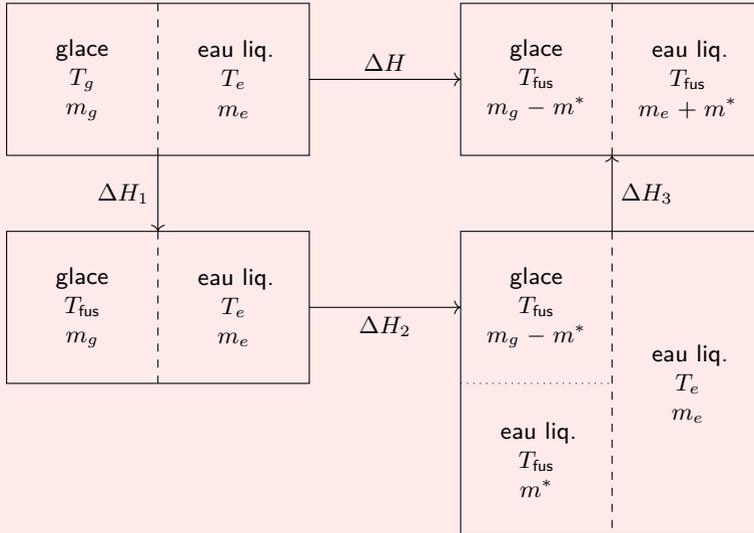


Exercice résolu

■ À revoir

■ Maîtrisé

Pour déterminer la composition finale du mélange, on construit un diagramme de Hess :



D'un part, par le premier principe enthalpique (la transformation est bien monobare, et les états initial et final sont des états d'équilibre), on a $\Delta H = W' + Q = 0$ (pas de travail apporté autre que celui des forces de pression, et parois calorifugées).

D'autre part, on a $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$, avec :

- $\Delta H_1 = m_g c_g (T_{fus} - T_g)$;
- $\Delta H_2 = m^* \Delta_{fus} h$;
- $\Delta H_3 = m_e c_e (T_{fus} - T_e)$.

où m^* est la masse de glace s'étant transformée en eau liquide.

On en déduit que $0 = m_g c_g (T_{fus} - T_g) + m^* \Delta_{fus} h + m_e c_e (T_{fus} - T_e)$, c'est-à-dire que :

$$m^* = - \frac{m_g c_g (T_{fus} - T_g) + m_e c_e (T_{fus} - T_e)}{\Delta_{fus} h} = 0,110 \text{ kg} = 110 \text{ g}$$

La composition finale du système est donc : $m'_g = 390 \text{ g}$ de glace et $m'_e = 1,110 \text{ kg}$ d'eau liquide, soit, en terme de fractions massiques :

$$x_{\text{glace}} = \frac{m'_g}{m'_g + m'_e} = 26\%$$

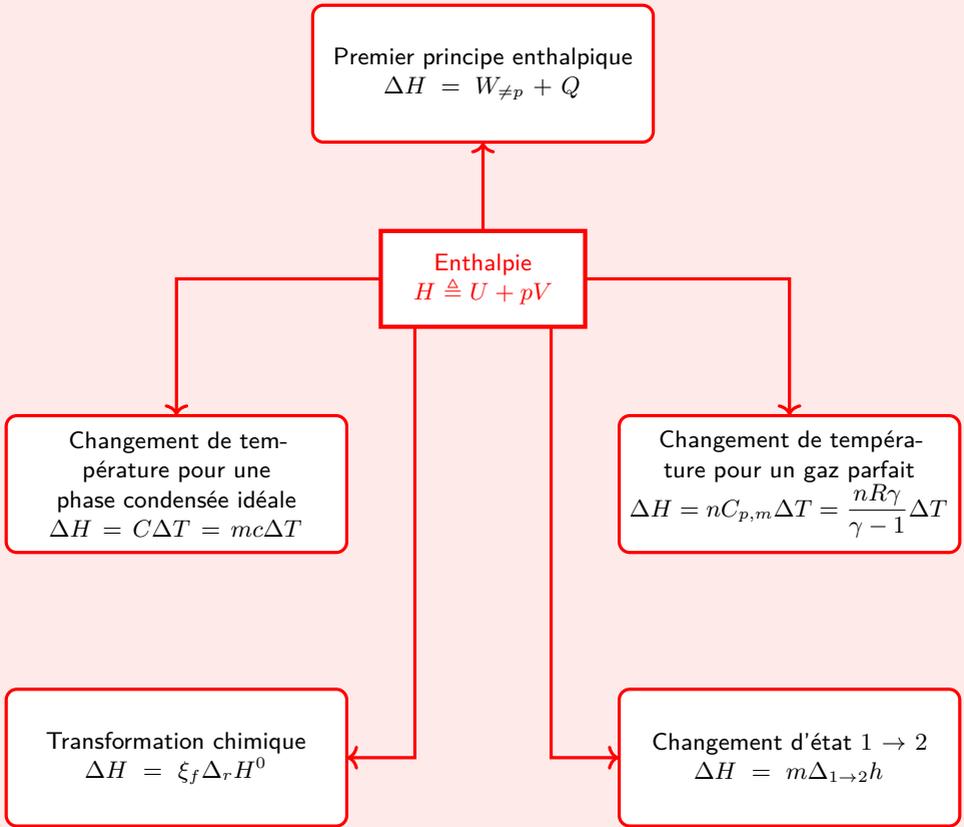
$$x_{\text{liq}} = \frac{m'_e}{m'_g + m'_e} = 74\%$$



Carte mentale

■ À revoir

■ Maîtrisé



5 Second principe de la thermodynamique

■ À revoir

■ Maîtrisé

1 Transformations réversibles

On dit qu'une transformation thermodynamique est **réversible** si :

- Elle est quasi-statique ;
- Provoquée par une série de modifications extérieures, elle peut être effectuée en sens inverse en soumettant le système aux modifications inverses ;
- À l'issue de cette transformation inverse, l'extérieur est lui aussi revenu dans le même état qu'au début.

- 👉 La petite déformation d'un élastique est une opération réversible.
- 👉 La brisure d'un verre est une opération irréversible.
- 👉 Un mouvement avec frottements est irréversible, même s'il peut être quasi-statique (le retour inverse produira dissiper autant d'énergie que l'aller, ce qui viole la troisième condition).
- 👉 La conduction spontanée de la chaleur des hautes températures vers les basses températures est irréversible.

2 Entropie

L'**entropie** S d'un système mesure, d'un point de vue statistique, son désordre interne.

Pour un même corps pur, la phase solide, dont les constituants microscopiques sont statiques et donc très ordonnés, a une entropie molaire inférieure à celle de la phase liquide, qui est elle-même inférieure à celle de la phase gazeuse.

L'entropie S est une fonction d'état extensive, qui s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

3 Second principe de la thermodynamique pour un système fermé

Soit Σ un système fermé en contact avec n thermostats $\mathbb{T}_1, \dots, \mathbb{T}_n$ de températures respectives T_1, \dots, T_n . Le **second principe de la thermodynamique** implique que la variation d'entropie de Σ pendant une transformation thermodynamique vérifie alors :

$$\Delta S(\Sigma) = S_{\text{éch}} + S_c$$

- $S_{\text{éch}} \triangleq \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$ est l'**entropie échangée** entre le système Σ et les thermostats ;
- S_c est l'**entropie créée** au cours de la transformation thermodynamique. On a $S_c > 0$ si la transformation est irréversible, et $S_c = 0$ si elle est réversible.
- ♥ On peut tirer du second principe qu'une transformation adiabatique ($Q_i = 0$ pour tout i) et irréversible ($S_c = 0$) est nécessairement isentropique (l'inverse n'étant pas systématiquement vrai).

4 Loi de Laplace

Un gaz parfait de pression p et de volume V se transformant de manière isentropique vérifie la **loi de Laplace** :

$$p \times V^\gamma = \text{cste}$$

où $\gamma \triangleq \frac{C_p}{C_V}$ est l'indice adiabatique (ou coefficient de Laplace).

♥ La loi de Laplace est donc vérifiée pour la transformation adiabatique et réversible d'un gaz parfait.

♥ La loi de Laplace peut également se réexprimer sous les formes (à savoir retrouver) :

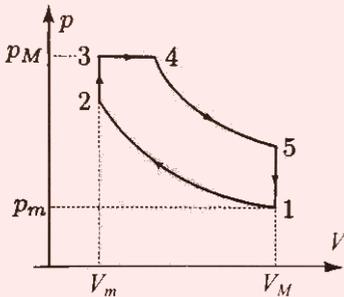
$T \times V^{\gamma-1} = \text{cste}'$ et $T^\gamma \times p^{1-\gamma} = \text{cste}''$ avec T la température du gaz parfait.



Détermination des paramètres d'un cycle par la loi de Laplace

Énoncé

Dans les moteurs Diesel à double combustion, le cycle décrit par l'air est celui représenté en coordonnées de Clapeyron (p, V) ci-dessous.



Après la phase d'admission qui amène l'air au point 1 du cycle, celui-ci subit une compression adiabatique réversible jusqu'au point 2.

Après injection du carburant en 2, la combustion s'effectue d'abord de façon isochore de 2 à 3 puis se poursuit de façon isobare de 3 à 4.

La phase de combustion est suivie d'une détente adiabatique réversible de 4 à 5 puis d'une phase d'échappement isochore de 5 à 1.

Au point 1 du cycle, la pression $p_m = 1,0$ bar et la température $T_m = 293$ K sont minimales. La pression maximale, aux points 3 et 4, est $p_M = 60$ bar et la température maximale, au point 4, est $T_M = 2073$ K.

On suppose que l'air est un gaz parfait d'indice adiabatique $\gamma = 1,40$. Le rapport volumétrique de pression vaut $\beta \triangleq \frac{V_M}{V_m} = 17$, et la masse molaire de l'air est $M = 29,0$ g · mol⁻¹.

Déterminer les températures aux points 1 à 5 du cycle.



Exercice résolu

■ À revoir

■ Maîtrisé

Résolution

1. Par définition, $T_1 = T_m = 293 \text{ K}$.
2. La transformation $1 \rightarrow 2$ est adiabatique et réversible pour un gaz parfait : on a donc, selon la loi de Laplace, $T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1}$, c'est-à-dire $T_m V_M^{\gamma-1} = T_2 V_m^{\gamma-1}$. On en déduit que $T_2 = T_m \times \left(\frac{V_M}{V_m}\right)^{\gamma-1}$ d'où : $T_2 = T_m \times \beta^{\gamma-1} = 910 \text{ K}$.
3. La transformation $2 \rightarrow 3$ est isochore pour un gaz parfait, donc $\frac{T_2}{p_2} = \frac{T_3}{p_3}$ avec $p_3 = p_M = 60 \text{ bar}$. Pour déterminer p_2 , on utilise la loi de Laplace sur la transformation $1 \rightarrow 2$: $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$, d'où $p_2 = p_m \times \beta^\gamma = 52,8 \text{ bar}$. On en déduit que $T_3 = p_M \times \frac{T_2}{p_2} = 1034 \text{ K}$.
4. Par définition de l'énoncé, $T_4 = T_M = 2073 \text{ K}$.
5. La transformation $4 \rightarrow 5$ est adiabatique et réversible pour un gaz parfait : on a donc, selon la loi de Laplace, $T_4 V_4^{\gamma-1} = T_5 V_5^{\gamma-1}$ avec $V_5 = V_M$. Pour déterminer V_4 , on utilise le fait que la transformation $3 \rightarrow 4$ est isobare : $\frac{V_3}{T_3} = \frac{V_4}{T_4}$. Nécessairement, $V_4 = \frac{T_4}{T_3} V_3 = \frac{T_M}{T_3} V_m$. On en déduit que $T_5 = T_4 \times \left(\frac{V_4}{V_M}\right)^{\gamma-1} = T_M \times \left(\frac{T_M V_m}{T_3 V_M}\right)^{\gamma-1} = T_M \times \left(\frac{T_M}{T_3 \beta}\right)^{\gamma-1}$, d'où : $T_5 = 882 \text{ K}$.