

« MÉMO-THERMO »

D.Malka – MPSI 2020-2021 – Lycée Jeanne d'Albret

Cadre

Le système considéré est :

- fermé,
- constitué d'un corps pur sous une seule phase,
- soumis uniquement aux forces de pression,
- au repos (variations d'énergie cinétique et potentielle nulles).

1 Premier principe

L'énergie est une grandeur d'état qui se conserve. Si le système n'échange de l'énergie que par transfert mécanique W et et transfert thermique Q avec l'extérieur, cette loi de conservation s'écrit :

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

$$\Delta U = W + Q$$

avec U l'énergie interne du système, Q le transfert thermique, W le travail des forces non conservatives.

2 La fonction enthalpie

$$H = U + PV$$

3 Types de transformation

- quasistatique : le système est à l'équilibre thermodynamique interne à chaque instant, les variables d'état intensives sont définies et uniformes, l'équation d'état est valable à chaque instant.
- adiabatique : $Q = 0$

Quand peut-on considérer qu'une transformation est adiabatique ?

Un transformation peut être considérée adiabatique si la durée de la transformation τ_{transfo} est très petite devant la durée typique τ_Q du transfert thermique vers l'extérieur :

$$\tau_{\text{transfo}} \ll \tau_Q$$

- isochore : $V = \text{cste}$
- monotherme : $T_{\text{ext}} = \text{cste}$
- isotherme : $T = \text{cste}$


Quand peut-on considérer qu’une transformation est isotherme ?

Une transformation peut être considérée isotherme si elle est suffisamment lente pour que l’équilibre thermique puisse s’établir à chaque instant avec le milieu extérieur. Usuellement, le système doit être en contact avec un thermostat (de température donc constante) et subir une transformation quasistatique et de durée τ_{transfo} très grande devant la durée typique τ_Q du transfert thermique vers l’extérieur :

$$\tau_{\text{transfo}} \gg \tau_Q$$

— monobare : $P_{\text{ext}} = \text{cste}$

— isobare : $P = \text{cste}$

 Ne surtout pas confondre isotherme et adiabatique !


4 Travail des forces de pression

4.1 Cas usuel

Usuellement, le travail des forces pressantes reçu par le système peut se mettre sous la forme :

$$\delta W = -P_{\text{ext}} dV$$

$$W = - \int_1^2 P_{\text{ext}} dV$$

 P_{ext} n’est pas forcément la pression régnant dans le milieu extérieur au système, son expression exacte doit être déterminée dans chaque cas.

4.2 Transformation isochore

$$V = \text{cste} \Rightarrow W = 0$$

4.3 Transformation monobare

$P_{\text{ext}} = \text{cste}$, la relation générale de calcul du travail s’intègre en :

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

Si en plus 1 et 2 sont des états d’équilibre mécanique alors $P_1 = P_{\text{ext}} = P_2$ et on a :

$$W = P_1 V_1 - P_2 V_2$$

Cette expression n’est pas à apprendre mais à savoir très rapidement calculer.

4.4 Transformation quasistatique

La pression du système est homogène et toujours définie, on peut écrire à chaque instant :

$$\boxed{P_{\text{ext}} = P} \quad \boxed{\delta W = -P dV} \quad \boxed{W = - \int_1^2 P dV} \quad (1)$$

En général, la pression P est non évaluable au cours de la transformation. Cependant, on peut distinguer deux cas intéressants pour lesquels P est facilement évaluable.

4.4.1 Transformation quasistatique isotherme du gaz parfait

La température du système reste constante : $T = T_0$. L'équation d'état du gaz parfait donne : $P = \frac{nRT_0}{V}$.
En intégrant (1), on trouve :

$$W = nRT_0 \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right) = nRT_0 \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)$$

Cette expression n'est pas à apprendre mais à savoir très rapidement calculer.

4.4.2 Transformation quasistatique adiabatique du gaz parfait

Le gaz suit la loi de Laplace (voir paragraphe 6.5) : $PV^\gamma = \text{cte}$. En particulier $P_2V_2^\gamma = P_1V_1^\gamma$. Avec $P = P_1 \frac{V_1^\gamma}{V^\gamma}$, l'intégration de (1) donne :

$$W = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}$$

Cette expression n'est pas à apprendre mais à savoir très rapidement calculer.

5 Transfert thermique

5.1 Cas général

$$Q = \Delta U - W$$

5.2 Transformation adiabatique

$$Q = 0$$

5.3 Transformation isochore

$$Q = \Delta U \quad (\text{Cv indépendante de T})$$

5.4 Transformation isobare

$$Q = \Delta H \quad (\text{Cp indépendante de T})$$

5.5 Transformation monobare avec $P_1 = P_2 = P_{ext}$

$$Q = \Delta H \quad (\text{Cp indépendante de T})$$

6 Des relations à connaître pour le gaz parfait

6.1 Variation d'énergie interne

Quelle que soit la transformation subie par le gaz parfait :

$$\Delta U = C_v \Delta T \quad (\text{Cv indépendante de T})$$

6.2 Variation d’enthalpie

Quelle que soit la transformation subie par le gaz parfait :

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (C_p \text{ indépendante de } T)$$

6.3 Relation de Mayer et coefficient de compression adiabatique γ

$$C_p - C_v = nR \quad \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

6.4 Capacités thermiques

Pour le gaz parfait monoatomique :

$$C_v = \frac{3}{2}nR \quad C_p = \frac{5}{2}nR \quad \gamma = \frac{5}{3}$$

Pour le gaz parfait diatomique :

$$C_v = \frac{5}{2}nR \quad C_p = \frac{7}{2}nR \quad \gamma = \frac{7}{5}$$

Expression en fonction de γ et R :

$$C_v = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad C_p = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$$

6.5 Loi de Laplace

Pour une transformation :

- subie par le gaz parfait
- quasistatique
- adiabatique

$$PV^\gamma = \text{cste} \quad \text{ou} \quad P^{1-\gamma} T^\gamma = \text{cste} \quad \text{ou} \quad TV^{\gamma-1} = \text{cste}$$

7 Variation d’enthalpie et d’énergie d’une phase condensée idéale

$$C_v \approx C_p = C$$

Quelle que soit la transformation subie par le système :

$$\Delta U \approx \Delta H = C \Delta T \quad (C \text{ indépendante de } T)$$

8 Transition de phase

Au cours d’une transition de phase, la matière se réorganise. Certaines grandeurs d’état présentent alors une discontinuité.

Une transition de phase d’un corps pur se fait à température et pression constante. C’est donc une transformation isobare isotherme. Le transfert thermique reçu par le système au cours de la transition de phase s’écrit donc :

$$Q = \Delta H$$

où la variation d’enthalpie liée à la transition de phase se calcule par :

$$\Delta H = mh_{1 \rightarrow 2}$$

avec $h_{1 \rightarrow 2}$ est l’enthalpie massique de transition de phase associée à la transition de phase $1 \rightarrow 2$ et m la masse du système ayant subi la transition de phase.