

Dictionnaire de thermodynamique

A

Adiabatique : se dit d'une transformation au cours de laquelle le système n'échange pas d'énergie par transfert thermique. « Opposé » à isotherme : on ne peut rien dire a priori à propos de la température finale d'une transformation adiabatique. Ne pas confondre avec calorifugé, qui caractérise un système mais pas une transformation.

Additive : se dit d'une grandeur d'état X telle que lorsqu'on réunit deux systèmes 1 et 2 éventuellement différents alors $X = X_1 + X_2$. Ne pas confondre avec extensive, qui concerne un seul système : une grandeur d'état additive est extensive, mais la réciproque n'est pas forcément vraie.

Athermane, athermale : se dit d'une paroi qui empêche tout transfert thermique. Synonyme de calorifugé. Contraire de diathermane ou diatherme.

C

Calorifugé : se dit d'une paroi qui empêche tout transfert thermique, et par extension d'un système qui n'échange pas d'énergie par transfert thermique. Synonyme d'athermane. Contraire de diathermane ou diatherme. Ne pas confondre avec adiabatique, qui caractérise une transformation mais pas un système.

Calorigène : synonyme de caloporteur.

Caloporteur : se dit du fluide circulant dans une pompe à chaleur ou un moteur. Synonyme de calorigène, « opposé » à frigorigène même si rien d'autre que la finalité de la machine ne distingue les deux types de fluide.

Calorimètre : récipient thermiquement isolé fermé par un couvercle posé qui permet la mesure de grandeurs thermodynamiques. Dans un calorimètre, les transformations sont monobares et usuellement approximées comme adiabatiques. Un calorimètre est caractérisé par sa capacité thermique, donnée sous la forme de la valeur en eau ou masse équivalente en eau.

Capacité thermique : ne pas confondre les capacités thermiques isochore et isobare : $C_V \approx C_P$ pour une phase condensée, mais c'est faux pour un gaz parfait où $C_P - C_V = nR$. Grandeur extensive. S'exprime en $J \cdot K^{-1}$.

► **isobare** C_P : quantifie la dépendance de l'enthalpie d'un système fermé vis-à-vis de la température à pression fixée,

$$C_P = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_{n,P}.$$

► **isochore** C_V : quantifie la dépendance de l'énergie interne d'un système fermé vis-à-vis de la température à volume fixé,

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{n,V}.$$

Carnot : ► **cycle de Carnot** : cycle idéalisé d'une machine thermique au cours duquel chaque étape est réversible.

► **efficacité** ou **rendement de Carnot** : efficacité ou rendement d'une machine thermodynamique suivant un cycle totalement réversible. Il s'agit d'une borne supérieure pour l'efficacité ou le rendement d'une machine réelle.

► **machine de Carnot** : machine thermodynamique suivant un cycle de Carnot.

Chaleur : un mot source de confusion en thermodynamique, car d'une part son sens dans le vocabulaire courant ($\simeq$ température) ne correspond pas à son sens en physique, et d'autre part on lui ajoute souvent un adjectif qui modifie considérablement son sens. Ne pas confondre avec température!!!

▷ **chaleur échangée** : synonyme de transfert thermique.

▷ **chaleur latente de changement d'état** : synonyme d'enthalpie de changement d'état.

Clausius (inégalité de) : dans le contexte des machines thermiques, reformulation du second principe sous forme d'une inégalité impliquant les transferts thermiques échangés avec les sources et leur température.

Coefficient conducto-convectif : coefficient h intervenant dans la loi de Newton, voir à loi de Newton.

Coefficient de Laplace : rapport $\gamma = C_P/C_V$ des capacités thermiques d'un gaz. Il vaut 7/5 pour un gaz parfait diatomique, en particulier l'air. Synonyme d'indice adiabatique et d'exposant adiabatique.

Compressible : se dit d'un système capable dont le volume varie sous l'effet des changements de pression à température fixée. Un gaz est très compressible mais une phase condensée ne l'est presque pas. Ne pas confondre avec dilatable.

Condensé : se dit des phases liquide et solide.

Conduction : mode de transfert thermique, prédominant dans les solides, où les molécules globalement fixes se communiquent de l'énergie de proche en proche par collision. La conduction existe aussi dans les fluides et les gaz, mais elle y est négligeable devant la convection.

Convection : mode de transfert thermique, prédominant dans les fluides, où le fluide se déplace à l'échelle macroscopique en assurant de ce fait le transport d'énergie.

Corps pur : système constitué d'une unique espèce chimique. Contraire de mélange.

COP : acronyme de « Coefficient Of Performance », généralement utilisé pour une pompe à chaleur. Synonyme d'efficacité.

Courbe d'ébullition : courbe qui sépare les domaines liquide et liquide + gaz dans un diagramme thermodynamique. Ne pas confondre avec courbe de rosée.

Courbe de rosée : courbe qui sépare les domaines liquide + gaz et gaz dans un diagramme thermodynamique. Ne pas confondre avec courbe d'ébullition.

Courbe de saturation : réunion de la courbe de rosée et de la courbe d'ébullition.

Cycle : succession de transformations amenant le système dans un état final identique à son état initial. Les variations des fonctions d'état sont nulles sur le cycle complet, mais pas au cours des différentes étapes.

D

Diagramme thermodynamique : représentation d'une grandeur d'état en fonction d'une autre.

▷ **diagramme d'Amagat** : PV en fonction de P , utile pour caractériser l'écart de comportement d'un gaz réel par rapport à un gaz parfait.

▷ **diagramme de Clapeyron** : P en fonction de v (volume massique) ou V_m (volume molaire), utile pour représenter qualitativement les évolutions d'un système diphasé. Ne pas confondre avec le diagramme de Watt.

▷ **diagramme des frigoristes** : P en fonction de h (enthalpie massique), utile pour analyser le cycle d'une machine thermique à écoulement. La pression est représentée en échelle logarithmique.

▷ **diagramme de phases** : P en fonction de T , utile pour identifier la phase stable d'un système connaissant ces deux variables d'état.

▷ **diagramme de Watt** : P en fonction de V , utile pour analyser le travail des forces de pression et le cycle d'une machine thermique à pistons. Ne pas confondre avec le diagramme de Clapeyron.

▷ **diagramme entropique** : T en fonction de S ou s (entropie ou entropie massique), utile pour étudier certains cycles, en particulier le cycle de Carnot.

Diatherme, diathermane : se dit d'une paroi qui permet les transferts thermiques. Un système dont les parois sont diathermes est en équilibre thermique avec son environnement dans l'état final de toute transformation. Contraire de calorifugé et athermane.

- Dilatable** : se dit d'un système dont le volume varie sous l'effet des changements de température à pression fixée. Un gaz est très dilatable mais une phase condensée ne l'est presque pas. Ne pas confondre avec compressible.
- Ditherme** : se dit d'une machine thermique qui échange au cours de son cycle du transfert thermique avec deux sources thermiques, de température différentes, qualifiées de source chaude et source froide. Les échanges ont lieu à des instants et/ou des endroits différents du cycle.

E

- Efficacité e** : nombre positif, pouvant être supérieur à 1, qui décrit la qualité du transfert d'énergie réalisé par une machine. Il est défini comme le rapport entre l'échange énergétique souhaité et l'échange énergétique coûteux. Bien adapté pour quantifier la performance des machines frigorifiques : machines réfrigérantes et pompes à chaleur. Synonyme de COP. Ne pas confondre avec rendement.
- Énergie interne U** : fonction d'état, extensive et additive, qui intervient dans le premier principe. Elle représente schématiquement l'énergie mécanique microscopique. S'exprime en J.
- Enthalpie H** : fonction d'état, extensive et additive, qui intervient dans le premier principe. Elle est utile pour faire le bilan énergétique d'une transformation monobare, notamment avec un changement d'état. S'exprime en J.
- Enthalpie de changement d'état $\Delta_{1 \rightarrow 2}h$ ou $\ell_{1 \rightarrow 2}$** : différence d'enthalpie massique (ou occasionnellement molaire) entre les deux phases 1 et 2. $m\ell_{1 \rightarrow 2}$ est la variation d'enthalpie du système au cours d'une transformation faisant passer une masse m de la phase 1 à la phase 2. Caractéristique de l'espèce chimique qui subit le changement d'état. Grandeur intensive. S'exprime en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$. Dépend de la pression. Synonyme de chaleur latente de changement d'état.
- Entropie S** : fonction d'état, extensive et additive, qui intervient dans le second principe. Elle représente schématiquement le nombre d'états microscopiques compatibles avec l'état macroscopique du système. S'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$. Ne pas confondre la fonction d'état entropie avec l'entropie échangée ou l'entropie créée au cours d'une transformation.
- Entropie de changement d'état $\Delta_{1 \rightarrow 2}s$** : différence d'entropie massique (ou parfois molaire) entre les deux phases 1 et 2. $m\Delta_{1 \rightarrow 2}s$ est la variation d'entropie du système au cours d'une transformation faisant passer une masse m de la phase 1 à la phase 2. Caractéristique de l'espèce chimique qui subit le changement d'état. Reliée à l'enthalpie de changement d'état par $\Delta_{1 \rightarrow 2}h = T_{12} \Delta_{1 \rightarrow 2}s$, T_{12} étant la température de coexistence entre les deux phases. Grandeur intensive. S'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$. Dépend de la pression.
- Environnement** : partie du dispositif qui n'est pas le système. Souvent synonyme d'extérieur.
- Équation d'état** : relation entre les grandeurs d'état thermoélastiques P, V, T et n , qu'on peut symboliquement écrire sous la forme $f(P, V, T, n) = 0$.
- Équilibre d'un système** :
- ▶ **mécanique** : les parois (réelles ou fictives) délimitant le système sont immobiles.
 - ▶ **local** : l'équilibre thermodynamique est atteint à l'échelle mésoscopique, mais pas à l'échelle macroscopique.
 - ▶ **physico-chimique** : la composition du système ne varie pas sous l'effet d'une transformation chimique ou physique (changement d'état, radioactivité).
 - ▶ **thermique** : la température du système est uniforme et constante.
 - ▶ **thermodynamique** : état du système dans lequel toutes les grandeurs d'état sont uniformes (dans l'espace) et constantes (dans le temps)¹. L'équilibre thermodynamique suppose l'équilibre physico-chimique, mécanique et thermique. Ne pas confondre état d'équilibre et état stationnaire, où les variables d'état sont constantes mais pas uniformes.
- Équilibre entre deux systèmes** : chaque système est individuellement à l'équilibre, et les échanges entre les deux systèmes sont terminés. Se décline en équilibre mécanique et thermique. Deux systèmes en équilibre thermique ont même température. Il existe une relation entre les pressions de deux systèmes en équilibre mécanique, mais ce n'est pas forcément une égalité.

1. Ce critère est le seul qu'on puisse donner en début de cours de MPSI, mais il est en fait à nuancer : un fluide en équilibre hydrostatique (programme de deuxième année) est à l'équilibre thermodynamique même si la pression n'y est pas uniforme. Le vrai critère est l'absence de flux d'énergie et de matière dans le système, notions que vous aborderez l'an prochain.

Exposant adiabatique : synonyme de coefficient de Laplace, voir à coefficient de Laplace.

Extensive : se dit d'une grandeur d'état qui est proportionnelle à la masse (ou à la quantité de matière) du système. Elle caractérise l'ensemble du système. Exemples : volume, énergie interne, etc. « Opposé » à intensive.

Extérieur : partie du dispositif qui n'est pas le système. Généralement synonyme d'environnement.

F

Fermé : se dit d'un système qui peut échanger de l'énergie avec l'extérieur, mais pas de matière.

Fini : contraire d'infinitésimal. Les variations des grandeurs d'état au cours d'une transformation finie sont notées Δ et les échanges énergétiques W ou Q sans notation particulière.

Fluide : phases liquide et gaz.

Fluide supercritique : état de la matière « intermédiaire » entre liquide et gaz, atteignable au delà du point critique à haute température et haute pression.

Flux thermique Φ : puissance associée à un transfert thermique. Synonyme de puissance thermique. S'exprime en W.

Fonction d'état : grandeur d'état qui se déduit directement des variables d'état. Une fonction d'état ne dépend que de l'état actuel du système mais pas des détails de la transformation qui a amené le système dans cet état. « Opposé » à variable d'état.

Frigorifique : se dit d'une machine thermique dont le but est de réaliser un transfert thermique effectif de sens contraire au sens naturel. On distingue par leur finalité les machines réfrigérantes, destinées à refroidir la source froide, et les pompes à chaleur, destinées à réchauffer la source chaude. « Opposé » à moteur, synonyme de machine réceptrice.

Frigorigène : se dit du fluide circulant dans une machine réfrigérante (réfrigérante, climatiseur, etc.). « Opposé » à caloporteur même si rien d'autre que la finalité de la machine ne les distingue.

G

Grandeur d'état : grandeur physique qui caractérise l'état actuel du système, indépendamment de la façon dont le système a été amené dans cet état. Schématiquement, les grandeurs d'état se répartissent entre un petit nombre de variables d'état et des fonctions d'état qui s'en déduisent.

I

Incompressible : qui n'est pas compressible, voir à compressible.

Indice adiabatique : synonyme de coefficient de Laplace, voir à coefficient de Laplace.

Indilatable : qui n'est pas dilatable, voir à dilatable.

Infinitésimale : transformation pour laquelle l'état initial et l'état final sont infiniment proches. Les variations des grandeurs d'état au cours d'une transformation infinitésimale sont notées d et les échanges énergétiques δ . Contraire de transformation finie.

Intensive : se dit d'une grandeur d'état qui ne dépend pas de la masse (ou de la quantité de matière) du système. Elle peut être définie localement, mais n'est pas forcément uniforme dans un système hors-équilibre. Exemples : température, pression, masse volumique, etc. « Opposé » à extensive.

Irréversible : contraire de réversible, voir à réversible.

Iso-quelque chose : se dit d'une transformation au cours de laquelle une grandeur d'état est constante tout au long de la transformation, et par extension d'une courbe représentant une telle transformation sur un diagramme thermodynamique. Ne pas confondre avec mono-quelque chose.

▷ **isenthalpique** ou **isenthalpe** : l'enthalpie (et/ou l'enthalpie massique) du système est constante tout au long de la transformation.

- ▷ **isentropique** ou **isentrope** : l'entropie (et/ou l'entropie massique) du système est constante tout au long de la transformation.
- ▷ **isobare** : la pression au sein du système est constante tout au long de la transformation.
- ▷ **isochore** : le volume (et/ou le volume massique) du système est constant tout au long de la transformation.
- ▷ **isotherme** : la température du système est constante tout au long de la transformation. « Opposé » à adiabatique : on ne peut rien dire a priori des transferts thermiques au cours d'une transformation isotherme.
- ▷ **isotitre** : le titre d'un système diphasé est constant tout au long de la transformation. De telles transformations sont sans intérêt pratique, mais les courbes associées sont très utiles dans la lecture des diagrammes.

Isolé : se dit d'un système qui n'échange ni matière, ni énergie avec l'extérieur.

J

Joule (lois de) : l'énergie interne (première loi) et l'enthalpie (deuxième loi) d'un gaz parfait ne dépendent que de la température : au cours de n'importe quelle transformation $\Delta U = C_V \Delta T$ et $\Delta H = C_P \Delta T$. Les mêmes relations étant valables pour les phases condensées indilatables incompressibles, on parle aussi parfois de loi de Joule à leur sujet par (petit) abus de langage.

L

Libre parcours moyen ℓ^* : distance typique parcourue par une molécule entre deux chocs, de l'ordre de 10^{-10} m dans un liquide et 10^{-7} m dans un gaz.

M

Macroscopique : échelle de l'ensemble du système, bien plus grande que la distance entre molécules et que le libre parcours moyen. La matière y apparaît continue mais ses propriétés peuvent être inhomogènes.

Macro-état : état du système à l'échelle macroscopique, décrit par les variables d'état macroscopiques. « Opposé » à micro-état.

Massique : se dit d'une grandeur d'état extensive exprimée par unité de masse du système. Notation en lettre minuscule : $x = X/m$ où X est une grandeur d'état extensive.

Mayer (relation de) : relation entre les capacités thermiques isobare et isochore d'un gaz parfait : $C_P = C_V + nR$ (forme extensive), $C_{P,m} = C_{V,m} + R$ (molaire) ou $c_P = c_V + r$ (massique) en posant $r = R/M$.

Mésoscopique : échelle intermédiaire, bien plus grande que l'échelle microscopique mais bien plus petite que l'échelle macroscopique. La matière y apparaît continue et ses propriétés sont localement homogènes. Un système mésoscopique contient un très grand nombre de molécules.

Microscopique : échelle des constituants élémentaires du système (atomes, molécules).

Micro-état : état du système à l'échelle microscopique, c'est-à-dire positions et vitesses de chaque molécule constituant le système. « Opposé » à macro-état.

Molaire : se dit d'une grandeur d'état extensive exprimée par unité de quantité de matière du système. Notation par un indice m : $X_m = X/n$ où X est une grandeur d'état extensive.

Mono-quelque chose : se dit d'une transformation au cours de laquelle un paramètre extérieur est constant tout au long de la transformation. Ne pas confondre avec iso-quelque chose.

- ▷ **monobare** : la pression extérieure P_{ext} est constante tout au long de la transformation. Il peut s'agir d'une pression apparente (p.ex. incluant le poids d'un piston, etc.).
- ▷ **monotherme** : la température extérieure T_{ext} est constante tout au long de la transformation.

Moteur : se dit d'une machine thermique qui fournit effectivement un travail à l'extérieur. Contraire de récepteur.

N

Loi de Newton : modélisation du flux thermique entre un solide et le fluide dans lequel il est immergé par une résistance thermique $R_{\text{th}} = 1/hS$ avec h un coefficient phénoménologique de transfert conducto-convectif.

O

Ouvert : se dit d'un système qui échange aussi bien de l'énergie que de la matière avec l'extérieur.

P

Phase : généralisation de la notion d'état physique. Toutes les grandeurs d'état sont uniformes ou varient continûment au sein d'une même phase, et certaines au moins subissent des discontinuités à l'interface entre deux phases.

Phase condensée : se dit d'un liquide ou d'un solide. On la modélise usuellement comme indilatable et incompressible, c'est-à-dire dont le volume demeure constant quelles que soient la température et la pression.

Point critique : couple (P_C, T_C) au delà duquel les propriétés physiques des phases liquide et gaz d'un même corps pur se rejoignent, si bien qu'elles ne sont plus discernables.

Point triple : unique couple (P_{III}, T_{III}) pour lequel il peut y avoir coexistence stable des trois états solide, liquide, gaz d'un même corps pur.

Pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}(T)$: pression de coexistence stable des phases liquide et gaz d'un corps pur sous la température T .

Q

Quasi-statique : modèle de transformation suffisamment lente pour que toutes les grandeurs d'état du système soient définies et uniformes à tout instant. Ne pas confondre avec réversible : une transformation réversible est quasi-statique, mais la réciproque n'est pas toujours vraie.

R

Rayonnement : mode de transfert thermique, prédominant dans le vide ou en présence de températures très élevées, où le transport d'énergie est assuré par l'émission et l'absorption d'ondes électromagnétiques.

Récepteur : se dit d'une machine thermique dont le fluide reçoit effectivement un travail de l'extérieur, généralement destinée à réaliser un transfert thermique effectif de sens contraire au sens naturel. On distingue par leur finalité les machines réfrigérantes, destinées à refroidir la source froide, et les pompes à chaleur, destinées à réchauffer la source chaude. « Opposé » à moteur, synonyme de machine frigorifique.

Rendement : nombre compris entre 0 et 1 qui décrit la qualité d'une conversion d'énergie réalisée par une machine. Il est défini comme le rapport entre l'échange énergétique souhaité et l'échange énergétique coûteux. Bien adapté pour quantifier la performance des moteurs. Ne pas confondre avec efficacité.

Renversable : se dit d'une transformation dont on peut inverser le sens, souvent au prix d'un changement important des conditions extérieures. Ne pas confondre avec réversible : une transformation renversable n'est généralement pas réversible.

Résistance thermique R_{th} : quantifie la capacité d'un système à transmettre les transferts thermiques. Une paroi calorifugée a une résistance thermique infinie, une paroi diatherme une résistance thermique faible. Intervient dans la loi d'Ohm thermique : le flux thermique reçu par un système s'écrit $\Phi_{\text{reçu}} = (T_{\text{ext}} - T)/R_{\text{th}}$. S'exprime en $\text{K} \cdot \text{W}^{-1}$.

Réversible : modèle de transformation pour laquelle un changement infime des paramètres extérieurs permet d'en inverser le sens en repassant par les mêmes étapes intermédiaires, ce qui exige que le système soit à tout instant en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur. Une transformation réversible se fait sans création d'entropie. Ne pas confondre avec renversable : une transformation renversable n'est généralement pas réversible, car en inverser le sens demande souvent une forte modification des paramètres extérieurs.

► **mécaniquement réversible** : modèle de transformation au cours de laquelle le système est à tout instant en équilibre mécanique avec l'extérieur, donc $P = P_{\text{app}}$ où P_{app} est la pression extérieure apparente, qui inclut toutes les actions mécaniques exercées sur le système (pression mais aussi p.ex. poids d'un piston). L'équilibre mécanique étant rapidement atteint, c'est souvent une hypothèse implicite.

- ▷ **thermiquement réversible** : modèle de transformation au cours de laquelle le système est à tout instant en équilibre thermique avec l'extérieur, donc $T = T_{\text{ext}}$.

S

Stationnaire : se dit d'un état pour lequel les grandeurs d'état ne varient pas dans le temps, mais peuvent être inhomogènes. Ne pas confondre avec état d'équilibre : un état d'équilibre est stationnaire, mais la réciproque n'est pas vraie.

Source thermique : dans le contexte des machines thermiques, dispositif modélisé par un thermostat échangeant un transfert thermique avec le fluide de la machine. Une transformation au contact d'une source est donc monotherme, à la température de la source.

Système : partie « intéressante » du dispositif à laquelle les principes de la thermodynamique sont appliqués. Contraire d'extérieur et d'environnement.

T

Température de saturation $T_{\text{sat}}(P)$: température de coexistence stable des phases liquide et gaz d'un corps pur sous la pression P .

Thermoélastique : se dit d'un système admettant au maximum quatre variables d'état : P , V , T et n . Tous les systèmes rencontrés en MPSI sont thermoélastiques.

Thermostat : système thermodynamique dont la température ne varie jamais, même s'il échange de l'énergie sous forme de transfert thermique. Un thermostat idéal a une capacité thermique infinie. Une transformation au contact d'un thermostat est donc monotherme.

Titre : proportion en masse ou en quantité de matière d'une phase φ dans un système diphasé, $x_\varphi = m_\varphi / m_{\text{total}}$ ou $x_\varphi = n_\varphi / n_{\text{total}}$. Pour un corps pur, les deux titres molaire ou massique sont égaux et on parle tout simplement de « titre ».

Transfert thermique Q : échange d'énergie dû à une différence de température entre le système et son environnement. S'exprime en J. « Opposé » à travail.

Transformation : évolution d'un système thermodynamique d'un état initial vers un état d'équilibre final sous l'effet d'une modification de son environnement.

Travail W : énergie échangée par un système autrement que par transfert thermique. S'exprime en J. « Opposé » à transfert thermique.

- ▷ **travail électrique** : échange d'énergie dû à un courant électrique qui parcourt le système. L'effet Joule se quantifie par un travail électrique, pas par un transfert thermique car il n'est pas dû à une différence de température.
- ▷ **travail mécanique** : échange d'énergie dû à un mouvement macroscopique des parois du système.
- ▷ **travail indiqué** ou **travail utile** : dans le contexte des machines thermiques à écoulement de fluide, travail autre que celui de la pesanteur et des forces pressantes, qui est généralement le travail réellement fourni ou récupérable.

V

Valeur en eau d'un calorimètre : masse d'eau μ qui aurait la même capacité thermique C_{calo} que le calorimètre : $C_{\text{calo}} = \mu c_{\text{eau}}$, avec c_{eau} la capacité thermique massique de l'eau.

Variables d'état : ensemble minimal de grandeurs d'état indépendantes qui suffit à caractériser complètement l'état du système. Les systèmes thermoélastiques admettent au maximum quatre variables d'état : P , V , T , n ... et en pratique au moins une de moins grâce à l'équation d'état.