

La matière existe principalement sous trois **états** bien connus : solide, liquide et gazeux. Ces états, appelés aussi phases, sont caractérisés par :

- Un **solide** a une forme propre et un volume propre invariable
- Un **liquide** n'a pas de forme propre (il épouse la forme du récipient) mais il a un volume propre.
- Un **gaz** n'a ni volume propre, ni forme propre

Les phases solide et liquide ont des masses volumiques du même ordre de grandeur, 1000 fois supérieure à l'ordre de grandeur de la masse volumique d'un gaz. Pour cette raison, ces deux phases sont appelées **phases condensées**. Les phases liquide et gaz peuvent s'écouler ; elles sont appelées phases **fluides**.

## I PETIT GLOSSAIRE DE THERMODYNAMIQUE

### 1) Systèmes

**Système thermodynamique** : Quantité de matière limitée dans l'espace par une frontière réelle ou imaginaire. Tout ce qui n'est pas le système constitue le **milieu extérieur**. Un système est constitué d'un très grand nombre de particules microscopiques.

**Système homogène** : Le système thermodynamique est constitué d'une seule espèce chimique dans une seule phase (solide, liquide ou gaz).

**Système composite** : Réunion de systèmes homogènes. Le système composite n'est pas homogène a priori.

**Système fermé** : Système qui n'échange pas de matière avec l'extérieur.

**ouvert** : Système qui peut échanger de la matière avec l'extérieur.

**isolé** : Système qui n'échange ni matière ni énergie avec l'extérieur.

**Thermostat** : très grand corps de température constante. *Exemples* : l'atmosphère, l'océan, un grand lac ...

*Cette notion sera approfondie dans les chapitres suivants.*

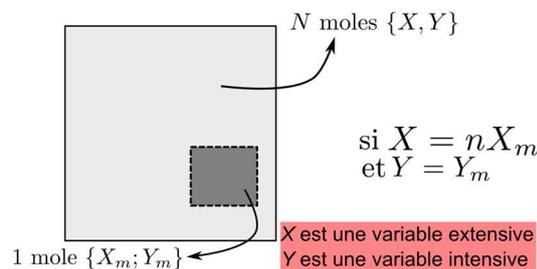
### 2) Variables

Quelques variables d'état permettent de décrire l'état macroscopique d'un système thermodynamique :  $n, P, V, T, \dots$

**Variables extensives** : Ce sont des grandeurs additives par rapport aux différentes parties du système.

**Variables intensives** : Elles ne dépendent pas du nombre et de la taille des différentes parties du système.

Pour les distinguer on peut effectuer le test suivant : Réunissons deux systèmes identiques (mêmes variables d'état). Les variables dont la valeur est conservée sont intensives, celles dont la valeur est modifiée sont extensives.



*Exemple* : Classer les grandeurs suivantes:

masse molaire  $M$ ,  
température  $T$ ,

volume  $V$ ,  
masse  $m$ ,

masse volumique  $\mu$ ,  
pression  $P$ .

Variables intensives :

Variables extensives :

*Notations concernant les grandeurs extensives :*

Grandeur extensive rapportée à un système total :  $X$

Grandeur molaire:  $X_m =$

Grandeur massique:  $x =$

D'où la relation d'extensivité :

$$X = nX_m = mx$$

*Exemple* : Volume d'un système:  $V$ ;

volume molaire d'un système:  $V_m$ ; volume massique d'un système:  $v$

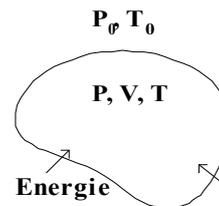
$$V =$$

### 3) Équilibre

**Équilibre thermodynamique**:

Un système est en équilibre thermodynamique lorsque toutes ses variables d'état sont *définies, uniformes, indépendantes du temps*.

*Exemple:* Soit un système caractérisé par sa pression  $P$ , son volume  $V$ , sa température  $T$ . Il peut échanger de l'énergie avec l'extérieur. On le place dans un milieu qui exerce sur le système une pression  $P_0$  constante et une température  $T_0$  constante.



L'état du système va évoluer jusqu'à ce que sa pression soit  $P_0$  et sa température  $T_0$ .

Ses variables d'état seront alors *définies* (mesurables en tout point à chaque instant), *uniformes* (même valeur en tout point à chaque instant) et *indépendantes du temps* (elles n'évoluent plus): Le système est alors en *équilibre thermodynamique*.

**Équilibre interne** Un système est en équilibre interne si toutes ses variables d'état sont *définies* et *uniformes*.

Système en équilibre thermodynamique



Système en équilibre interne

#### 4) Equation d'état

On appelle **équation d'état** une relation vérifiée par les variables d'état du système à l'équilibre.

Dans le cas d'un échantillon de matière sous une seule phase, il s'agit d'une relation liant la température  $T$ , la pression  $P$ , le volume  $V$  et la quantité de matière, qui peut s'écrire  $f(P, V, T, n) = 0$  ou encore pour un système fermé :  $f(P, V, T) = 0$

où  $f$  est une fonction qui dépend du modèle adopté.

Nous verrons divers types de fonctions d'état pour divers modèles - gaz parfait, phase condensée indilatable et incompressible ....

## II ÉTAT GAZEUX : LE MODÈLE DU GAZ PARFAIT

### 1) L'état gazeux

Avant de définir un modèle, donnons des idées simples sur l'état gazeux. Un gaz est constitué d'un **très grand nombre de molécules** en *agitation thermique*. En première approximation, elles sont indépendantes les unes des autres. Une observation plus fine prouve qu'elles sont en interaction.

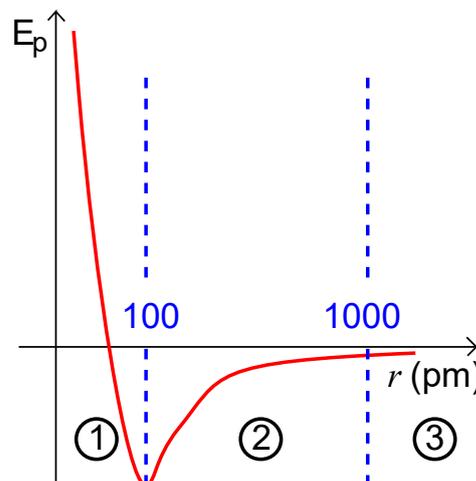
#### 1a) Forces intermoléculaires

On représente ci-contre la courbe d'énergie potentielle d'interaction de deux molécules d'un gaz.

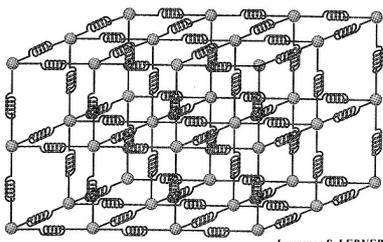
A moins de 100 pm, deux molécules d'un gaz **se repoussent** (zone ①).

A plus de 1000 pm, **elles s'ignorent** (zone ③).

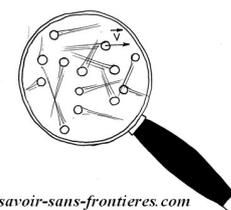
Entre 100 pm et 1000 pm, **elles s'attirent** (zone ②).



#### 1b) Agitation thermique



Dans un solide, les atomes vibrent autour de leur position moyenne.



A température ambiante, les molécules d'un gaz se déplacent de manière désordonnée à des vitesses de l'ordre du kilomètre par seconde.

Dans un liquide, les particules se déplacent à des vitesses de l'ordre de la dizaine de centimètres par seconde.

## 2) Le modèle du gaz parfait monoatomique

### 2a) Le modèle cinétique du gaz parfait

Il repose sur deux assertions :  
 • Les molécules sont assimilables à des points matériels en agitation thermique.  
 • Les molécules n'interagissent pas entre elles. Les chocs sur les parois sont élastiques.

Dans ce modèle, on néglige les interactions entre les molécules. De plus, celles-ci étant considérées ponctuelles, les chocs entre elles sont inexistantes.

Un grand nombre de gaz réels dans de larges conditions expérimentales peut être étudié à l'aide de ce modèle. Celui-ci sera d'autant plus fiable que les molécules sont petites (monoatomiques – colonne 18 de la classification périodique) et les interactions faibles (molécules apolaires non polarisables – le modèle sera plus largement utilisable avec H-H plutôt qu'avec H-Cl).

### 2b) La température cinétique $T$

Plus on chauffe un gaz, plus l'agitation des molécules augmente. La température cinétique est une grandeur qui rend compte de ce phénomène.

**La température cinétique est une mesure de l'énergie cinétique d'agitation thermique des molécules. Unité S.I. : le kelvin (K)**

Si les molécules sont toutes au repos, leur énergie cinétique  $E_{cth}$  est nulle. La température cinétique est donc nulle. De par sa définition, la température cinétique ne peut pas être négative.

D'après la définition, la température cinétique est proportionnelle à l'énergie cinétique du système. Le coefficient de proportionnalité dépend a priori :

- des dimensions du système – donc du nombre  $N$  de molécules ;
- de la nature du système – pour un gaz parfait monoatomique, on écrira la constante sous la forme  $\frac{3}{2}k$ .

La relation de définition de la température cinétique est donc :

$$E_{cth} = \frac{3}{2} N k T$$

avec  $k = 1,380\ 649 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$

où  $k$  est la constante de Boltzmann

### • Définition des unités de température

**L'unité principale de température du système international est le kelvin (K).**

Avant 2019, le kelvin était défini à partir de la température  $T_Y$  du point triple de l'eau, unique condition de pression et de température pour laquelle l'eau est en équilibre sous les trois phases : solide, liquide, vapeur. Par définition  $T_Y = 273,16 \text{ K}$  exactement. A partir de cette définition, on peut expérimentalement mesurer  $k$ .

A partir du 20 mai 2019, la définition du kelvin est modifiée comme suit.

Le degré Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ) est une *unité usuelle* de température :  $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

$0^{\circ}\text{C}$  correspond à la température de fusion de la glace au niveau de la mer.

### 2c) Grandeurs cinétiques moyennes se rapportant à une molécule

Soit un gaz parfait monoatomique constitué de  $N$  molécules identiques. Soit  $m$  la masse d'une molécule. Pour obtenir les valeurs moyennes rapportées à une molécule, il suffit de diviser par  $N$  les valeurs se rapportant au système complet.

Energie cinétique moyenne :

$$\langle \varepsilon_{cth} \rangle = \frac{E_{cth}}{N}$$

avec 
$$\langle \varepsilon_{cth} \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2}{N} = \frac{m}{2} \frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N}$$

Vitesse quadratique moyenne :

$$u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N v_i^2}{N}}$$

$$\text{d'où } \langle \varepsilon_{cth} \rangle = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} kT \quad (1.1)$$

Cette grandeur nous permet d'évaluer la vitesse des molécules d'un gaz. Calculons par exemple la vitesse d'une molécule d'hélium à température ambiante.

On retrouve bien l'ordre de grandeur -évoqué plus tôt, de la vitesse des molécules en agitation thermique.

### 2d) La pression cinétique

- Notion de pression

**C'est la force exercée par unité de surface.**

$$P = \frac{F}{\Sigma} \quad \begin{matrix} \text{Pa} & & \text{N} \\ & & \text{m}^2 \end{matrix}$$

Prenons l'exemple d'une piscine olympique de dimensions  $L \times l \times h = 50 \text{ m} \times 25 \text{ m} \times 2 \text{ m}$ .

Unités: dans le Système International 1 hPa = 100 Pa (météorologie) 1 kPa =  $10^3$  Pa ; 1 MPa =  $10^6$  Pa (industrie)  
hors du Système International 1 bar =  $10^5$  Pa exactement (chimie)

Ordres de grandeur **La pression atmosphérique moyenne vaut, par définition, 1013 hPa (101,3 kPa).**

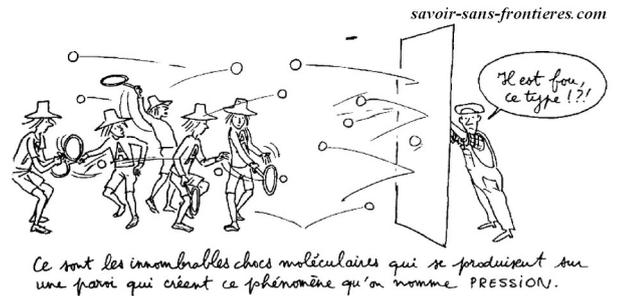
C'est 5 fois plus que la pression due à l'eau au fond de la piscine étudiée ci-dessus ! La pression au fond de la piscine est essentiellement due à l'atmosphère. Elle vaut 100 (atmosphère) + 20 (eau) = 120 kPa.

Autre exemple montrant la valeur très élevée de la pression atmosphérique :  $1013 \text{ hPa} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ . C'est environ le poids d'une masse de  $10^4 \text{ kg}$  répartie sur  $1 \text{ m}^2$ . Pour créer une surpression égale à une pression atmosphérique sur une table de  $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ , il faut étaler 10 tonnes de sable à sa surface !

La **pression cinétique** résulte du choc sur les parois des molécules en agitation thermique.

Par des considérations mécaniques, on peut montrer la relation suivante pour le modèle gaz parfait :

$$PV = \frac{1}{3} N m u^2 \tag{1.2}$$



où  $P$  représente la pression en Pa,  $V$  le volume du gaz en  $\text{m}^3$ ,  $N$  le nombre de molécules du gaz,  $m$  la masse de chaque molécule et  $u$  la vitesse quadratique moyenne, en  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

2e) Equation d'état d'un gaz parfait

Pour caractériser l'état d'un gaz parfait de  $N$  molécules, il faut connaître sa pression, son volume et sa température.

On dit que  **$P, V, T$  et  $n$  sont les variables d'état du système.**

**L'équation d'état d'un système est une relation entre ses variables d'état.**

Etablissons l'équation d'état d'un gaz parfait, en multipliant les relations (1.1) et (1.2) :



D'où, après, simplification :

$$PV = NkT \tag{1.3}$$

$\text{Pa}$      $\text{m}^3$      $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$      $\text{K}$

Remarque sur les dimensions :

D'après (1.3), le produit  $PV$  s'exprime en joules.

**$PV$  est donc homogène à une énergie.**



C'est pourquoi la loi des gaz parfaits fait plutôt apparaître la quantité de matière  $n$  (ou « le nombre de moles ») :  $N = n N_A$ .

La constante de Boltzmann se trouve alors remplacée par la **constante molaire des gaz parfaits  $R$**  (ou constante universelle des gaz parfaits) :

Application numérique :  $R = 6,02 \cdot 10^{23} \times 1,381 \cdot 10^{-23}$     On a  **$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$**

$$R = N_A \cdot k$$

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

**A savoir démontrer**

Autre forme de la loi des gaz parfaits :

$$PV = nRT \quad (1.4)$$

$\begin{matrix} & & J.K^{-1}.mol^{-1} & & \\ & & \swarrow & \searrow & \\ Pa & & m^3 & & mol & & K \end{matrix}$

Si on introduit le volume molaire

$$V_m = \frac{V}{n}$$

$\begin{matrix} m^3 \\ \swarrow \\ m^3.mol^{-1} \end{matrix}$

la loi des gaz parfaits prend la forme :

$$PV_m = RT \quad (1.5)$$

*A savoir démontrer*

**2f) Masse volumique d'un gaz parfait**

Soit un gaz parfait de masse molaire  $M$ , sous la pression  $P$  et à la température  $T$ .

Dans ces conditions, la masse volumique  $\mu$  d'un gaz parfait a pour expression :

$$\mu = \frac{MP}{RT}$$

$\begin{matrix} kg.mol^{-1} \\ \swarrow \\ Pa \\ \searrow \\ J.K^{-1}.mol^{-1} \\ K \end{matrix}$  *A savoir démontrer*

Attention aux unités !

Exemple :

Dans les Conditions Normales de Températures et de Pression (CNTP) :  $\mu_{air} = \frac{29,0 \cdot 10^{-3} \times 1,013 \cdot 10^5}{8,314 \times 273} = 1,29 \text{ kg.m}^{-3}$

**2g) Mélange idéal de gaz parfaits**

Un **mélange** de gaz parfaits est **idéal** s'il se comporte lui-même comme un gaz parfait

mélange idéal de  $N$  GP différents  
volume du récipient:  $V$   
température du mélange:  $T$

Soit  $n_k$  le nombre de moles et  $m_k$  la masse du gaz parfait numéro  $k$ .

Nombre total de moles de gaz parfait dans le mélange :  $n = \sum_{i=1}^N n_i$

Pression totale du mélange :  $P = n \frac{RT}{V}$

**Fraction molaire** du gaz  $k$  dans le mélange :  $y_k = \frac{n_k}{\sum_{i=1}^N n_i}$  et  $\sum_{i=1}^N y_i = 1$  *A savoir démontrer*

**Fraction massique** du gaz  $k$  dans le mélange :  $w_k = \frac{m_k}{\sum_{i=1}^N m_i}$  et  $\sum_{i=1}^N w_i = 1$  *A savoir démontrer*

**Pression partielle**  $P_k$  du gaz  $k$  dans le mélange

C'est la pression du gaz  $k$  supposé seul, qui occuperait le même volume  $V$  à la même température  $T$  que le mélange.

$$P_k = n_k \frac{RT}{V} = y_k P \quad \textit{A savoir démontrer}$$

**Loi de Dalton**

$$P = \sum_{i=1}^N P_i \quad \textit{A savoir démontrer}$$

Exemple : L'air est composé en fraction molaire d'environ 20 % de dioxygène et de 80 % de diazote. Considérons une mole d'air à pression atmosphérique  $P_{atm} = 1,013 \text{ bar}$ .

On a donc  $y_{O_2} = 0,2$  et  $y_{N_2} = 0,8$ . La pression partielle de dioxygène vaut :  $P_{O_2} = y_{O_2} \cdot P_{atm} = 0,2 \times 1,013 = 0,20 \text{ bar}$

et celle de diazote :  $P_{N_2} = y_{N_2} \cdot P_{atm} = 0,8 \times 1,013 = 0,81 \text{ bar}$ .

### III GAZ PARFAITS ET GAZ RÉELS

#### 1) Limite du modèle du gaz parfait monoatomique ; l'équation d'état de Van der Waals

Même si dans de larges conditions expérimentales, les gaz réels peuvent être étudiés à l'aide du modèle du gaz parfait, ils ne vérifient pas les hypothèses du gaz parfait monoatomique :

- Leurs molécules (en général polyatomiques) ne sont pas des points matériels.  
On définit le **covolume  $b$  ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )** comme étant le **volume propre d'une mole de molécules**.  
Le volume laissé libre pour le mouvement d'une mole de molécules est alors  $V_m - b$ .

- Les molécules subissent des interactions attractives.

La pression du gaz observée  $P$  est donc inférieure à la pression purement cinétique  $P_c$  d'un gaz parfait.

On définit la **pression moléculaire** par  $P_m = -\frac{a}{V_m^2}$ . C'est un terme négatif qui réduit la pression cinétique.

La pression observée devient :  $P = P_c - \frac{a}{V_m^2}$ .

L'équation des gaz parfaits  $P_c V_m = RT$  devient :

l'équation d'état de Van der Waals :

$$\left( P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (1.6)$$

C'est l'équation d'état applicable à tout gaz réel. Les coefficients  $a$  et  $b$  sont caractéristiques du gaz, et peuvent être mesurés expérimentalement.

#### 2) Du gaz réel au gaz parfait

Un gaz réel, quelle que soit l'atomicité de ses molécules, se comportera comme un gaz parfait si l'équation de Van der Waals (1.6) qui le caractérise peut se réduire à la loi des gaz parfaits (1.5). C'est le cas si :

En pratique, on constate

**Aux très faibles pressions, tout gaz réel se comporte comme un gaz parfait.** (1.7)

#### 3) Gaz parfaits polyatomiques

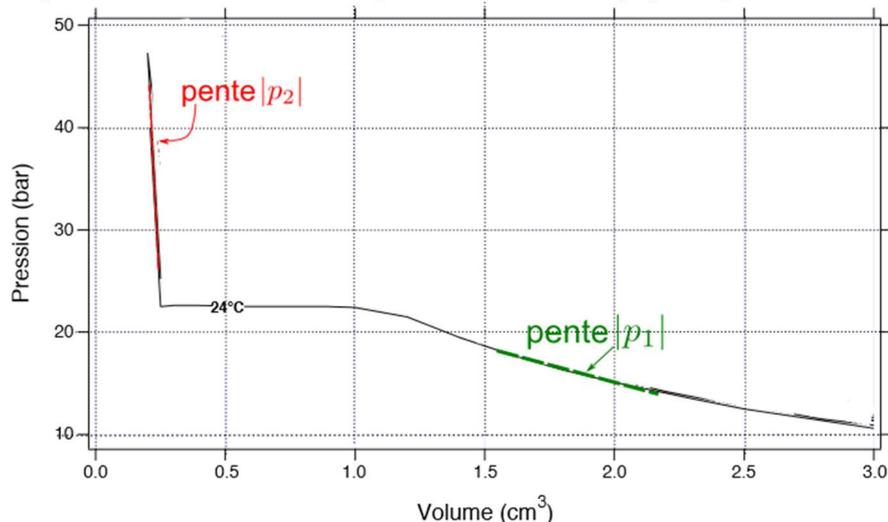
Le résultat (1.7) permet d'étendre le modèle du gaz parfait monoatomique aux gaz polyatomiques. Le comportement d'un gaz parfait polyatomique vérifie les équations d'état (1.3), (1.4), (1.5).

## IV MODÈLE DES PHASES CONDENSÉES

## Phases condensées : phases liquides et phases solides

1) Introduction expérimentale : isotherme de SF<sub>6</sub>

Observons une isotherme expérimentale du SF<sub>6</sub> dans un diagramme ( $P;V$ ), les corps purs ayant tous des comportements similaires.



Source image 1 : adaptation de [http://www.physique.ens-cachan.fr/laboratoire/experiences/fichiers/sf6\\_phytem.pdf](http://www.physique.ens-cachan.fr/laboratoire/experiences/fichiers/sf6_phytem.pdf)

À température ambiante (24 °C) et pression atmosphérique (1 bar), SF<sub>6</sub> est à l'état gazeux. Lorsque l'on diminue lentement le volume d'une quantité donnée de gaz à température constante, la pression augmente. Pour une pression élevée (plus de 20 bar), on observe un changement d'état à température constante et pression constante, le gaz se liquéfie. Lorsque l'on continue à diminuer le volume, la pression augmente toujours mais beaucoup plus. En valeur absolue, la pente de la courbe isotherme en phase liquide ( $|p_2|$ ) est beaucoup plus élevée qu'en phase gazeuse ( $|p_1|$ ).

On remarque également que l'isotherme de la phase gazeuse est proche d'une portion d'hyperbole ; SF<sub>6</sub> se comporte donc comme un gaz parfait, et ce d'autant plus que la pression est faible.

## 2) Coefficient de compressibilité isotherme

La variation du volume d'un corps en fonction de la pression à température constante se caractérise facilement grâce au coefficient de

**compressibilité isotherme** défini par :  $\chi_T = - \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T$

La variation infinitésimale de volume  $dV$  est donc reliée à la variation infinitésimale de pression  $dP$  par la relation  $\frac{dV}{V} = - \chi_T dP$  à température constante.

Ce coefficient  $\chi_T$  – toujours positif – est inversement proportionnel aux pentes des courbes isothermes dans le diagramme ( $P;V$ ). La pente de l'isotherme de la phase liquide étant très élevée par rapport à celle de la phase gazeuse, on peut dire que **les liquides sont très peu compressibles**, c'est-à-dire que leur coefficient de compressibilité isotherme  $\chi_T$  est très faible. Cette propriété est également vraie pour les solides.

## 3) Coefficient de dilatation isobare

De façon analogue, on définit le coefficient de dilatation isobare :  $\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P$  qui caractérise la variation du volume d'un corps en fonction de la température à pression constante.

La variation infinitésimale de volume  $dV$  est donc reliée à la variation infinitésimale de température  $dT$  par la relation

$\frac{dV}{V} = \alpha dT$  à pression constante.

En général, ce coefficient  $\alpha$  est **positif**.

La dilatation des matériaux est un phénomène important à prendre en compte lors de la conception de larges structures (ponts, rails de chemins de fer ...). En aéronautique, des alliages de très faibles dilatations thermiques sont utilisés.

Voici quelques exemples de valeurs de coefficients de compressibilité isotherme et de coefficients de dilatation isobare :

Corps	$\chi_T (\text{Pa}^{-1})$	$\alpha (10^{-6} \cdot \text{K}^{-1})$ à 20 °C
verre	$\approx 10^{-8}$	9-25
eau liquide (20°C)	$5 \cdot 10^{-10}$	207
hélium (20°C, 1 bar)	$10^{-5}$	3000

Les gaz se dilatent bien davantage que les liquides et les solides.

#### 4) Modèle de la phase condensée indilatable et incompressible

On constate que les deux coefficients introduits sont très faibles. Pour simplifier, on utilise souvent le modèle de la **phase condensée incompressible** : pour un liquide ou un solide idéal, le volume ne dépend pas de la pression (limite où  $\chi_T=0$ ). Pour un liquide ou un solide idéal, le volume dépend très peu de la température (limite où  $\alpha=0$ ), on parle de **phase condensée indilatable**.

En résumé :

Un système est indilatable si son volume est invariant lors d'un échauffement isobare.

Un système est incompressible si son volume est invariant lors d'une compression isotherme.

Souvent, on utilisera le modèle de la phase condensée indilatable et incompressible, le volume d'un tel système est donc constant.

L'équation d'état d'une phase condensée incompressible et indilatable s'écrit donc  $V=V_0$

C'est le modèle le plus simple possible à adopter pour une phase condensée.

## V TRANSFORMATIONS

**Transformation** : Evolution d'un système sous l'action du milieu extérieur, d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre.

**Transformation infinitésimale** : L'état d'équilibre initial et l'état d'équilibre final sont infiniment proches.

**Compression** : La pression augmente au cours de la transformation.

Contraire : **détente**.

**Dilatation** : Le volume augmente au cours de la transformation.

Contraire : **contraction**.

**Échauffement** : La température augmente au cours de la transformation.

Contraire : **refroidissement**.

Transformation **isobare** (respectivement **isotherme**, resp. **isochore**): La pression (respectivement la température, resp. le volume) *du système* est constant(e) au cours de la transformation.

Transformation **monobare**: Un système subit une transformation monobare s'il évolue *sous l'action* d'une pression constante imposée par le milieu extérieur.

Il se peut que la pression du système varie pendant la transformation, ou même, la pression n'est pas définie si la transformation est rapide. On a donc  $P_i = P_f = P_{ext}$

Transformation **monotherme**: Un système subit une transformation monotherme s'il évolue *sous l'effet* d'une température constante imposée par le milieu extérieur. On a donc  $T_i = T_f = T_{ext}$

Il se peut que la température du système varie pendant la transformation, ou même, la température n'est pas définie si la transformation est rapide.

Transformation **adiabatique** : Un système subit une transformation adiabatique si le système évolue sans pouvoir échanger d'énergie thermique (parfois nommée *chaleur*) avec le milieu extérieur (voir chapitre 3)

Il se peut que la température du système varie pendant la transformation.

Une paroi **calorifugée** ne permet pas les transferts thermiques : On dit qu'elle est **athermane** (contraire : **diathermane**).

Transformation **cyclique** : Après une transformation cyclique, le système se retrouve dans son état initial.

**Attention** : ne pas confondre **transformation isotherme et adiabatique** !

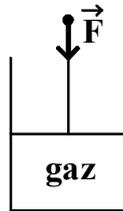
Lors d'une *transformation isotherme*, le système reçoit des transferts thermiques pour maintenir sa température constante. Lors d'une *transformation adiabatique*, les transferts thermiques sont négligeables mais la température du système varie !

**Transformation lente:** On qualifiera de *lente* une transformation au cours de laquelle l'évolution est si lente qu'à chaque instant les variables d'état du système peuvent être considérées comme *définies* et *uniformes* - le système est en *équilibre interne*. Il n'est pas toujours en équilibre avec le système extérieur.

**Transformation rapide:** la transformation est trop rapide pour qu'il s'établisse à chaque instant un état d'équilibre interne : le système est en équilibre à l'état initial, à l'état final, mais pas à chaque instant.

Exemples:

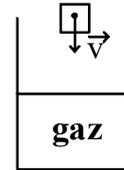
Transformation 1:



Un opérateur enfonce progressivement le piston.

Transformation \_\_\_\_\_

Transformation 2:



On lâche une masse sur le piston.

Transformation \_\_\_\_\_

**Transformation réversible :** Une fois achevée, l'ensemble système + milieu extérieur peut subir l'exacte transformation inverse et retourner ainsi dans son état initial - le film de la transformation projeté à l'envers, est plausible.

Au cours d'une transformation réversible, le système est constamment en équilibre thermodynamique. On ne constate pas de déséquilibre avec l'extérieur :

- si la paroi est mobile, on a  $P = P_{ext}$

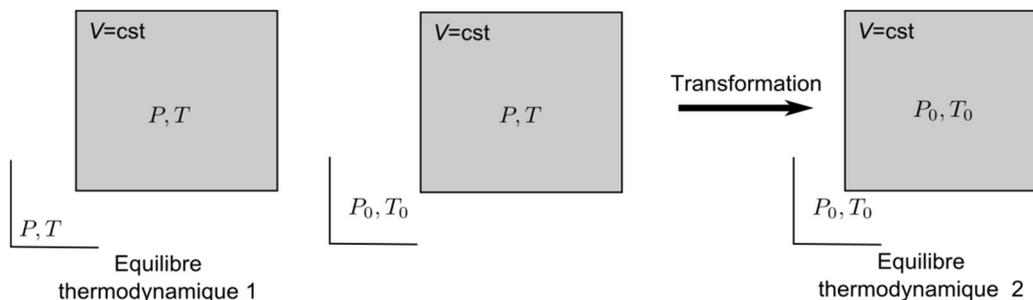
- si la paroi est perméable aux transferts thermiques, on a  $T = T_{ext}$



Une transformation réversible est nécessairement lente, une transformation brutale est nécessairement irréversible. Les réciproques ne sont pas vraies. Cette notion très importante est liée au deuxième principe de la thermodynamique (cf chapitre 4).

**Transformation irréversible :** transformation qui n'est pas réversible.

*Exemple :* Plaçons un solide dans un grand volume de température constante  $T$ , ce que nous appellerons un thermostat, par exemple, un morceau de métal dans un congélateur ( $T = -18^\circ\text{C}$ ). Le système est à l'équilibre thermodynamique 1.



Nous plaçons rapidement ce système dans un autre thermostat de température différente  $T_0$ , par exemple un four de température  $T_0 = 60^\circ\text{C}$ . La température du système est donc différente de celle du milieu extérieur. Les variables d'état du système - ici la température - vont donc évoluer au cours d'une *transformation*, afin d'atteindre un nouvel état d'équilibre thermodynamique 2, pour lequel le système aura atteint la température du four. Au cours de cette transformation, les variables d'état du système sont *définies* et *uniformes*, le système est en *équilibre interne* à chaque instant, il s'agit d'une transformation **lente**.

La transformation est-elle réversible ? Le film passé à l'envers est-il plausible ? Est-il envisageable qu'un morceau de métal à  $T_0 = 60^\circ\text{C}$  voie sa température diminuer jusqu'à  $0^\circ\text{C}$  puis que ce système soit ôté du four et mis dans un congélateur ? Non, cette description de l'évolution du système n'est pas envisageable - les transferts thermiques vont toujours spontanément du corps chaud vers le corps froid, voir chapitre 4, la transformation décrite est donc **irréversible**.

## VI APPLICATION À QUELQUES TRANSFORMATIONS PARTICULIÈRES

$n$  moles d'un gaz parfait subissent une transformation d'un état d'équilibre ① à un état d'équilibre ②.

$$\begin{array}{ccc} \textcircled{1} & \longrightarrow & \textcircled{2} \\ (P_1, V_1, T_1) & & (P_2, V_2, T_2) \end{array}$$

## V.1) Échauffement isochore

La pression augmente quand on chauffe le gaz à volume constant.

<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;">GP (<math>n</math> moles) V cst</div> 		
Réalisation pratique	Relation	Diagramme de Clapeyron $P(V)$

Remarque : l'isochore pour un gaz autre que parfait serait aussi représentée par la même droite.

## V.2) Dilatation isobare

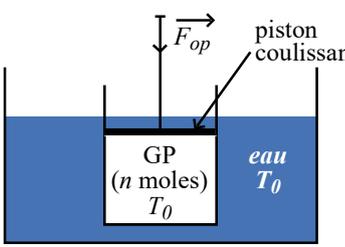
Le volume augmente quand on chauffe le gaz à pression constante. C'est le phénomène de **dilatation**.

<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 0 auto;">GP (<math>n</math> moles)</div> 	piston pesant et coulissant		
Réalisation pratique	Relation	Diagramme de Clapeyron $P(V)$	

Remarque : l'isobare pour un gaz autre que parfait serait aussi représentée par la même droite.

## V.3) Compression isotherme

Le cylindre est immergé dans un grand réservoir d'eau à la température  $T_0$ . Un opérateur enfonce le piston : La pression augmente et le volume diminue. Si le déplacement du piston est très lent, la température restera constante et égale à  $T_0$ .

		
Réalisation pratique	Relation	Diagramme de Clapeyron $P(V)$

Pendant la transformation :  $P = \frac{nRT_0}{V}$ .

La courbe représentant la transformation isotherme d'un **gaz parfait** est un arc d'hyperbole dans le diagramme de Clapeyron (**uniquement valable pour un gaz parfait !**)