

MPSI – Physique/Chimie

Programme de colle semaine 26

Equilibres de précipitation/dissolution :

Même chose que la semaine dernière.

Introduction à la thermodynamique : description des systèmes macroscopiques :

- Etre capable de définir ce qu'est la thermodynamique.
- Définitions : système fermé / ouvert / isolé. Variable extensive / intensive.
- Pression : définition, principe du manomètre de Torricelli.
- Température : définition, formule $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}k_B T$ (valable pour un gaz parfait) qui montre que la température est proportionnelle à l'énergie cinétique moyenne de translation des molécules.
- Equilibre thermodynamique. Savoir exploiter l'équilibre mécanique pour déterminer la pression à l'intérieur d'un récipient fermé par un piston mobile.
- Equation d'état :
 - Cas du gaz parfait (constitué de molécules ponctuelles et sans interactions) : $PV = nRT$. Savoir tracer l'allure des isothermes du gaz parfait en coordonnées de Clapeyron ou d'Amagat.
 - Cas d'une phase condensée incompressible et indilatable : $V = \text{cte}$
- Energie interne : $U = E_{c,micro} + E_{p,micro}$ et capacité thermique à volume constant C_V telle que, si on chauffe un système en maintenant son volume constant, on ait : $\Delta U = C_V \Delta T$.
 - Cas du gaz parfait : U ne dépend que de T (et pas de V) : c'est la « première loi de Joule ».
- Pour un gaz parfait monoatomique, on a $U = \frac{3}{2}nRT$ (donc $C_V = \frac{3}{2}nR$) tandis que pour un gaz parfait diatomique on a $U = \frac{5}{2}nRT$ (donc $C_V = \frac{5}{2}nR$).
 - Pour une phase condensée idéale, comme on a $V = \text{cte}$ tout le temps, on parle de « capacité thermique » C tout court (pas la peine de préciser « à volume constant »), et on a donc $\Delta U = C \Delta T$.
- Vocabulaire des changements d'états (fusion, sublimation...). Diagramme (P,T) d'un corps pur : savoir tracer son allure et situer les zones du solide, du liquide et du gaz. Point triple, point critique. Cas particulier de l'eau.
- Equilibre liquide-vapeur : savoir tracer un réseau d'isothermes en coordonnées de Clapeyron, et faire apparaître la « courbe de saturation ». Théorème des moments pour déterminer les pourcentages de liquide et de vapeur en un point du palier de changement d'état.

Le premier principe de la thermodynamique :

- Energie totale $E = U + E_m$
- Premier principe : « l'énergie totale E est conservative : elle ne peut être ni créée, ni détruite, mais seulement échangée entre les systèmes. Il y a deux modes d'échanges : le travail (macroscopique) W et la chaleur ou « transfert thermique » (microscopique) Q . Pour un système fermé, on peut écrire : $\Delta E = Q + W$ ».
- Transformations modèles : transformations isochores, isobares, monobares, isothermes, monothermes (la notion de « thermostat » a été vue), adiabatiques, quasi-statiques et réversibles.
- Travail des forces de pression : savoir que le travail élémentaire reçu par le système de la part des forces de pression extérieure vaut : $\delta W = -P_{ext} dV$. Pour avoir le travail total, il suffit d'intégrer cette expression de l'état initial à l'état final. Savoir que, si la transformation est réversible, $P_{ext} = P$ (système toujours à l'équilibre avec l'extérieur) et donc on peut écrire que $\delta W = -PdV$.

Interprétation graphique du travail sur un diagramme de Clapeyron (cas général et cas particulier d'une transformation cyclique).

Savoir que $\Delta U = Q$ pour une évolution isochore (c'est évident avec le premier principe et la formule du travail des forces de pression).

- Enthalpie $H = U + PV$. Savoir démontrer que, pour une évolution monobare où l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre, on a $\Delta H = Q$ (c'est valable aussi pour une transformation isobare).

Capacité thermique à pression constante C_p telle que $\Delta H = C_p \Delta T$ si $P = \text{cte}$. Cas du gaz parfait : H ne dépend que de T (deuxième loi de Joule) et $C_p = C_v + nR$ (relation de Mayer). Savoir en déduire les

expressions de C_p et de C_v en fonction de n , R et $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$.

- Loi de Laplace : $PV^\gamma = \text{cte}$ pour une transformation adiabatique et réversible d'un gaz parfait (cette loi sera revue dans le cours sur le second principe) : savoir la démontrer (même si, « officiellement », la démonstration est hors programme en première année car elle nécessite d'appliquer le premier principe sous forme infinitésimale).

- Enthalpies massiques de changements d'états (aussi appelées « chaleurs latentes de changement d'état »). Savoir les utiliser pour déterminer la température d'un système après un changement d'état. Savoir expliquer qualitativement pourquoi transpirer nous refroidit.

Deuxième principe de la thermodynamique : (cours seulement) :

- Limites du premier principe : savoir expliquer qualitativement pourquoi il « ne suffit pas ».

- Réversibilité et irréversibilité : définir une transformation réversible (« critère du film à l'envers » ou bien « telle que l'on puisse revenir en arrière en changeant infinitésimalement les contraintes extérieures et en passant exactement par les mêmes états intermédiaires »). Citer des exemples de transformations réversibles et irréversibles. Principales causes d'irréversibilité : phénomènes dissipatifs et processus d'homogénéisation (de la température, la pression, les concentrations).

- Enoncé « moderne » du second principe : « Il existe une fonction d'état extensive, appelée entropie S , telle que, pour toute transformation d'un système fermé... ».

- Cas d'un système isolé : S ne peut qu'augmenter au cours du temps. Expliquer pourquoi l'entropie d'un système non isolé peut diminuer.

- Adiabatique + réversible -> isentropique.

- Enoncés historiques du second principe :

- Clausius : « Spontanément, le transfert thermique a toujours lieu du corps chaud vers le corps froid ».

- Kelvin : « Il est impossible d'obtenir du travail mécanique en refroidissant un corps à une température plus basse que celle du milieu extérieur » (autrement dit, pour construire une machine thermique motrice, on a besoin au minimum de deux corps de températures différentes).