

# THERMODYNAMIQUE

## Chapitre I : Introduction

### Un peu d'histoire

La thermodynamique est une discipline récente : l'énoncé des principes de la thermodynamique date du milieu du 19<sup>e</sup> siècle.

On peut distinguer deux périodes : avant et après 1850.

**Avant 1850** Depuis l'Antiquité on étudie le chaud et le froid, sans abstraction.

A la Renaissance, débute l'étude de la chaleur et de ses transferts.

Cela aboutit à la dissociation des notions de chaleur et de température. Les premiers thermomètres apparaissent : enfin des mesures !

L'invention de la machine à vapeur est basée sur l'utilisation de la chaleur pour produire de l'énergie mécanique.

L'équivalence entre chaleur et travail est montrée expérimentalement. La notion de conservation de l'énergie apparaît dans le premier principe.

L'observation de l'évolution des systèmes donne naissance à la notion d'irréversibilité qui est quantifiée (entropie).

L'objet de la thermodynamique est alors l'étude de systèmes macroscopiques (à notre échelle). L'étude repose sur des bilans énergétiques mais aussi entropiques.

**Après 1850** Thermodynamique des états d'équilibre et des évolutions des systèmes.

Machines thermiques (machines, moteurs) et thermochimie → étude des états de la matière.

Hypothèse moléculaire : on cherche à établir un lien entre les concepts microscopiques d'atomes et de molécules et les objets macroscopiques manipulés par la thermodynamique (Maxwell et Boltzmann) → thermodynamique microscopique, statistique.

**Maintenant** : systèmes hors d'état d'équilibre etc

**Intérêt** : climat (réchauffement → prédiction)

Energétique (sources d'énergie, isolement, stockage, fusion, fission, machines, pompes à chaleur, congélateur ...)

Supraconductivité à haute température ...

## I Caractérisation d'un système thermodynamique

### 1) Définitions

**Système thermodynamique** : ensemble de réactifs ou non situés à l'intérieur d'une surface **fermée** souvent séparé du **milieu extérieur** par une **paroi**.

Donner un exemple de système thermodynamique dont la surface fermée est **virtuelle** :

Entre le système et le milieu extérieur, deux types d'échange sont possibles :

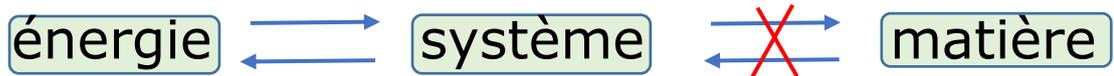
-**Echanges d'énergie** sous forme de travail et/ou de chaleur

-**Transferts de masse**



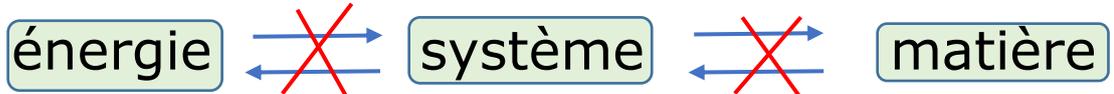
Il y a échange d'énergie et de matière :  
le système est **ouvert**.

Donner un exemple de système ouvert :



Il n'y a pas d'échange de matière, seulement d'énergie : le système est **fermé**.

Donner un exemple de système fermé :



Aucun échange : le système est **isolé**.

Donner un exemple de système isolé :

Plus rare : un système fermé n'échangeant que de la chaleur est dit **thermique**.

Une source chaleur ou **thermostat** est un système thermique dont la température reste constante quelles que soient les quantités de chaleur échangées.

Donner un exemple de thermostat :

Un système **thermomécanique** est un système fermé qui n'échange du travail avec le milieu extérieur que par l'intermédiaire des forces de pression.

Donner un exemple de système thermomécanique :

## 2) Etat d'un système. Variables d'état

**L'état thermodynamique** d'un système, ou tout simplement **l'état**, est l'ensemble des propriétés qui caractérisent le système.

Ces propriétés sont décrites par

les **variables d'état = paramètres d'état = grandeurs d'état.**

Ces variables sont

soit **extensives** : additives quand on réunit deux sous-systèmes en un. Elles dépendent de la taille du système.

Donner un exemple de variable extensive :

soit **intensives** : non additives, constantes quand on considère des sous-systèmes d'un système à l'équilibre.

Donner un exemple de variable intensive :

*Exercice 1* : Construire une variable intensive à partir de deux variables extensives.

Toute quantité qui intervient dans l'étude des évolutions d'un système peut s'exprimer à l'aide des variables d'état.

Une **fonction d'état** est une grandeur (généralement dépendant de variables d'état) dont les variations ne dépendent que de l'état initial et de l'état final du système (et pas de son évolution, ou du chemin suivi).

Exemples : énergie interne, entropie, enthalpie

Une fonction d'état est :

extensive (ex : énergie interne)

ou intensive (ex : enthalpie molaire)

Un système thermodynamique est en **équilibre thermodynamique macroscopique** quand les valeurs des variables d'état restent constantes au cours du temps (jusqu'à ce qu'une nouvelle contrainte vienne perturber le système).

Pour des conditions extérieures fixées, il existe un nombre minimum **N** de variables nécessaires pour définir complètement l'état du système. Ces **N** variables sont dites **indépendantes**. Si le nombre de variables d'état considérées est supérieur à **N**, il existe entre ces variables une relation appelée : **équation d'état**.

Donner un exemple d'équation d'état :

### 3) Transformations d'un système

**Transformation** = évolution sous contraintes extérieures et/ou internes entre un état d'équilibre **A** et un état d'équilibre **B**.

Transformation **adiabatique** : le système n'échange pas de chaleur. (N.B. : on parle de parois adiabatiques pour désigner des parois qui ne permettent pas le transfert de chaleur.)

Transformation **isobare** = à pression constante

Transformation **isochore** = à volume constant

Transformation **isotherme** = à température constante.

Attention à **ne pas confondre** transformation **adiabatique** et transformation **isotherme**.

On peut apporter de la chaleur à un système sans que sa température augmente.

Donner un exemple :

On peut modifier la température d'un système sans le chauffer ou le refroidir.

Donner un exemple :

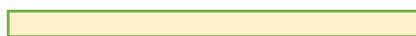
## II – Principe zéro de la thermodynamique. Température

**1) Énoncé : « Deux systèmes en équilibre thermique séparément avec un troisième système sont en équilibre thermique entre eux »**

Démonstration :



Paroi diatherme :



Paroi adiabatique :



## 2) Température

Si deux corps sont en équilibre thermique, ils ont une propriété commune, appelée **température**.

Elle caractérise l'agitation thermique et est directement liée à l'énergie cinétique moyenne des molécules.

Le thermomètre permet de repérer la température grâce aux variations d'une **grandeur thermométrique**, par exemple le volume occupé par l'alcool dans un capillaire.

L'étalon primaire de température est le **thermomètre à gaz à volume constant**. La grandeur thermométrique est la pression.

Le point fixe fondamental est le point triple de l'eau  $T = 273,16 \text{ K}$ ,  $p = 611 \text{ Pa}$  où l'eau est sous forme solide, liquide et gazeuse.

### Trois échelles de température :

T : température absolue, unité : kelvin,  
symbole K  $T \geq 0 \text{ K}$

échelle Celsius :  **$t = T - 273,15 \text{ (}^\circ\text{C)}$**

écart d'un kelvin = écart d'un degré Celsius

$t = 0^\circ\text{C}$  : fusion de la glace

$t = 100^\circ\text{C}$  : ébullition de l'eau

échelle Fahrenheit :  $t(^{\circ}\text{F}) = \frac{9}{5} \cdot t(^{\circ}\text{C}) + 32$

écart d'un degré Celsius =  $1,8^\circ\text{F}$

*Exercice 2* : Déterminer la température pour laquelle les thermomètres Celsius et Fahrenheit indiquent la même valeur.