
Thème 2 : Systèmes thermodynamiques

Cours



FIGURE 1 – « Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme » est une citation apocryphe d'Antoine Lavoisier sur la conservation des masses lors du changement d'état de la matière. Celle-ci résume le fait que, lors d'une transformation chimique, la masse totale des réactifs est égale à la masse totale des produits : la masse se conserve. On peut aujourd'hui réinterpréter cette phrase de manière plus générale : au cours d'une transformation d'un système, l'énergie totale doit être conservée.

Table des matières

1	De l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique	1
1.1	Lexique	1
1.2	Nombre de particules et quantité de matière	2
1.3	Agitation atomique et température	3
1.4	Chocs et pression	5
1.5	Énergie microscopique et macroscopique d'un système	5
1.6	Exemples de modélisations de corps purs	6
1.6.1	La phase condensée incompressible et indilatable (ou phase condensée idéale) . . .	6
1.6.2	Le gaz parfait	8
2	Transferts d'énergie d'un système thermodynamique	11
2.1	Équilibre d'un système thermodynamique	11
2.1.1	Systèmes ouverts, fermés et isolés	11
2.1.2	Paramètres de contrôle et variable d'état	12
2.2	Travail mécanique	13
2.2.1	Définition générale	13
2.2.2	Travail des forces de pression	13
2.3	Transferts thermiques	15
2.3.1	Échanges avec l'extérieur	15
2.3.2	Apport de chaleur par effet Joule	15
2.3.3	Transformation sans échanges de chaleur	16
2.4	Premier principe de la thermodynamique en système fermé	16
2.4.1	Énoncés	16
2.4.2	Comment appliquer le premier principe de la thermodynamique en système fermé ?	17
2.5	Applications	17
2.5.1	Chauffe-eau électrique	17
2.5.2	Explosion d'un ballon	19
2.5.3	Chaleur reçue lors d'un cycle de Carnot	21
2.5.4	La température du bain	22
3	Enthalpie et transformations monobares	26
3.1	Enthalpie	26
3.2	Changement de température à pression extérieure constante	28
3.2.1	Pour une phase condensée incompressible et indilatable	28
3.2.2	Pour un gaz parfait	29
3.3	Thermodynamique d'une transformation chimique	30
3.3.1	Rappels et compléments sur les transformations chimiques	30
3.3.2	Enthalpie standard de réaction	32
3.4	Thermodynamique d'un changement d'état	33
3.4.1	États classiques de la matière	33
3.4.2	Température lors d'un changement d'état	35
3.4.3	Enthalpie de changement d'état	36
4	Loi de Hess	38
4.1	Motivation	38
4.2	Température de flamme d'une combustion	39
4.2.1	Étude de la transformation chimique	40
4.2.2	Étude du réchauffement	41
4.2.3	Détermination de la température de flamme	42
4.3	Détermination de l'état final d'un mélange de phases d'un corps pur	42

5	Entropie d'un système thermodynamique	46
5.1	Entropie	46
5.1.1	Définition thermodynamique et interprétation statistique	46
5.1.2	Expression pour un gaz parfait	47
5.1.3	Expression pour un thermostat	48
5.2	Second principe de la thermodynamique	48
5.2.1	Transformations réversibles	48
5.2.2	Énoncés et commentaires	48
5.2.3	Retour sur la loi de Laplace	50

Chapitre 1 : De l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique

🔊 Objectifs :

- Distinguer les grandeurs extensives et les grandeurs intensives.
- Calculer un paramètre avec l'équation du gaz parfait.
- Associer la modification de la température à la variation d'énergie interne.
- Utiliser le fait que l'énergie interne dépend que de la température pour une phase condensée incompressible et indilatable.
- Utiliser le fait que l'énergie interne ne dépend que de la température pour un gaz parfait.

✍ **Au concours ATS** : N'apparaît pas en tant que tel, mais est utilisé explicitement pour les prochains chapitres, et donc au concours.

PROBLÉMATIQUE

Comment expliquer les phénomènes macroscopiques, visibles à notre échelle, à partir des propriétés microscopiques des atomes et molécules ?

1.1 Lexique

Les éléments chimiques

On définit un **élément chimique** par son numéro atomique Z , c'est-à-dire son nombre de protons. La plupart des propriétés physiques (température de fusion, de vaporisation, ...) d'un atome sont dues à son noyau, et plus particulièrement au nombre de protons présents.

Ainsi, on regroupe sous un même symbole toutes les entités monoatomiques possédant un nombre précis de protons. Par exemple, l'oxygène correspondra à toutes les entités monoatomiques qui possèdent 8 protons, quel que soit le nombre de neutrons ou d'électrons présents. On regroupe toutes ces entités sous le nom d'« élément chimique oxygène ». On associe alors un symbole à cet élément chimique ; ici : O.

Entité chimique et espèce chimique

Une **entité chimique** est un nom générique pouvant désigner une particule, un noyau, un atome, une molécule, etc.

On appelle **espèce chimique** une collection d'un nombre très élevé d'entités chimiques identiques. Ainsi, si le fer est une espèce chimique car un morceau de fer est constitué d'un nombre très élevé d'atomes de fer Fe. De même, l'oxyde de fer(II) est une espèce chimique car il est constitué d'un nombre très élevé de molécules d'oxyde de fer(II) Fe_2O . On utilise usuellement en physique et en chimie le nom de l'entité chimique pour désigner le nom de l'espèce chimique.

Corps simple, corps composé, corps pur et mélange

Un **corps simple** est une substance constituée d'un seul élément chimique. Par exemple, le diazote N_2 , le carbone C ou l'ozone O_3 sont des corps simples. En revanche, l'eau H_2O ou le méthane CH_4 ne sont pas des corps simples mais des **corps composés**.

Un **corps pur** est une substance constituée d'une seule espèce chimique. Par exemple, le diazote N_2 et l'eau H_2O sont des corps purs. L'inverse d'un corps pur est un **mélange** ; par exemple, de l'eau salée ou de la vinaigrette.

1.2 Nombre de particules et quantité de matière**La quantité de matière**

La **quantité de matière** n est une grandeur physique représentant, à un facteur près, le nombre d'entités présentes dans une substance. Elle s'exprime, dans le système international, en moles, de symbole mol.

Historiquement, la quantité de matière est liée au nombre d'atomes de carbone C présents dans 12 grammes de carbone $^{12}_6C$ (six protons et six neutrons). Le facteur de conversion entre le nombre d'entités N et la quantité de matière n est la constante d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; la formule est alors :

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

Masse molaire

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

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

On retient souvent cette formule sous la forme :

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

☛ *Remarque* : En physique, la masse m doit s'exprimer en kg, et la masse molaire en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Il faut donc faire attention aux données de masses molaires, qui sont souvent données en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Question 1 : Calculer la quantité d'hydrogène présente dans 1,5 kg de dihydrogène H_2 , sachant que sa masse molaire est $M(H_2) = 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. À combien de molécules cela correspond-il ?

Question 2 : Quelle est la masse de 1×10^{10} molécules de diazote N_2 ? La masse molaire du diazote est $M(N_2) = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Masse volumique

On appelle **masse volumique**, notée ^a ρ ou μ , le rapport constant entre la masse m d'un corps et son volume V :

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

Elle s'exprime, dans le Système International, en kg/m^3 .

^a. Je préfère la noter μ dans le cours, afin de ne pas confondre les lettres ρ pour la masse volumique et p pour la pression.

1.3 Agitation atomique et température

En 1827, le botaniste écossais Robert Brown a observé les mouvements spontanés de grains de pollen en suspension dans un liquide. Entre 1907 et 1909, le physicien français Jean Perrin a mené une série d'expériences pour interpréter et quantifier le « mouvement brownien » observé presque un siècle auparavant (figure 1.1), et notamment décrit par Albert Einstein en 1905 lors de son *annus mirabilis*¹.

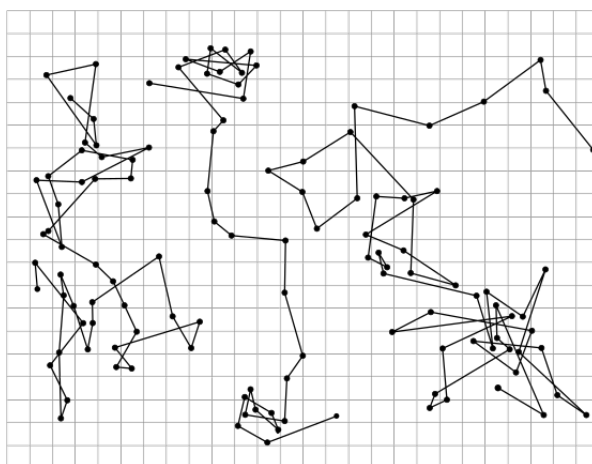


FIGURE 1.1 – Trajectoires de particules de mastic d'environ $1 \mu\text{m}$ de diamètre. Les positions successives des particules, pointées toutes les 30 secondes, sont reliées par des segments. Par J. B. Perrin, SVG drawing by MiraiWarren — SVG drawing based on File :PerrinPlot2.gif, itself from J. B. Perrin, *Mouvement brownien et réalité moléculaire*, *Ann. de Chimie et de Physique* (VIII) 18, 5-114 (1909)., Domaine public, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=42216060>

1. Locution latine pouvant se traduire par « merveilleuse année », « année de merveilles » ou encore « année des miracles ». Il s'agit de l'année la plus prolifique du scientifique, pendant laquelle il publie dans quatre articles qui contribuent de façon significative à établir les fondements de la physique moderne



Le mouvement aléatoire des grains de pollen ou des particules de mastic est due aux chocs des molécules du fluide environnant : celles-ci sont animées d'une énergie cinétique microscopique, que l'on appelle **énergie thermique** (voir lien du QR code ci-contre). La valeur moyenne de celle-ci est proportionnelle à la température T du milieu :

$$T \propto \left\langle \frac{1}{2} m v_{\text{particule}}^2 \right\rangle$$

Température absolue et kelvin

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 du Système Internationale pour les températures.

La température absolue d'un milieu est toujours positive ; elle ne peut être nulle que si les entités chimiques constituant ce milieu ne possèdent pas d'énergie cinétique ^a.

^a. Ce qui est notamment interdit par la mécanique quantique... d'où l'impossibilité d'atteindre ce « zéro absolu ».

☛ *Remarque* : On ne parle pas de « degré kelvin », mais uniquement de kelvin.

Échelle de température Celsius

La **température Celsius** est définie comme étant la température thermodynamique exprimée en kelvins moins 273,15 K, afin que zéro soit la température de solidification de l'eau. 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 :

$$T = \theta + 273,15$$

☛ *Remarque* : On approxime souvent la relation entre kelvin et degré celsius par $T = \theta + 273$.

☛ *Remarque* : Il faut toujours penser à convertir les températures en kelvin : le degré Celsius n'est plus adapté dans les calculs.

Question 3 : Que valent 15 °C en kelvin ? Que valent 300 K en degré Celsius ?

1.4 Chocs et pression

Considérons un fluide² assimilé à un corps pur. On appelle **libre parcours moyen**, que l'on note ℓ_p , la distance moyenne parcourue par les constituants du fluide entre deux chocs successifs.

- Pour un liquide, les constituants sont tous au contact les uns des autres, et $\ell_p \sim 1 \times 10^{-10}$ m ;
- Pour un gaz, les constituants sont relativement éloignés les uns des autres, et $\ell_p \sim 1 \times 10^{-7}$ m.

On en déduit que les chocs interviennent moins souvent dans un gaz que dans un liquide. De ce fait, la force exercée par le fluide sur une de ses parois dépend notamment de la densité de constituants dans ledit fluide, ainsi que leurs énergies cinétiques microscopiques.

Bien entendu, plus la surface de cette paroi augmente, plus la force exercée sera importante, car la paroi subira davantage de chocs de la part des constituants du fluide. Cette augmentation est expérimentalement proportionnelle à la surface de la paroi³.

Ainsi, la force exercée par le fluide sur une paroi dépend de plusieurs paramètres :

$$F = \underbrace{\text{fonction}(\text{densité de particules, énergie cinétique microscopique})}_{\text{vision microscopique}} \times \underbrace{\text{surface de la paroi}}_{\text{vision macroscopique}}$$

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 m²) :

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

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

☛ *Remarque* : On utilise parfois d'autres unités pour la pression, comme le bar (1 bar = 1×10^5 Pa) ou l'hectopascal (1 hPa = 100 Pa).

1.5 Énergie microscopique et macroscopique d'un système

L'énergie d'un système thermodynamique est décomposable selon deux échelles :

- L'échelle macroscopique, visible à l'œil nu. On y associe une énergie macroscopique $\mathcal{E}_{\text{macro}}$, constituée de l'énergie cinétique du centre de masse, de l'énergie potentielle due aux actions extérieures, de l'énergie magnétique ou électrostatique emmagasinée si des composants électromagnétiques sont présents...
- L'échelle microscopique, invisible à l'œil nu. On y associe une énergie microscopique $\mathcal{E}_{\text{micro}}$, constituée de la somme des énergies cinétiques infinitésimales de chacune des particules contenues dans le système et de la somme des énergies potentielles infinitésimales entre lesdites particules.

Énergie interne

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.

2. C'est-à-dire un liquide ou un gaz.

3. Ce qui ne contredit pas, à mon sens, *l'a priori* que l'on pourrait avoir.

Énergie totale d'un système

L'énergie totale d'un système est donc :

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

Question 4 : L'énergie interne augmente-t-elle ou diminue-t-elle avec la température ? Justifier.

1.6 Exemples de modélisations de corps purs

Afin d'étudier des systèmes thermodynamiques de manière quantitative, il est nécessaire de faire des approximations. Ces approximations ne sont pas un défaut : par exemple, dans les problèmes de chute libre en mécanique, on a absolument négligé l'effet de la masse de Jupiter sur le mouvement de la balle !

1.6.1 La phase condensée incompressible et indilatable (ou phase condensée idéale)

Phase condensée

On appelle **phase condensée** les parties d'un système thermodynamique présentes sous forme solide ou liquide.

Question 5 : Quel effet la pression a-t-elle sur le volume d'une phase condensée ? Même question pour la température.

Modèle de la phase condensée incompressible et indilatable

Une **phase condensée incompressible et indilatable** (ou **phase condensée idéale**) est un modèle de phase condensée. Elle possède 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 d'une phase condensée incompressible et indilatable est constante.

👉 *Remarque* : On a $\mu_{\text{eau}} \approx 1 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$.

Énergie interne d'une phase condensée idéale

L'énergie interne d'une phase condensée incompressible et indilatable est proportionnelle à sa température, dans le domaine des températures ordinaires :

$$U = C_V \times T$$

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

Grandeurs intensives et extensives

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**.

☛ *Remarque* : Certaines grandeurs peuvent n'être ni extensives, ni intensives.

Question 6 : Déterminer si les grandeurs suivantes sont extensives ou intensives : masse, température, pression, volume, vitesse, énergie.

Capacité thermique massique à volume constant

Puisque l'énergie interne est extensive et que la température ne l'est pas, il vient nécessairement que la capacité thermique à volume constant est également extensive. On pose alors 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 :

$$U = m \times c_V \times T$$

☛ *Remarque* : Physiquement, il faut interpréter la capacité thermique massique comme étant l'énergie thermique accumulée (c'est-à-dire : l'énergie qu'il faut apporter) par kilogramme lors d'une élévation de température d'un degré Celsius.

☛ *Remarque* : Il ne faut pas confondre la capacité thermique massique avec la conductivité thermique, qui correspond à la facilité qu'a un système à accueillir ou libérer de l'énergie sous forme de chaleur. Dans l'idée, la capacité thermique représente la taille du réservoir de chaleur échangeable, et la conductivité thermique représente la largeur du tuyau permettant d'accueillir ou de libérer cette chaleur.

Matériau	Capacité thermique massique ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$)
Béton	880
Diamant	502
Eau liquide	4185
Eau solide	2060
Fer	444
Huile	2000
Terre crue	900

TABLE 1.1 – Capacités thermiques de quelques solides et liquides courants.

Question 7 : Expliquer pourquoi les zones océaniques et maritimes ont un climat plus tempéré que les autres zones.

1.6.2 Le gaz parfait

Modèle du gaz parfait

Un **gaz parfait** est un modèle de gaz, dont les constituants n'ont pas de volume propre, et qui n'interagissent entre elles que par chocs élastiques (pas d'interactions à distance).

Équation d'état 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** :

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

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 $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

☛ *Remarque* : Pour des pressions trop élevées ou des températures trop faibles, le modèle du gaz parfait ne s'applique plus. On fait alors appel à d'autres équations d'état permettant de prendre en compte les interactions entre molécules, comme l'équation d'état de Van der Waals.

Question 8 : Quel est le volume occupé par 4,3 mol de gaz, à la pression atmosphérique $p_{\text{atm}} = 10^5 \text{ Pa}$ et à la température $T = 15^\circ\text{C}$?

Question 9 : Montrer que le volume molaire $V_m \triangleq \frac{V}{n}$ correspondant au volume d'une mole de gaz est indépendant de la nature de ce gaz.

Énergie interne d'un gaz parfait

L'énergie interne d'un gaz parfait est proportionnelle à sa température :

$$U = C_V \times T$$

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

Capacité thermique molaire à volume constant d'un gaz parfait

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$$

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

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

☛ *Remarque :* Pour un gaz parfait monoatomique (gaz noble du type hélium, néon, argon...), on a $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$, où R est la constante des gaz parfaits. Pour un gaz parfait diatomique (dioxygène, diazote, monoxyde de carbone...), on a $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$. On peut donc noter que la capacité thermique **molaire** est indépendante du gaz en question, tant qu'il est considéré parfait...

RÉPONSE À LA PROBLÉMATIQUE

La température macroscopique d'un corps représente l'agitation microscopique des constituants de ce corps.

La pression macroscopique au sein d'un corps dépend de la densité microscopique, de l'énergie cinétique microscopique et de l'énergie potentielle microscopique des constituants de ce corps.

L'énergie macroscopique d'un corps est la somme de son énergie cinétique macroscopique, de son énergie potentielle macroscopique et de son énergie interne, qui est la somme des énergies cinétique et potentielle microscopiques de chacun des constituants du corps.

Questions de cours

À cocher quand vous savez y répondre par vous-même...

- Définir ce qu'est une grandeur extensive ; donner deux exemples. Définir ce qu'est une grandeur intensive ; donner deux exemples.
- Que représente physiquement l'énergie interne d'un système ?
- En quoi consiste le modèle de la phase condensée idéale (ou phase condensée incompressible et indilatable) ? Donner l'expression de l'énergie interne d'une phase condensée idéale en fonction notamment de sa capacité thermique massique à volume constant c_V .
- En quoi consiste le modèle du gaz parfait ? Rappeler l'équation d'état associée, ainsi que les noms et unités SI de chacune des grandeurs.
- Donner l'expression de l'énergie interne d'un gaz parfait en fonction notamment de sa capacité thermique molaire à volume constant $C_{V,m}$.
- Donner le volume de 5 mol de gaz parfait à pression de 3 bar et à température de 27°C.

Chapitre 2 : Transferts d'énergie d'un système thermodynamique

🎯 Objectifs :

- Différencier un système ouvert d'un système fermé.
- Proposer un jeu de paramètres d'état permettant de caractériser un état d'équilibre.
- Utiliser le vocabulaire usuel : isochore, monotherme, isotherme, monobare, isobare, adiabatique.
- Distinguer la pression extérieure de la pression du système.
- Décrire qualitativement la conduction, la convection et le rayonnement. Proposer des solutions technologiques pour les diminuer ou les favoriser.
- Prévoir les signes des transferts d'énergie.
- Définir un système fermé et établir pour ce système un bilan énergétique faisant intervenir le travail et le transfert thermique.
- Expliquer en quoi le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation.

✍ **Au concours ATS** : N'apparaît pas en tant que tel, mais est utilisé explicitement pour les prochains chapitres, et donc au concours.

2.1 Équilibre d'un système thermodynamique

2.1.1 Systèmes ouverts, fermés et isolés

La thermodynamique est le domaine de la physique s'intéressant à la distribution de l'énergie et à ses échanges dans les systèmes physiques.

Tout comme en mécanique, il est important de bien définir le système thermodynamique d'étude.

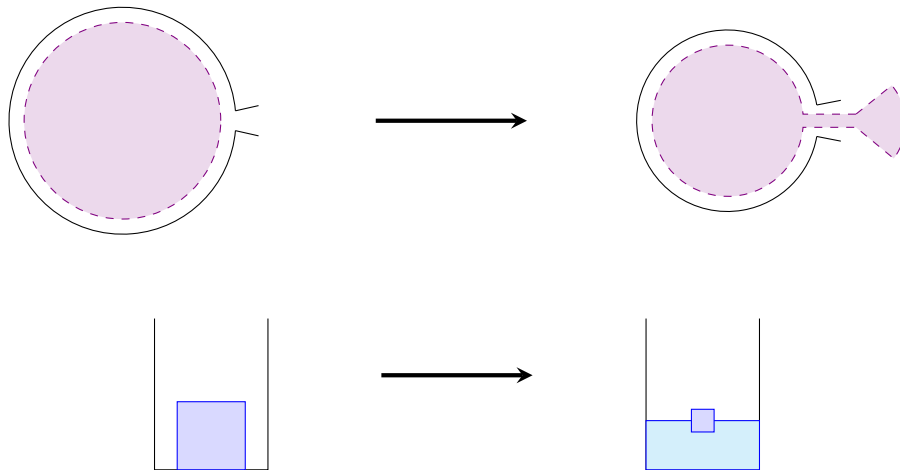


FIGURE 2.1 – Exemples de systèmes thermodynamiques. Haut : gaz s'échappant d'un ballon ; bas : fusion d'un glaçon en eau liquide.

Pour le premier exemple de la figure 2.1, le système considéré est le gaz contenu initialement dans le ballon. On pourrait cependant définir un autre système ; par exemple, le gaz uniquement contenu dans le ballon au cours du temps, qui tendra progressivement vers zéro.

Dans le deuxième exemple de la figure 2.1, on peut prendre plusieurs systèmes : le glaçon (qui n'existera progressivement plus), l'eau liquide (qui n'existait pas au départ), l'ensemble { eau liquide + glaçon } (dont la masse reste constante au cours du temps), l'ensemble { eau liquide + glaçon + verre }...

Systèmes thermodynamiques ouvert, fermé et isolé

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.

☛ *Remarque* : La « frontière » délimitant un système thermodynamique peut être réelle ou fictive.

Question 1 : Donner des exemples de systèmes ouverts, fermés ou isolés.

2.1.2 Paramètres de contrôle et variable d'état

La thermodynamique se « limite »¹ à l'étude des équilibres thermodynamiques. En d'autres termes, on connaît généralement l'état initial du système, et on cherche alors à déterminer son état final, lorsque « suffisamment de temps » s'est écoulé.

Pour décrire cet équilibre, il faut donc définir des grandeurs physiques quantitatives : énergie \mathcal{E} , pression p , température T , volume V , masse m ...

Fonction d'état

Une **fonction d'état** est une fonction thermodynamique ne dépendant que de l'état actuel du système, et pas du chemin qu'il aura fallu parcourir pour arriver jusqu'à cet état. L'énergie interne d'une phase condensée idéale est une fonction d'état car elle ne dépend que de la quantité (ou masse) du corps ainsi que de sa température. De même pour l'énergie interne d'un gaz parfait.

Ces grandeurs sont souvent séparées en deux catégories : les paramètres de contrôle et les variables d'état.

Paramètres de contrôle et variable d'état

Un **paramètre de contrôle** (ou paramètre extérieur) est une grandeur thermodynamique du système imposée par les conditions expérimentales. Il est souvent fixé au début, puis maintenu constant au cours du processus thermodynamique.

Une **variable d'état** (ou variable interne) est une grandeur thermodynamique qui se stabilise jusqu'à une valeur d'équilibre compatible avec les paramètres de contrôle.

☛ *Remarque* : Un paramètre de contrôle pour une expérience peut devenir une variable d'état pour une autre expérience, et inversement !

1. Au moins pour le premier semestre !

2.2 Travail mécanique

2.2.1 Définition générale

On admet² que l'énergie qu'un système transmet mécaniquement lors de son déplacement ℓ suite à l'action d'une force F est :

$$W = F \times \ell$$

On appelle W « travail de la force F »³.

Le plus souvent, le travail reçu par un système thermodynamique se résume au travail des forces de pression.

2.2.2 Travail des forces de pression

Considérons un piston horizontal exposant une surface S à l'atmosphère extérieure ainsi qu'au gaz au sein du cylindre. On note p_{ext} la pression extérieure, et p la pression intérieure.

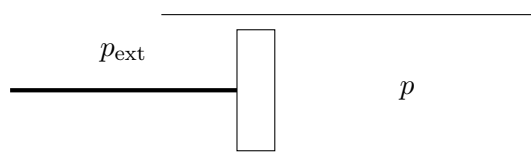


FIGURE 2.2 – Mouvement d'un piston.

Question 2 : Exprimer les forces pressantes intérieure et extérieure au piston.

Question 3 : À quelle condition sur p et p_{ext} le piston est-il immobile ? Montrer que cette condition est nécessaire et suffisante.

². Nous le démontrerons au prochain thème.

³. On note W le travail à partir de l'anglais « work ».

On exerce sur le piston une pression extérieure suffisante pour le déplacer d'une distance dx vers l'intérieur du cylindre.

Question 4 : Exprimer le travail élémentaire δW_p^{ext} des forces de pression extérieure en fonction de p_{ext} , S et dx .

Question 5 : Quel est alors le travail δW fourni de la part du gaz intérieur au piston ?

Convention de signes

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.

Travail élémentaire 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 :

- $dV > 0$ si le volume du système augmente ;
- $dV < 0$ si le volume du système diminue.

Question 6 : Dans quel cas le travail des forces de pression est-il positif ? négatif ?

2.3 Transferts thermiques

Quantité de chaleur

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

2.3.1 Échanges avec l'extérieur

Thermostat

Un **thermostat** est un système idéalisé dont la température reste constante malgré ses échanges de chaleur avec un autre système thermodynamique.

☛ *Remarque* : Un thermostat peut être naturel (atmosphère, fleuve, lac...) ou artificiel (grande salle, compartiment frigorifique...).

Lors des études thermodynamiques en ATS, le milieu extérieur sera souvent considéré comme étant un thermostat : il pourra céder ou recevoir de la chaleur sans diminuer ou augmenter sa température pour autant. Il existe trois façons de faire des transferts thermiques :

- Par conduction. Il s'agit du cas où la chaleur se transmet de proche en proche dans un milieu, chaque élément de volume échangeant de la chaleur avec les éléments voisins si leur température est différente. On peut améliorer ce type de transfert en utilisant des matériaux très conducteurs (marbre, eau, métal...), ou le limiter avec des matériaux peu conducteurs (air, vide, bois...).
- Par convection. Il s'agit du cas où la chaleur s'accompagne du déplacement macroscopique d'un fluide. Au cours de la convection, des éléments de fluide plus chauds se retrouvent dans des régions de température plus basse, où ils cèdent leur surplus énergétique avant de rejoindre, une fois refroidis, leur région d'origine. On peut améliorer ce type de transfert en maximisant les flux de matière (vent, soufflerie dans de grands espaces...), ou le limiter en empêchant tout transfert macroscopique (double vitrage, faible surface de contact avec l'atmosphère...).
- Par rayonnement. Il s'agit du cas où la chaleur est dissipée par des radiations électromagnétiques. L'émissivité (capacité d'un matériau à émettre par rayonnement thermique par élément de surface) et l'absorptivité (capacité d'un matériau à absorber un rayonnement thermique par élément de surface) sont égales ; ainsi, seules la surface de rayonnement et le choix du matériau peuvent modifier ce type de transfert. Il est cependant impossible de l'annuler, sauf à température nulle.

2.3.2 Apport de chaleur par effet Joule

Puissance thermique apportée par effet Joule

Soit un système thermodynamique en contact avec une résistance R parcourue par un courant I .

La **puissance thermique apportée par effet Joule** de la part de la résistance au système est :

$$P_J = R \times I^2$$

Question 7 : Quelle est donc la chaleur Q_J apportée par effet Joule pendant une durée Δt , en supposant le courant constant ?

2.3.3 Transformation sans échanges de chaleur

Transformation adiabatique

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

$$Q = 0$$

☛ *Remarque :* Ce type de transformation n'est bien sûr qu'idéal : de la chaleur s'échappera du système ou s'y infiltrera au moins par rayonnement thermique. Si on considère toutefois le processus comme adiabatique, les parois du système ne doivent pas laisser la chaleur passer : on dit que les parois sont *calorifugées*.

2.4 Premier principe de la thermodynamique en système fermé

2.4.1 Énoncés

Énoncé du premier principe de la thermodynamique en système fermé

Pour tout système thermodynamique fermé, il existe une fonction d'état extensive \mathcal{E} appelée énergie (totale), qui ne peut être qu'échangée avec l'extérieur sous forme de travail W^{ext} ou de chaleur Q^{ext} :

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

☛ *Remarque :* Cette loi est bien un principe indémontrable, mais totalement vérifiable expérimentalement : l'énergie ne peut ni se créer, ni disparaître ; on peut uniquement la transformer. On attend sinon avec impatience la première machine qui crée davantage d'énergie que ce qu'elle n'en consomme...

Pour un système thermodynamique fermé, on se situe généralement à vitesse constante et à énergie potentielle constante : on a donc $\mathcal{E}_c = \text{cste}$ et $\mathcal{E}_p = \text{cste}$, c'est-à-dire $\Delta\mathcal{E}_c = 0$ et $\Delta\mathcal{E}_p = 0$. Il vient alors que $\Delta\mathcal{E} = \Delta U = U_f - U_i$.

♥ Reformulation du 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^{ext} ou de chaleur Q^{ext} :

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

☛ *Remarque* : Afin d'alléger les notations, on écrit souvent W et Q au lieu de W^{ext} et Q^{ext} .

2.4.2 Comment appliquer le premier principe de la thermodynamique en système fermé ?

Il convient de suivre, dans l'ordre, ces étapes afin d'appliquer ce principe :

1. On définit un système fermé Σ d'étude (pas d'entrée ou de sortie de matière dans le système) ;
2. On exprime son énergie interne à l'état initial U_i et à l'état final U_f en fonction des données de l'énoncé ; on en déduit la différence d'énergie interne $\Delta U = U_f - U_i$;
3. On exprime W^{ext} et/ou Q^{ext} pour la transformation ;
4. On applique le premier principe à Σ pour déterminer la grandeur recherchée.

2.5 Applications

2.5.1 Chauffe-eau électrique

PROBLÉMATIQUE

Considérons un chauffe-eau électrique constitué de parois calorifugées mais ayant en son sein une résistance électrique $R = 50 \Omega$ parcouru par un courant constant $I = 5 \text{ A}$. La contenance du chauffe-eau est $V = 100 \text{ L}$.

On assimile l'eau à une phase condensée idéale de masse volumique $\mu = 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ et de capacité thermique massique à volume constant $c_V = 4,20 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$; ce sera le système d'étude lors de ce problème.

Quelle est la durée nécessaire Δt pour faire passer l'eau de $T_i = 20^\circ \text{C}$ à $T_f = 60^\circ \text{C}$?

Question 8 : Que peut-on dire du volume de l'eau au cours de sa chauffe ? Justifier.

Transformation isochore

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

Question 9 : Que vaut dV pour une transformation isochore ? En déduire la valeur du travail des forces de pression dans ce cas.

Travail isochore des forces de pression

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

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

Question 10 : Exprimer U_i et U_f , énergies internes de l'eau avant et après la chauffe, ainsi que Q , chaleur reçue par l'eau au cours de la chauffe.

Question 11 : Appliquer le premier principe de la thermodynamique, et en déduire la valeur de Δt .

2.5.2 Explosion d'un ballon

PROBLÉMATIQUE

Un ballon de baudruche possède un volume d'air initial $V_i = 3 \text{ L}$ à la température $T_i = 15^\circ\text{C}$, sous pression atmosphérique $p_{\text{atm}} = 1 \text{ bar}$. On chauffe lentement le ballon.

Quelle doit être la puissance de chauffe \mathcal{P}_C pour que ce ballon explose en une durée $\Delta t = 1 \text{ min}$, sachant que son volume maximal est $V_{\text{max}} = 5V_i$? L'air sera modélisé par un gaz parfait diatomique, de capacité thermique molaire à volume constant $C_{V,m} = \frac{5}{2}R$. On néglige toute perte thermique à travers les parois du ballon.

Question 12 : Montrer que $T_f = 5T_i$.

Question 13 : Exprimer U_i et U_f , énergies internes de l'air avant et après la chauffe, en fonction de p_{atm} et V_i .

Question 14 : Que peut-on dire de la pression extérieure? Pourquoi peut-on dire que la pression intérieure est constante?

Transformation monobare

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

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 p du système durant la transformation n'est pas forcément égale à p_{ext} .

Question 15 : On part d'un volume V_i pour finir à un volume V_f à la pression extérieure constante p_{ext} . Que vaut le travail monobare des forces de pression ?

Travail monobare des forces de pression

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 isobare

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

Une telle transformation ne peut avoir lieu que pour un **processus quasi-statique**, c'est-à-dire très lent : il faut imaginer que l'on déplace le piston d'un millimètre, que l'on attende quelques secondes, puis que l'on recommence jusqu'à la position souhaitée.

Chaque état, du début à la fin de la transformation, est donc un état d'équilibre. Il vient alors que $p = p_{\text{ext}}$ durant la totalité du processus, ce qui correspond à un cas particulier de transformation monobare.

Question 16 : Exprimer W et Q , travail reçu et chaleur reçue par l'air au cours de la chauffe.

Question 17 : Appliquer le premier principe de la thermodynamique, et en déduire la valeur de \mathcal{P}_C .

2.5.3 Chaleur reçue lors d'un cycle de Carnot

PROBLÉMATIQUE

Le cycle de Carnot est un cycle thermodynamique théorique pour un moteur ditherme : il s'agit de celui permettant le meilleur rendement.

On admet que la chaleur reçue Q_c lors de l'étape de combustion a lieu lors d'une détente^a à température constante $T_c = 800^\circ\text{C}$. initialement, la mole de gaz parfait monoatomique

($C_{V,m} = \frac{3}{2}R$) est au volume $V_i = 50\text{ cm}^3$; le volume final V_f est le double de V_i .

Que vaut Q_c ?

a. Diminution de la pression.

Transformation monotherme

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

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 pression du système durant la transformation n'est pas forcément égale à T_{ext} .

Transformation isotherme

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

Une telle transformation ne peut avoir lieu que pour un processus **quasi-statique** et entouré de **parois diathermanes**, c'est-à-dire laissant passer la chaleur librement. Il vient alors que $T = T_{\text{ext}}$ durant la totalité du processus, ce qui correspond à un cas particulier de transformation monotherme.

Question 18 : On part d'un gaz parfait, initialement au volume V_i pour finir à un volume V_f . Que vaut le travail isotherme des forces de pression ?

Travail isotherme des forces de pression d'un gaz parfait

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 :

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

Question 19 : Que vaut ΔU , variation de l'énergie interne du gaz ? Que remarque-t-on quant au lien température-chaueur ?

Question 20 : En appliquant le premier principe de la thermodynamique, déterminer Q_c . Faire l'application numérique.

2.5.4 La température du bain

PROBLÉMATIQUE

On désire prendre un bain dans une baignoire de volume $V = 100 \text{ L}$. On dispose, pour la remplir, d'un réservoir d'eau chaude à $T_C = 60^\circ\text{C}$ et d'un réservoir d'eau froide à $T_F = 18^\circ\text{C}$.

On suppose que l'eau liquide est une phase condensée idéale, et on néglige toute perte thermique ainsi que la capacité thermique de la baignoire. Quelle masse d'eau chaude doit-on verser dans la baignoire afin d'avoir une température finale $T = 32^\circ\text{C}$?

Question 21 : Que peut-on dire de la masse volumique de l'eau chaude et de l'eau froide ?

Question 22 : Quel système va-t-on étudier ici ?

Question 23 : Exprimer l'énergie interne initiale U_i en fonction de m_F (masse initiale d'eau froide), m_C (masse initiale d'eau chaude), T_F , T_C et c_V (capacité thermique massique de l'eau à volume constant). De même exprimer l'énergie interne finale U_f en fonction de m_F , m_C , T et c_V .

Question 24 : De quoi pourrait-on qualifier la transformation ? (Isotherme, isobare, etc.) ? En déduire les expressions du travail W et de la chaleur Q échangées avec l'extérieur.

Question 25 : On note $M = m_F + m_C$ la masse totale d'eau. En appliquant le premier principe, déterminer m_C .

Compléments

Sur les transformations d'un gaz parfait

Question 26 : Montrer que, pour un gaz parfait subissant une transformation isochore, on a : $\frac{p_i}{T_i} = \frac{p_f}{T_f}$ avec i et f les états initial et final.

Question 27 : Montrer que, pour un gaz parfait subissant une transformation isobare, on a : $\frac{V_i}{T_i} = \frac{V_f}{T_f}$ avec i et f les états initial et final.

Question 28 : Montrer que, pour un gaz parfait subissant une transformation isotherme, on a : $p_i \times V_i = p_f \times V_f$ avec i et f les états initial et final.

Sur la chaleur apportée lors d'un processus isochore

Question 29 : Supposons qu'un système thermodynamique (phase condensée idéale ou gaz parfait), soumis uniquement à des forces de pression, garde un volume constant. Que vaut W ? En déduire que $Q = C_V \times \Delta T$.

Chaleur apportée à un système thermodynamique lors d'un processus isochore

La chaleur apportée à un système thermodynamique (phase condensée idéale ou gaz parfait) lors d'un processus isochore est :

$$Q^{\text{iso-V}} = C_V \times \Delta T$$

Questions de cours

À cocher quand vous savez y répondre par vous-même...

- Donner l'expression du travail élémentaire des forces de pression δW_p^{ext} fourni par l'extérieur à un système thermodynamique. Comment l'interpréter physiquement (en particulier : son signe) ?
- Qu'est-ce qu'une transformation isochore ? Démontrer que l'expression du travail isochore des forces de pression est $W_p^{\text{iso-V}} = 0$.
- Qu'est-ce qu'une transformation monobare ? Démontrer que l'expression du travail monobare des forces de pression est $W_p^{\text{mono-p}} = -p_{\text{ext}}(V_f - V_i)$.
- Qu'est-ce qu'une transformation isotherme ? Démontrer que l'expression du travail isotherme des forces de pression d'un gaz parfait est $W_p^{\text{iso-T,G.P}} = -nRT \times \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$.
- Énoncer le premier principe de la thermodynamique. Que représente-t-il physiquement ?
- Exercice du chauffe-eau électrique.
- Exercice de l'explosion d'un ballon.
- Exercice du cycle de Carnot.
- Exercice de la température du bain.
- Établir l'expression de Q pour une transformation isochore d'une phase condensée idéale ou d'un gaz parfait.

Chapitre 3 : Enthalpie et transformations monobares

📌 Objectifs :

- Définir l'enthalpie d'un système.
- Exprimer le premier principe sous la forme d'un bilan d'enthalpie dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans l'état initial et l'état final.
- Effectuer un bilan de matière lors d'une transformation chimique.
- Connaître le vocabulaire des changements d'état et le diagramme (p, T) .
- Comparer les ordres de grandeurs des variations d'enthalpie des systèmes monophasés avec celles des changements d'état d'un corps pur.
- Calculer l'énergie récupérable lors d'un changement d'état d'un corps pur à pression constante.

✍ **Au concours ATS** : Aux écrits en 2022, 2018, 2016. Tombe régulièrement aux oraux.

PROBLÉMATIQUE

De nombreux phénomènes ont lieu à pression extérieure constante : des variations de température, des transformations chimiques ou bien des changements d'état.
Comment évaluer l'énergie nécessaire à une transformation monobare ?

3.1 Enthalpie

Pour une transformation isochore et uniquement soumise à des forces de pression, on a démontré que $Q = \Delta U = C_V \times \Delta T$. Cependant, un grand nombre de transformations usuelles a lieu à pression extérieure constante, et donc à volume qui varie.

Prenons l'exemple d'une transformation quasi-statique et monobare.

Question 1 : Quel lien a-t-on alors entre p et p_{ext} ? Justifier.

Question 2 : En déduire alors que $dU = -pdV + \delta W_{\neq p} + \delta Q$ lors d'une transformation infinitésimale, où $\delta W_{\neq p}$ est le travail élémentaire des actions autres que celles de pression.

Définition de l'enthalpie

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

$$H = U + pV$$

Elle correspond à une énergie d'origine microscopique, comme l'énergie interne U , à laquelle on rajoute « l'énergie des forces de pression ».

☛ *Remarque* : L'enthalpie est bien une fonction d'état, car U l'est, et p et V sont des paramètres d'état.

Il faut faire l'analogie entre mécanique et thermodynamique pour comprendre l'intérêt de l'enthalpie :

- en mécanique, l'énergie macroscopique d'un système est *a priori* uniquement son énergie cinétique \mathcal{E}_c . On rajoute alors l'énergie des interactions que ce système a avec l'extérieur (c'est l'énergie potentielle \mathcal{E}_p) pour déterminer l'énergie mécanique $\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_p$;
- en thermodynamique, l'énergie microscopique d'un système est *a priori* uniquement son énergie interne U . On rajoute alors l'énergie des interactions que ce système a avec la pression extérieure (c'est la partie « $p \times V$ ») pour déterminer l'enthalpie $H = U + pV$.

Question 3 : Exprimer dH pour une transformation quasi-statique. Que devient cette expression si l'on rajoute l'hypothèse de pression extérieure constante ?

♥ Premier principe de la thermodynamique pour l'enthalpie

Pour une transformation isobare ou une transformation monobare dont les états initial et final sont des états d'équilibre, on a :

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

avec $W_{\neq p}$ le travail autre que celui des forces de pression.

☛ *Remarque* : Pour obtenir ce résultat, on a fait l'hypothèse d'une transformation quasi-statique. Cependant, puisque l'enthalpie est une fonction d'état, elle ne dépend que des états initial et final, indépendamment de ce qui a pu se passer pendant le processus. Ainsi, le résultat reste toujours valable.

Chaleur apportée à un système thermodynamique lors d'un processus isobare

La chaleur apportée à un système thermodynamique (phase condensée idéale ou gaz parfait) lors d'un processus isobare est :

$$Q^{\text{iso-}p} = \Delta H$$

3.2 Changement de température à pression extérieure constante**3.2.1 Pour une phase condensée incompressible et indilatable****Variation d'enthalpie d'une phase condensée idéale**

La variation d'enthalpie d'une phase condensée incompressible et indilatable est proportionnelle à la variation de température, dans le domaine des températures ordinaires :

$$\Delta H = C_p \times \Delta T$$

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

Question 4 : Prenons l'exemple d'un kilogramme d'eau liquide, dont le volume vaut $V_4 = 1,000 \text{ L}$ à 4°C et $V_{54} = 0,986 \text{ L}$ à 54°C à pression atmosphérique $p \approx 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$. Calculer la variation d'énergie interne ΔU de ce système lorsqu'il passe de 4°C à 54°C , sachant que $c_V(\text{eau liquide}) = 4185 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Question 5 : Calculer également la variation $\Delta(p \times V)$. Quelle remarque peut-on faire ?

Capacité thermique d'une phase condensée idéale

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 idéale, qu'elle soit à volume constant ou à pression constante.

On note souvent $c = \frac{C}{m}$ la **capacité thermique massique** de la phase condensée idéale étudiée.

On a donc :

$$\Delta H = C \times \Delta T = m \times c \times \Delta T$$

3.2.2 Pour un gaz parfait

Variation d'enthalpie d'un gaz parfait

La variation d'enthalpie d'un gaz parfait est proportionnelle à la variation de température :

$$H = C_p \times T$$

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

Question 6 : En partant de la définition de l'enthalpie, montrer que $C_p \times \Delta T = C_V \times \Delta T + nR \times \Delta T$.

Relation de Mayer

Pour un gaz parfait, on a :

$$C_p - C_V = nR$$

Question 7 : Que vaut alors $C_{o,m} - C_{V,m}$?

Indice adiabatique

L'**indice adiabatique** (ou coefficient de Laplace) γ d'un gaz parfait est défini par le rapport des capacités thermiques à pression et à volume constant :

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

☛ **Remarque** : Pour un gaz parfait monoatomique, $\gamma = \frac{5}{3} \approx 1,67$; pour un gaz parfait diatomique, $\gamma = \frac{7}{5} = 1,4$.

Question 8 : Donner, à l'aide de la relation de Mayer et de la définition de l'indice adiabatique, une expression de C_V en fonction de n , R et γ .

Question 9 : De même, déterminer une expression de C_p en fonction de n , R et γ .

Capacités thermiques pour un gaz parfait

En utilisant la définition de γ par le quotient et la relation de Mayer, on en déduit que :

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

3.3 Thermodynamique d'une transformation chimique

3.3.1 Rappels et compléments sur les transformations chimiques

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.

Les **réactifs** sont les espèces chimiques consommées au cours de la transformation chimique, et les **produits** sont les espèces chimiques résultant de cette transformation.

Pour modéliser une transformation chimique macroscopique, on utilise une réaction microscopique décrite par une équation. Celle-ci peut s'écrire avec une flèche de transformation si au moins un des réactifs a été totalement consommé.

Par exemple, la combustion du méthane gazeux CH_4 par le dioxygène gazeux O_2 est totale, car le méthane est totalement consommé à la fin de la transformation :



☛ *Remarque :* On note que l'état aqueux est indiqué lorsqu'une espèce est dissoute dans de l'eau.

☛ *Remarque :* Les équations de réaction sont toujours équilibrées, c'est-à-dire qu'il doit toujours y avoir autant d'éléments chimiques au début et à la fin de la transformation, et que la charge totale doit être conservée.

Pour étudier l'avancement de la transformation chimique, on utilise un tableau d'avancement montrant la composition du système à l'état initial ainsi qu'à un état quelconque (parfois, l'état final).

	$\text{N}_{2(\text{g})}$	+ $3 \text{H}_{2(\text{g})}$	\rightarrow	$2 \text{NH}_{3(\text{g})}$
état initial	$n_1^0 = 5 \text{ mol}$	$n_2^0 = 8 \text{ mol}$		0
état intermédiaire				
état final				

Question 10 : Lorsqu'on consomme une molécule de diazote, combien de molécules de dihydrogène sont consommées ? Et combien de molécules d'ammoniac sont produites ?

Question 11 : Remplir alors le tableau d'avancement, en admettant que la réaction est totale (la transformation continue jusqu'à ce qu'un des réactifs soit totalement épuisé).

Avancement d'une transformation chimique

Pour une transformation chimique donnée, on appelle **avancement** ξ la quantité de matière consommée pour un réactif de nombre stoechiométrique égal à -1 ou pour un produit de nombre stoechiométrique égal à 1.
L'avancement s'exprime donc en moles.

Réactif limitant

Un réactif étant totalement consommé à la fin d'une transformation chimique est appelé **réactif limitant**.
Il peut y avoir plusieurs réactifs limitants. Si deux espèces chimiques sont des réactifs limitants, on dit qu'elles ont été introduites en **proportions stœchiométriques**.

Question 12 : Quel est le réactif limitant de la transformation chimique précédente ?

Question 13 : Quelle quantité de dihydrogène aurait dû être introduite afin que le diazote et le dihydrogène soient en proportion stœchiométriques ?

3.3.2 Enthalpie standard de réaction

Une transformation chimique a généralement lieu à pression et température extérieures constantes. En d'autres termes, une transformation chimique est monobare et monotherme : $p_i = p_f = p_{\text{ext}}$ et $T_i = T_f = T_{\text{ext}}$.

L'enthalpie, qui est une fonction d'état, ne peut dépendre que de trois variables lors d'une transformation chimique : la pression p du système, la température T du système et l'avancement ξ de la transformation. Il vient donc que $H = H(p, T, \xi)$, et donc que $\Delta H = H_f - H_i = H(p_f, T_f, \xi_f) - H(p_i, T_i, \xi_i)$.

Or la transformation monobare et monotherme : on en déduit que $\Delta H = H(p_{\text{ext}}, T_{\text{ext}}, \xi_f) - H(p_{\text{ext}}, T_{\text{ext}}, \xi_i)$. Ainsi, ΔH ne dépend que des avancements initial et final de la réaction.

Enthalpie standard de réaction

Sur une assez courte plage de valeurs d'avancement, la différence d'enthalpie suite à une transformation chimique est proportionnelle à la différence d'avancement :

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

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 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Très souvent, l'avancement initial est nul : $\xi_i = 0$ (la transformation n'a initialement pas encore commencé). On a alors :

$$\Delta H = \Delta_r H^0 \times \xi_f$$

☛ *Remarque* : Contrairement à ce que la notation Δ pourrait faire croire, il ne s'agit pas ici d'une « différence d'enthalpie ». $\Delta_r H^0$ signifie en réalité $\left. \frac{\partial H}{\partial \xi} \right|_{T, P^0}$ (lire : dérivée partielle de l'enthalpie par rapport à l'avancement, en gardant la température constante et la pression égale à $P^0 \triangleq 1 \text{ bar}$).

Question 14 : Supposons que l'on parte d'un avancement initial nul : $\xi_i = 0$. Exprimer la chaleur échangée Q en fonction de $\Delta_r H^0$ et de ξ_f .

Question 15 : Si la réaction libère de la chaleur, quel est le signe de Q ? Et donc celui de $\Delta_r H^0$? La réciproque est-elle vraie ?

Thermique d'une réaction

- 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 $\Delta_r H^0 = 0$.

3.4 Thermodynamique d'un changement d'état**3.4.1 États classiques de la matière**

Les transformations physiques sont probablement les plus courantes et les premières apprises dans les « petites classes ». Elles correspondent à ce que l'on appelle usuellement *changements d'état*, et ont lieu pour les corps purs.

Les transformations physiques (ou changements d'état)

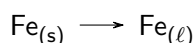
Les trois états classiques de la matière sont l'état *solide*, l'état *liquide* et l'état *gazeux*. On appelle alors **transformation physique** (ou **changement d'état**) la transition d'un état à un autre :

- **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**).

☛ *Remarque* : On associe parfois un quatrième état, qui est l'état plasma. Celui-ci correspond à un état ionisé de la matière, où tous les électrons sont désolidarisés des noyaux atomiques ou moléculaires. Ce n'est cependant pas l'aspect le plus courant, à notre échelle.

Pour préciser l'état d'un constituant chimique, on lui associe en indice et entre parenthèses une lettre : (s) pour solide, (ℓ) pour liquide et (g) pour gazeux. Par exemple, l'eau liquide se notera $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$, alors que la vapeur d'eau se notera $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$.

Ces changements d'état s'écrivent à l'aide d'une flèche de transformation. Par exemple, la fusion du fer Fe s'écrit :



La raison microscopique de ces trois états de la matière est due à l'agrégation des différents constituants chimiques en présence :

- l'état solide correspond à une grande interaction entre les constituants chimiques ;
- l'état gazeux correspond à des interactions quasi-inexistantes entre les constituants chimiques ;
- l'état liquide correspond à une interaction « moyenne » entre les constituants chimiques.

On peut avoir, pendant une transformation physique, la présence de deux états pour un même corps ; par exemple, lors de la fusion de la glace, de l'eau solide et de l'eau liquide sont en présence. On pourrait même noter que de la vapeur d'eau est également présente dans l'atmosphère, ce qui signifie que les trois états de la matière peuvent coexister.

Phases

On appelle **phase** une forme de la matière qui est uniforme en tout point par sa composition chimique et par son état physique. Sauf exception, deux solides en présence forment deux phases distinctes, alors que deux liquides ou deux gaz en présence peuvent former une ou deux phases selon leur miscibilité.

Diagramme de phases, point triple et point critique

Graphiquement, on peut représenter la présence de ces différentes phases dans un **diagramme pression-température** (voir figure 3.1 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. On observera notamment que ce point correspond aux conditions à partir desquelles la phase liquide peut effectivement exister : seules la sublimation et la condensation solide ont lieu auparavant.

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.

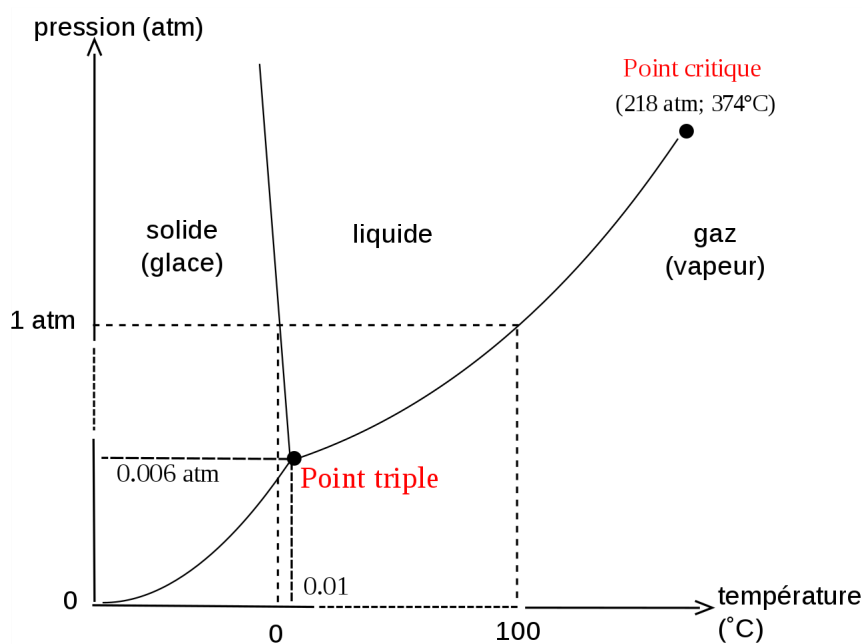


FIGURE 3.1 – Phases de l'eau selon la température et la pression du milieu extérieur.

3.4.2 Température lors d'un changement d'état

Prenons comme exemple de l'eau liquide, initialement à la température $T_1 = 20\text{ °C}$, que l'on met en contact avec un thermostat de température $T_2 = -10\text{ °C}$. La pression extérieure reste constante et égale à la pression atmosphérique.

Expérimentalement, on obtient la courbe de refroidissement de la figure 3.2.

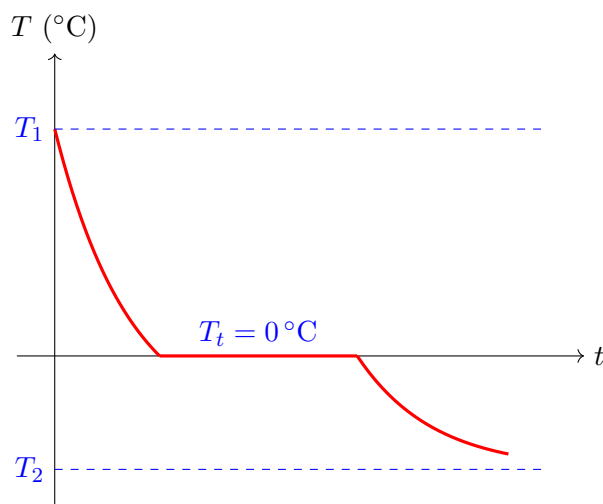


FIGURE 3.2 – Courbe de refroidissement de l'eau liquide en eau solide.

On observe ainsi que, lors de la solidification de l'eau, sa température reste constante. Ce phénomène est valable pour tous les changements d'état.

Isothermie d'une transition de phase

La transition de phase d'un corps pur à pression constante 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.

3.4.3 Enthalpie de changement d'état

Notons H l'enthalpie du corps pur étudié, Q la chaleur absorbée pendant la transition de phase et W le travail reçu. f désignera l'état final du corps pur lorsque la transition de phase est tout juste dépassée, et i l'état initial du corps pur juste avant que la transition de phase n'ait lieu.

Question 16 : Justifier le fait que : $H_f - H_i = Q$.

Question 17 : Que vaudrait la différence d'enthalpie lors de la transition inverse ?

Enthalpie massique de changement d'état

Soit un corps pur de masse m passant d'une phase 1 à une phase 2 à une température constante et une pression constante. L'**enthalpie massique de changement d'état** $\Delta_{1 \rightarrow 2} h$ de cette transition correspond à la chaleur absorbée par une unité de masse de ce corps pur au cours de la transition :

$$H_2(T_t) - H_1(T_t) = m \times \Delta_{1 \rightarrow 2} h$$

On note parfois cette quantité $\ell_{1 \rightarrow 2}$, anciennement dénommée chaleur latente.

On a notamment $\Delta_{2 \rightarrow 1} h = -\Delta_{1 \rightarrow 2} h$: l'énergie nécessaire pour la fusion est par exemple opposée à l'énergie nécessaire pour la solidification.

☛ **Remarque** : L'enthalpie de fusion de l'eau vaut $\Delta_{\text{fus}} h(\text{eau}) = 333 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$; l'enthalpie de vaporisation de l'eau vaut $\Delta_{\text{vap}} h(\text{eau}) = 2257 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Signe de l'enthalpie de changement d'état

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 mettre en place du désordre.

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 mettre en place de l'ordre.

Question 18 : Quelle quantité de chaleur doit-on fournir à un kilogramme d'eau liquide, initialement à la température $T_1 = 20^\circ\text{C}$, pour qu'il devienne solide à la température $T_2 = -10^\circ\text{C}$?

RÉPONSE À LA PROBLÉMATIQUE

Pour une transformation monobare où les seules forces sont celles de pression, on a $Q =$ d'après le premier principe enthalpique.

La variation d'enthalpie ΔH peut s'exprimer différemment :

- Pour une variation de température, on a :

$$\Delta H_\theta =$$

- Pour une transformation chimique, on a :

$$\Delta H_\chi =$$

- Pour une transformation physique, on a :

$$\Delta H_\varphi =$$

Questions de cours

À cocher quand vous savez y répondre par vous-même...

- Donner la définition de l'enthalpie, puis l'expression du premier principe enthalpique. À quelle(s) condition(s) cette version du premier principe est-elle utilisable ?
- Donner l'expression de l'enthalpie d'une phase condensée idéale en fonction notamment de sa capacité thermique massique à pression constante c_p . Pour quelle raison peut-on dire que $\Delta H \approx \Delta U$ (et donc que $c_p = c_V = c$) ?
- Rappeler la relation de Mayer pour un gaz parfait et la définition de l'indice adiabatique. En déduire les expressions de C_V et C_p pour un gaz parfait.
- Établir le tableau d'avancement de la réaction $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3$. Déterminer le réactif limitant, en supposant que l'on a initialement 4 mol de N_2 et 1 mol de H_2 .
- Rappeler la définition de l'enthalpie standard de réaction. Quelle est son unité, dans le système international ? Rappeler le lien avec la thermique d'une réaction (endothermie, exothermie, athermie).
- Rappeler les trois états classiques de la matière ainsi que les noms de chacune des transformations physiques permettant d'accéder de l'un à l'autre. Que peut-on dire de la température d'un corps pur lorsqu'il change de phase ?
- Tracer le diagramme de phase d'un corps pur. Désigner les domaines du solide, du liquide et du gaz, ainsi que le point critique et le point triple (en donnant leurs définitions).
- Rappeler la définition de l'enthalpie de changement d'état. Quelle est son unité, dans le système international ? Comment interpréter son signe ?

Chapitre 4 : Loi de Hess

Objectifs :

- Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.
- Calculer l'énergie récupérable lors d'un changement d'état d'un corps pur à pression constante.

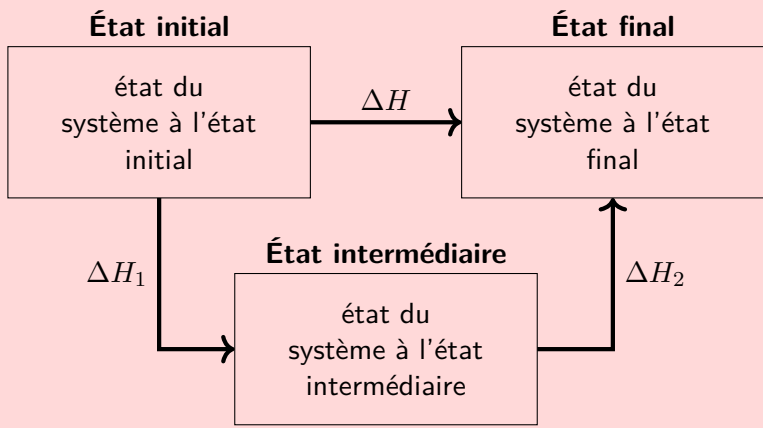
 **Au concours ATS : ???**

4.1 Motivation

De nombreux processus thermodynamiques sont complexes, car ils mettent en jeu des transformations thermiques, chimiques et physiques d'un système en même temps. La problématique est de savoir comment concilier les différents aspects vus dans le chapitre précédent afin de déterminer l'état final d'un système physico-chimique suite à une transformation thermodynamique.

Diagramme de Hess et loi de Hess

Lors d'une transformation complexe faisant intervenir plusieurs processus élémentaires simultanément, on peut décomposer le problème à l'aide d'un **diagramme de Hess** :



Le diagramme illustre la décomposition d'une transformation complexe en étapes élémentaires. Il est structuré en trois états : l'état initial, l'état intermédiaire et l'état final. L'état initial est représenté par une cellule contenant 'état du système à l'état initial'. L'état final est représenté par une cellule contenant 'état du système à l'état final'. L'état intermédiaire est représenté par une cellule contenant 'état du système à l'état intermédiaire'. Une flèche horizontale relie l'état initial à l'état final, étiquetée ΔH . Une flèche descendante relie l'état initial à l'état intermédiaire, étiquetée ΔH_1 . Une flèche ascendante relie l'état intermédiaire à l'état final, étiquetée ΔH_2 .

Chaque cellule représente l'état du système, c'est-à-dire sa composition physico-chimique ainsi que sa pression, sa température et son volume, à chaque instant. Entre deux cellules successives d'un processus élémentaire, il ne doit y avoir variation que d'un seul paramètre. Il peut donc y avoir autant de cellules que d'étapes intermédiaires...

Cette décomposition a l'avantage de pouvoir exprimer simplement les variations d'enthalpie élémentaires ΔH_i (pour un processus isobare, une transformation chimique, etc.).

La variation ΔH d'enthalpie entre l'état initial et l'état final est quant à elle déterminée à l'aide du premier principe enthalpique. H étant une fonction d'état, la **loi de Hess** dit alors que :

$$\Delta H = \sum_i \Delta H_i$$

Nous utiliserons la loi de Hess dans deux contextes :

- Tout d'abord, pour déterminer la température finale dans une enceinte adiabatique suite à une combustion des produits initialement en son sein ;
- Enfin, pour déterminer la composition et/ou la température d'un mélange eau liquide-eau solide initialement à deux températures différentes.

4.2 Température de flamme d'une combustion

PROBLÉMATIQUE

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

On donne l'enthalpie standard de la réaction de combustion du méthane : $\Delta_{\text{comb}}H^0 = -805,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Quelle est la température finale T_f du réacteur après la combustion ?

Question 1 : Quelle est la thermique de la réaction ? En déduire les deux processus élémentaires de la transformation.

On représente en figure 4.1 le diagramme de Hess de la transformation. Le but est de déterminer la température T_f du mélange réactionnel.

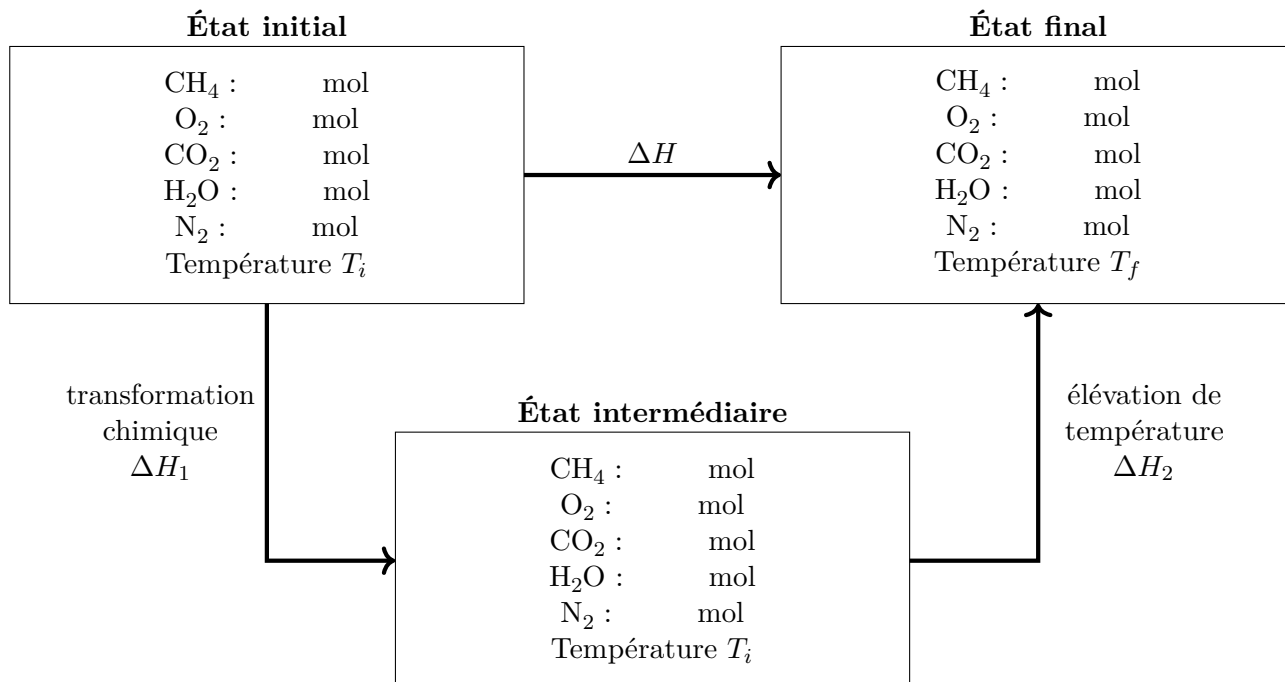


FIGURE 4.1 – Diagramme de Hess de la combustion du méthane gazeux.

Question 2 : Remplir la cellule de l'état initial.

Question 3 : Que vaut ΔH ? Justifier.

4.2.1 Étude de la transformation chimique

Question 4 : Écrire l'équation équilibrée de la réaction.

Aspect quantitatif d'une réaction de combustion

Une **réaction de combustion** désigne une transformation chimique exothermique ayant pour un de ses réactifs le dioxygène gazeux O_2 .
En particulier, une réaction de combustion est **totale** : l'avancement augmentera jusqu'à épuisement du combustible ou du dioxygène.

Question 5 : Faire un tableau d'avancement de la réaction. Quel est le réactif limitant ? En déduire la valeur de l'avancement final ξ_f .

Question 6 : Remplir la cellule de l'état intermédiaire.

Question 7 : Déterminer alors ΔH_1 ; calculer sa valeur numérique.

4.2.2 Étude du réchauffement

Question 8 : Que peut-on dire de la composition physico-chimique de la cellule de l'état final par rapport à la cellule de l'état intermédiaire ? Remplir alors la cellule de l'état final.

Question 9 : On donne les capacités thermiques molaires à pression constante 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. Exprimer la capacité thermique totale du système entre l'état intermédiaire et l'état final.

Question 10 : Déterminer alors ΔH_2 .

4.2.3 Détermination de la température de flamme

Question 11 : Par un bilan enthalpique, en déduire la température finale du système physico-chimique.

4.3 Détermination de l'état final d'un mélange de phases d'un corps pur

PROBLÉMATIQUE

Soit une masse $m_g = 500$ g de glace, initialement à la température $T_g = -5^\circ\text{C}$, et une masse $m_e = 1,0$ 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. L'objectif est de déterminer 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 : $T_{\text{fus}} = 0^\circ\text{C}$.

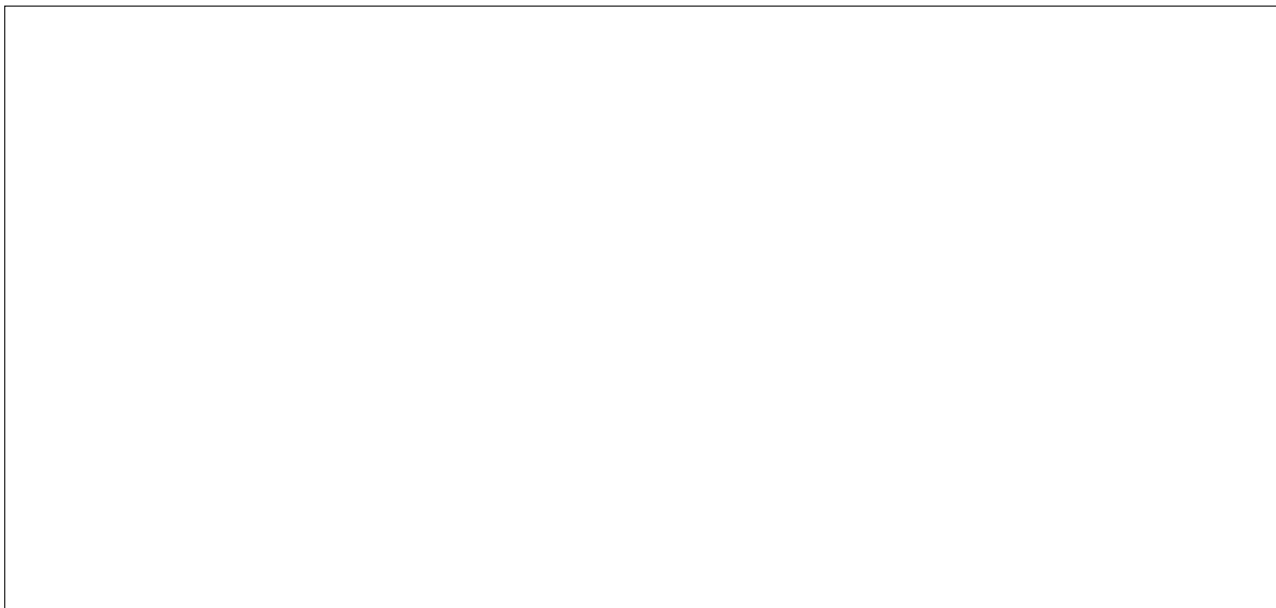
Question 12 : Si le mélange final est un équilibre liquide-solide, quelle est l'inconnue ? Si le mélange final est une phase unique (solide ou liquide), quelle est l'inconnue ?

Question 13 : Déterminer la quantité de chaleur Q_g nécessaire pour faire passer la glace de sa température initiale à sa température de fusion. De même, déterminer la quantité de chaleur Q_ℓ nécessaire pour faire passer l'eau de sa température initiale à sa température de solidification.

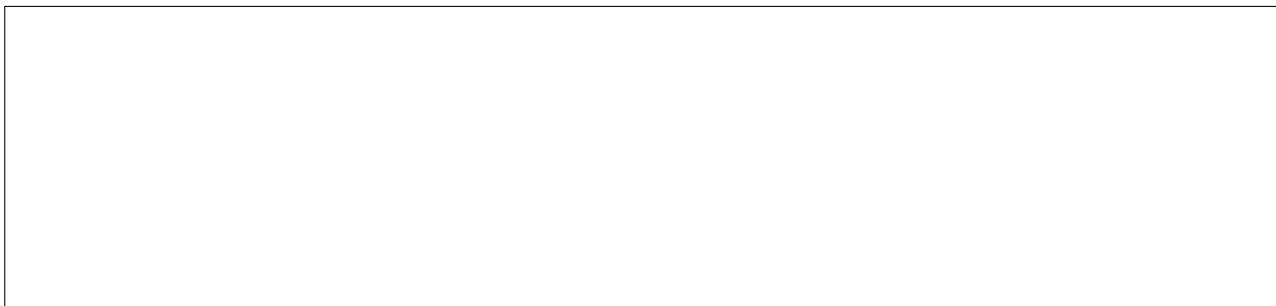
Question 14 : Expliquer alors pourquoi la composition finale sera soit un équilibre liquide-solide, soit une phase liquide.

Question 15 : Déterminer la quantité de chaleur Q_{fusion} pour faire fondre totalement la glace (à température T_{fus} constante). Quelle est la composition finale du système ?

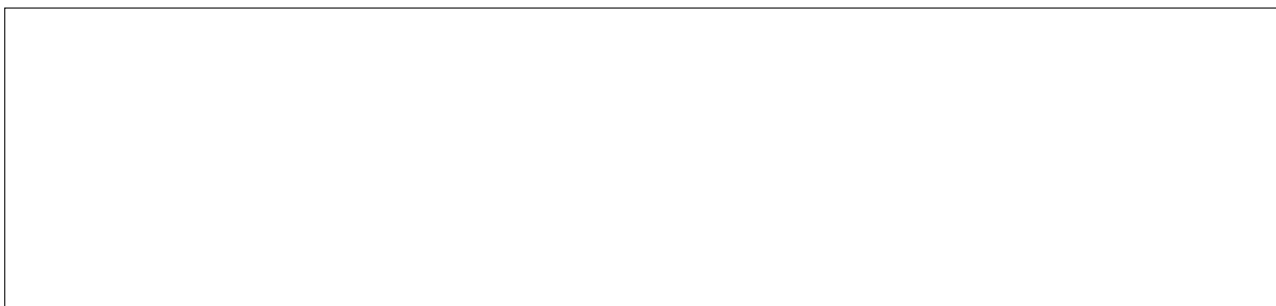
Question 16 : Établir un diagramme de Hess à quatre cellules permettant d'explicitier la transformation trois processus élémentaires. On notera m^* la masse de glace s'étant liquéfiée entre l'état initial et l'état final.



Question 17 : Déterminer les variations d'enthalpie de chacun de ces processus élémentaires, ainsi que la variation d'enthalpie totale ΔH . Donner, en justifiant, le lien entre ces variations d'enthalpie.



Question 18 : En déduire alors l'expression puis la valeur de m^* .



Titres massiques

Soit un corps pur à l'équilibre entre plusieurs phases. On note m_ℓ la masse de liquide, m_s celle de solide et m_v celle de vapeur. En particulier, la masse totale du système $m = m_\ell + m_v + m_s$ est constante.

— Le **titre massique en liquide** x_ℓ représente la proportion de liquide dans le système :

$$x_\ell \triangleq \frac{m_\ell}{m};$$

— Le **titre massique en solide** x_s représente la proportion de solide dans le système :

$$x_s \triangleq \frac{m_s}{m};$$

— Le **titre massique en vapeur** x_v représente la proportion de vapeur dans le système :

$$x_v \triangleq \frac{m_v}{m}.$$

Question 19 : Montrer que $x_\ell + x_s + x_v = 1$. Quelle est la signification physique de cette équation ?

Question 20 : Indiquer les fractions massiques $x_g^{\text{final}} = \frac{m_{\text{glace}}^{\text{final}}}{m_{\text{totale}}}$ en glace et $x_\ell^{\text{final}} = \frac{m_{\text{liquide}}^{\text{final}}}{m_{\text{totale}}}$ en liquide à l'état final.

Questions de cours

À cocher quand vous savez y répondre par vous-même...

- En quoi consiste la loi de Hess ? Tracer un diagramme de Hess associé à cette explication.
- Exercice de la température de flamme.
- Exercice de l'état final d'un mélange de phases d'un corps pur.
- Rappeler les définitions des titres massiques en liquide x_ℓ , en vapeur x_v et en solide x_s d'un corps pur. Montrer que la somme de ces trois quantités est égale à 1 ; commenter.

Chapitre 5 : Entropie d'un système thermodynamique

📌 Objectifs :

- Commenter la différence entre l'inégalité du second principe et l'égalité du premier.
- Identifier les causes d'irréversibilité.
- Définir une transformation isentropique.
- Utiliser les lois de Laplace pour évaluer des pressions ou des températures dans le cas de compressions ou de détentes de gaz parfait dans l'hypothèse adiabatique et mécaniquement réversible.

✍ **Au concours ATS** : Aux écrits en 2022, 2021, 2018, 2016. Tombe régulièrement aux oraux.

5.1 Entropie

5.1.1 Définition thermodynamique et interprétation statistique

On peut définir l'entropie S d'un système thermodynamique à partir de sa différentielle :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV$$

où U , T , p et V représentent respectivement l'énergie interne, la température, la pression et le volume dudit système.

L'entropie S est une fonction d'état extensive.

Question 1 : Quelle est l'unité de l'entropie ?

Question 2 : On donne les entropies molaires à $p = 1$ bar de l'eau sous ses trois états classiques en unité SI : solide : 41 ; liquide : 70 ; vapeur : 189. Quel lien peut-on faire entre l'entropie et l'organisation microscopique d'un système thermodynamique ?

Interprétation statistique de l'entropie

En thermodynamique classique, l'entropie d'un système est une grandeur extensive correspondant grossièrement à une mesure du désordre dans ce système.

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

5.1.2 Expression pour un gaz parfait

Étudions dans cette partie n moles de gaz parfait constituant un système fermé.

Question 3 : Exprimer $\frac{p}{T}$ en fonction de n , R et V . Exprimer également dU en fonction de n , R (constante des GP), γ (indice adiabatique) et dT .

Question 4 : Montrer alors que $S = \frac{nR}{\gamma - 1} \times \ln(TV^{\gamma-1})$.

Question 5 : En déduire que, pour une transformation d'un gaz parfait à entropie constante, on a $pV^\gamma = \text{cste}$.

Loi de Laplace

Pour une transformation **isentropique** ($S = \text{cste}$) d'un gaz parfait, on a $pV^\gamma = \text{cste}$.
On peut réécrire cette loi sous deux autres formes : $TV^{\gamma-1} = \text{cste}'$ et $T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{cste}''$.

5.1.3 Expression pour un thermostat

Question 6 : Soit un thermostat \mathbb{T} en contact avec un système thermodynamique Σ . Expliquer pourquoi pourquoi $dV_{\mathbb{T}} = 0$, et pourquoi $dU_{\mathbb{T}} = -\delta Q$, où δQ la chaleur reçue par le système Σ .

Variation d'entropie d'un thermostat

Si un thermostat \mathbb{T} de température constante T_0 est en contact avec un système thermodynamique Σ , on a :

$$\Delta S_{\mathbb{T}} = \frac{Q_{\Sigma \rightarrow \mathbb{T}}}{T_0} = -\frac{Q_{\mathbb{T} \rightarrow \Sigma}}{T_0}$$

5.2 Second principe de la thermodynamique

5.2.1 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 systèmes aux modifications inverses ;
- À l'issue de cette transformation inverse, l'extérieur est lui aussi revenu dans le même état qu'au début.

Par exemple, la (petite) déformation d'un élastique est une opération réversible. En revanche, la brisure d'un verre est une opération irréversible. De manière générale, en thermodynamique, l'irréversibilité est due à de la dissipation énergétique, par exemple à cause de frottements.

L'irréversibilité n'est pas forcément une chose que l'on cherche à éviter : beaucoup de phénomènes physiques reposent sur cette caractéristique. Par exemple, la dissipation de la chaleur des hautes températures vers les basses températures est recherchée lorsque l'on veut réchauffer un objet : cette opération est alors irréversible (la chaleur ne va pas spontanément aller « du froid vers le chaud »).

5.2.2 Énoncés et commentaires

Second principe de la thermodynamique

L'entropie d'un système thermodynamique isolé ne peut qu'augmenter (au sens large) au cours d'une transformation thermodynamique :

$$\Delta S \geq 0$$

Le cas d'égalité n'est valable que si la transformation est réversible.

☛ *Remarque* : Un système isolé n'interagit pas avec son environnement. Cela ne s'applique donc qu'à des cas bien particuliers, mais nous allons pouvoir le généraliser à des systèmes fermés en contact avec des thermostats juste après.

Sous son apparente complexité, ce principe reflète en réalité quelque chose que nous observons dans la vie de tous les jours : une transformation thermodynamique ne peut spontanément qu'augmenter le désordre de l'Univers !

Par exemple, si l'on laisse un glaçon dans une pièce à température ambiante, l'Univers est initialement assez bien ordonné : les basses températures d'un côté, les hautes températures de l'autre. Mais si on laisse suffisamment de temps s'écouler, le glaçon fondra, et l'eau liquide passera à température ambiante : on a spontanément gagné du désordre. De même, le fait que les gaz prennent la place du vide s'explique par cette volonté d'homogénéité et de désordre.

Le fait que le cas d'égalité corresponde à une transformation réversible est également logique. Lorsque l'eau est à température ambiante, son entropie est maximale : la nature ne voudra pas en faire quoi que ce soit d'autre spontanément. Ainsi, si le système évolue tout de même spontanément à entropie constante, c'est que cette évolution peut se passer dans l'autre sens « sans aucun souci » : c'est le critère de réversibilité.

De par l'inégalité de ce principe, on peut également en déduire que de nombreuses limites thermodynamiques (en termes de rendement, en particulier) en découleront.

Considérons à présent un système thermodynamique Σ en contact avec plusieurs thermostats $\mathbb{T}_1, \mathbb{T}_2$, etc. Chaque thermostat \mathbb{T}_i a une température constante T_i . On suppose que les thermostats ne sont pas en contact, et que l'ensemble $\{ \Sigma + \mathbb{T}_1 + \mathbb{T}_2 + \dots \}$ est isolé.

Puisque l'entropie est une grandeur additive, on a :

$$\Delta S(\Sigma + \mathbb{T}_1 + \mathbb{T}_2 + \dots) = \Delta S(\Sigma) + \Delta S(\mathbb{T}_1) + \Delta S(\mathbb{T}_2) + \dots$$

Question 7 : En notant Q_i la chaleur reçue par le système Σ de la part du thermostat \mathbb{T}_i , montrer que $\Delta S(\Sigma) \geq \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \dots$

Réécriture du second principe 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 . 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.

5.2.3 Retour sur la loi de Laplace

Question 8 : Montrer qu'une transformation adiabatique et réversible est nécessairement isentropique.

Loi de Laplace

Une transformation adiabatique et réversible est forcément isentropique. On a donc, pour un gaz parfait suivant une transformation **adiabatique et réversible** : $pV^\gamma = \text{cste}$.

☛ *Remarque* : Une transformation adiabatique est nécessairement rapide, afin de limiter les transferts de chaleur avec l'extérieur, mais une transformation réversible doit être lente car quasi-statique... Derrière ce paradoxe apparent réside en réalité une comparaison d'ordres de grandeur. Si l'on note Δt la durée d'un processus élémentaire, τ_Q la durée caractéristique de diffusion de la chaleur entre le système et l'extérieur, et τ_m la durée caractéristique pour que le système thermodynamique soit à l'équilibre mécanique, on doit donc avoir $\tau_m \ll \Delta t \ll \tau_Q$ pour qu'un processus adiabatique réversible puisse avoir du sens.



En plus du cours : une vidéo très intéressante de David Louapre (Science Étonnante) sur l'entropie, qui permet en plus de faire des révisions et des approfondissements sur le premier principe de la thermodynamique.

Questions de cours

À cocher quand vous savez y répondre par vous-même...

- Quelle est l'interprétation statistique de l'entropie ? Donner alors l'expression du second principe de la thermodynamique pour un système isolé, et commenter ce principe.
- Donner l'expression du second principe de la thermodynamique pour un système fermé en précisant à quoi correspond chaque terme.
- À partir du second principe de la thermodynamique appliqué à un système fermé, montrer qu'une évolution adiabatique et réversible de ce système est isentropique.
- Citer la loi de Laplace ainsi que ses conditions d'application. On donnera la première forme en p et V , et on retrouvera les deux autres formes à l'aide de la loi des gaz parfaits.