

Rappels de Thermodynamique (MPSI)

A. Description d'une transformation thermodynamique

A.1 Variable d'état

Les variables d'état sont les grandeurs macroscopiques permettant de définir l'état d'un système thermodynamique. Ce sont les grandeurs physiques que l'on peut définir et mesurer pour le système. Parmi ces grandeurs, il y a d'abord les grandeurs mécaniques, masse du système m , volume du système V , vitesse macroscopique v . La thermodynamique utilise deux variables d'états, pression p et la température T qui n'existent pas en mécanique, et sont issues de phénomènes à l'échelle microscopique.

A.2 Type de transformation

Quasi-statique	Réversible	Irréversible
Succession d'états d'équilibre infiniment proches, transformation infiniment lente.	Transformation quasi-statique qui peut être inversée ($A \rightarrow B$ puis $B \rightarrow A$).	Transformation qui ne peut être inversée. Cas des transformations brutales et réelles.

On appelle **transformation thermodynamique** l'évolution d'un système d'un état d'équilibre initial vers un état d'équilibre final sous l'effet d'une modification des contraintes extérieures qui lui sont imposées.

Isotherme	La température T du système reste constante durant la transformation.
Isochore	Le volume V du système reste constant durant la transformation.
Isobare	La pression p du système reste constante durant la transformation.
Monotherme	La température de l'extérieur T_{ext} reste constante. Si le système est en contact thermique avec l'extérieur $T_i = T_f = T_{\text{ext}}$, mais $T \neq$ constante.
Monobare	La pression de l'extérieur p_{ext} reste constante. Si le système est en contact mécanique avec l'extérieur $p_i = p_f = p_{\text{ext}}$, mais $p \neq$ constante.
Adiabatique	Le système n'échange pas de transfert thermique (chaleur) avec l'extérieur $Q = 0$.

Remarque

Il ne faut surtout pas confondre **isotherme** et **adiabatique** : pour qu'une transformation puisse être isotherme, il faut que le système puisse évacuer aisément son surplus d'énergie ; cela nécessite donc des transferts thermiques, ce qui est l'exact opposé d'une transformation adiabatique

B. Premier principe de la thermo : conservation

B.1 Énoncés du premier principe

B.1.1 Énoncé usuel pour une transformation finie

Théorème T0.1 - Premier principe

A tout système macroscopiquement au repos, on peut associer une fonction d'état extensive appelée énergie interne $U(J)$ dont la variation ΔU entre deux états d'équilibre thermodynamique du système est donnée par :

$$\Delta U = U_f - U_i = W + Q$$

avec W le travail algébrique des forces extérieures non conservatives et Q le transfert thermique algébrique échangé avec l'extérieur au cours de la transformation.

Remarque

Dans le cas d'un système thermodynamique qui n'est pas macroscopiquement au repos, son énergie mécanique $\mathcal{E}_m = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_p$ peut varier. Les transferts énergétiques Q et W sont donc susceptibles d'entraîner des variations d'énergie interne U et d'énergie mécanique $\mathcal{E}_m$:

$$\Delta \mathcal{E} = \Delta \mathcal{E}_m + \Delta U = Q + W$$

où $\mathcal{E}$ est l'énergie totale du système (macroscopique et microscopique).

B.1.2 Énoncé usuel pour une transformation infinitésimale

Pour une évolution infinitésimale entre deux états infiniment proches, la variation d'énergie interne dU s'écrit :

$$dU = \delta W + \delta Q.$$

U étant une **fonction d'état**, sa variation infinitésimale est une différentielle exacte (dU), alors que W et Q sont des **grandeurs d'échange**, leurs variations infinitésimales sont notées δW et δQ .

B.2 Travail élémentaire des forces de pression

Pour un système fermé subissant une pression extérieure uniforme p_{ext} , le travail élémentaire δW échangé entre le système et l'extérieur est donné par :

$$\delta W = -p_{\text{ext}} dV.$$

Dans le cas important d'une transformation **réversible**, $p = p_{\text{ext}}$ à tout instant (équilibre mécanique). Ainsi,

$$\delta W = -p dV.$$

B.3 Enthalpie et premier principe

L'enthalpie H est une fonction d'état homogène à une énergie, définie par :

$$H = U + pV.$$

On peut réécrire le premier principe, pour une évolution infinitésimale isobare entre deux états infiniment proches, la variation d'enthalpie dH s'écrit :

$$dH = \delta W_i + \delta Q,$$

où δW_i représente le travail des forces **autre que les forces de pression**. On l'appelle *travail indiqué* ou travail utile.

Remarques

- ① On montre que pour une transformation monobare finie entre deux états d'équilibre mécanique : $\Delta H = Q + W_i$
- ② Dans ces deux situations (isobare ou monobare), si seules des forces de pression existent : $dH = \delta Q$.

B.4 Capacités thermiques

On définit les capacités thermiques C_V et C_p , exprimées en $J \cdot K^{-1}$, telles que :

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V \quad \text{et} \quad C_p = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p$$

Elles correspondent au transfert thermique Q_V (resp. Q_p) qu'il faut opérer sur le système, à volume V constant (resp. p) pour augmenter sa température T de 1 K.

Pour les deux capacités, on peut définir la grandeur massique c_V en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ou la grandeur molaire $C_{V,m}$ en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

On définit souvent γ , le rapport des capacités thermiques, appelé coefficient adiabatique :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{c_p}{c_V} = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}}$$

C. Second principe de la thermo : évolution

Théorème T0.2 - Second principe

A tout système fermé, on peut associer une fonction d'état appelée entropie, notée S , extensive, s'exprimant en $J \cdot K^{-1}$, telle que sa variation ΔS entre deux états d'équilibre thermodynamique du système est donnée par :

$$\Delta S = S_{\text{éch}} + S_{\text{créée}},$$

où

- ▶ $S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_s}$ est l'entropie échangée. Q est le transfert thermique avec l'extérieur et T_s la température de l'échange.
- ▶ $S_{\text{créée}} \geq 0$ est l'entropie créée, déterminée grâce à l'équation $S_{\text{créée}} = \Delta S - S_{\text{éch}}$
 - $S_{\text{créée}} > 0$ si la transformation est irréversible,
 - $S_{\text{créée}} = 0$ si la transformation est réversible,

Remarques

- ① Dans le cas d'une transformation infinitésimale, $dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}}$, ce qui marque le fait que S est une fonction d'état (donc une différentielle totale) et que $S_{\text{éch}}$ et $S_{\text{créée}}$ n'en sont pas.
- ② Si une transformation est adiabatique ($\delta Q = 0$ donc $\delta S_{\text{éch}} = 0$) et réversible ($\delta S_{\text{créée}} = 0$), alors $dS = 0$: l'entropie du système est constante. On peut donc qualifier une transformation adiabatique réversible d'**isentropique**.

D. Les deux modèles à maîtriser

D.1 Un modèle pour les gaz : le gaz parfait

D.1.1 Équation d'état

$$pV = nRT \quad \text{ou} \quad pV_m = RT \quad \text{ou} \quad pv = \frac{RT}{M}$$

D.1.2 Loïs de JOULES

Quelque soit le type de transformation (!), pour un gaz parfait :

$$dU = C_V dT \quad \text{et} \quad dH = C_p dT$$

On déduit des deux lois de JOULES que $dH = \gamma dU$.

D.1.3 Relation de MAYER

Pour un gaz parfait, on montre facilement (à savoir refaire) que : $C_p - C_V = nR$.

Cette relation est primordiale pour savoir retrouver les expressions des capacités thermiques :

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

D.1.4 Cas des transformations usuelles

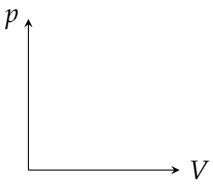
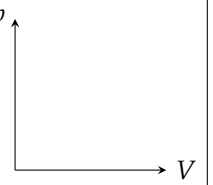
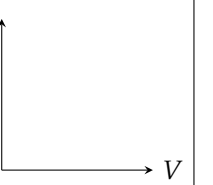
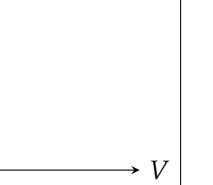
	Transformation ISOCHORE	Transformation ISOTHERME	Transformation ADIABATIQUE	Transformation ISOBARE
Constante	$\frac{p}{T} = \text{cste}$	$pV = \text{cste}$	$pV^\gamma = \text{cste}$	$\frac{V}{T} = \text{cste}$
Diagramme de WATT				
$\Delta U_{AB} = C_V \Delta T$	$C_V(T_B - T_A)$	0	$C_V(T_B - T_A)$	$C_V(T_B - T_A)$
$\Delta H_{AB} = C_p \Delta T$	$C_p(T_B - T_A)$	0	$C_p(T_B - T_A)$	$C_p(T_B - T_A)$
$W_{AB} = \int_A^B -p_{\text{ext}} dV$	0	$-nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$	$W_{AB} = \Delta U_{AB}$	$-P_0(V_B - V_A)$
Q_{AB}	$Q_{AB} = \Delta U_{AB}$	$nRT \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$	0	$Q_{AB} = \Delta H_{AB}$

TABLE 1 – Résumé des transformations thermodynamiques

D.1.5 Expressions de l'entropie à savoir utiliser

Aucune expression de l'entropie n'est à connaître : elle sera donnée par un énoncé, ou redémontrée grâce à des questions guidées.

L'équation d'état permet d'exprimer S en fonction de deux variables seulement parmi T , p et V , ce qui donne trois expressions pour S , données pour information et à savoir utiliser :

— en fonction des variables d'état (T, V) :

$$S = S_0 + n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0} + nR \ln \frac{V}{V_0} \quad \Longleftrightarrow \quad \Delta S = n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_F}{T_I} + nR \ln \frac{V_F}{V_I},$$

— en fonction des variables d'état (T, p) :

$$S = S_0 + n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{p}{p_0} \quad \Longleftrightarrow \quad \Delta S = n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{T_F}{T_I} - nR \ln \frac{p_F}{p_I},$$

— en fonction des variables d'état (p, V) :

$$S = S_0 + n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{p}{p_0} + n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{V}{V_0} \quad \Longleftrightarrow \quad \Delta S = n \frac{R}{\gamma - 1} \ln \frac{p_F}{p_I} + n \frac{\gamma R}{\gamma - 1} \ln \frac{V_F}{V_I}.$$

D.1.6 Lois de LAPLACE

Pour une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait (3 conditions à vérifier !) :

$$pV^\gamma = \text{cste}$$

On déduit de la loi des gaz parfait les deux autres lois : $TV^{\gamma-1} = \text{cste}'$ et $T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{cste}''$.

D.2 Un modèle pour les liquides et les solides : la phase condensée

On utilise précisément le modèle de la **phase condensée indilatable et incompressible**. Il s'agit d'un modèle de phase solide ou liquide sur laquelle la température (« indilatable ») et la pression (« incompressible ») n'ont pas d'influence sur le volume. Ce modèle n'est acceptable que pour des variations raisonnables de température et de pression, et pour des liquides suffisamment loin du point critique. Il faut sinon faire intervenir des coefficients thermodynamiques de compression isotherme, de dilatation isobare, ..., hors programme.

D.2.1 Équation d'état

$$V_m = \text{cste} \quad \text{ou} \quad v = \text{cste}$$

D.2.2 Énergie interne et enthalpie

L'énergie interne et l'enthalpie d'une phase condensée idéale ne dépendent que de la température, et d'aucune autre variable d'état.

Il en découle que travailler à pression constante revient à travailler à volume constant :

$$C_V = C_p = C$$

Pour toute transformation d'une phase condensée indilatable et incompressible,

$$\Delta U = \Delta H = C\Delta T = mc\Delta T \quad \text{ou} \quad dU = dH = C dT = mc dT$$

Par analogie avec le gaz parfait, ces relations sont parfois également appelées **lois de JOULE**.

D.2.3 Entropie

On peut retrouver facilement l'expression de l'entropie de la phase condensée en utilisant le fait que p et V ne varient pas et que la capacité thermique est unique :

$$S = S_0 + C \ln \frac{T}{T_0} \quad \Longleftrightarrow \quad \Delta S = C \ln \frac{T_F}{T_I}$$