

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^e 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** :

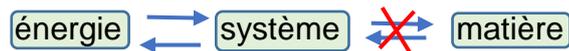
Entre le système et le milieu extérieur, deux types d'échange sont possibles :

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



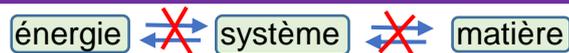
Il y a échange d'énergie et de matière : le système est **ouvert**.

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.

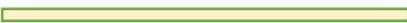
Donner un exemple :

II – Principe zéro de la thermodynamique. Température

1) **Enoncé : « 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 : $t(^{\circ}\text{F}) = \frac{9}{5}.t(^{\circ}\text{C}) + 32$

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.

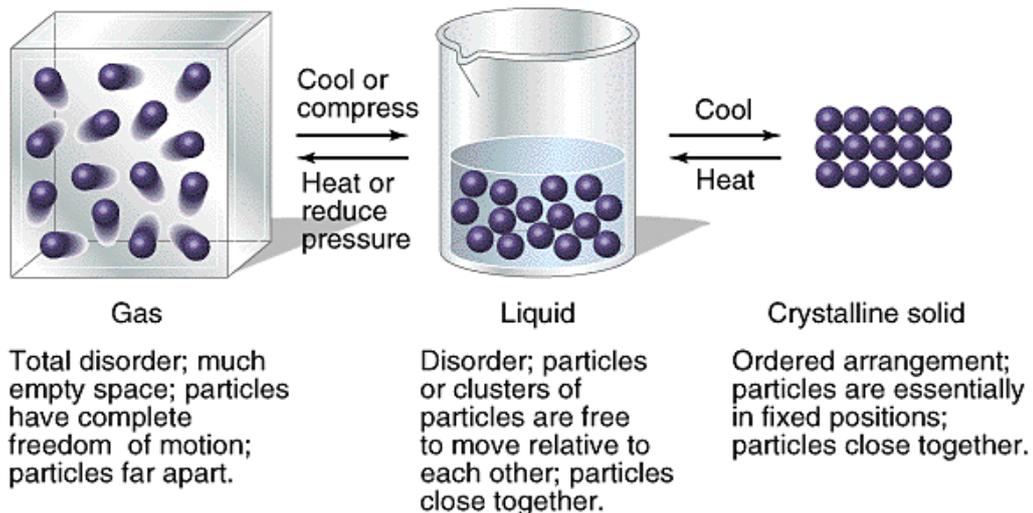
Chapitre II : Equation d'état d'un corps pur

Définition d'un corps pur : un seul type de constituant

- Corps pur élémentaire : atomes seuls, ex : Cu
- Corps pur simple : atomes identiques associés en molécules, ex : H₂
- Corps pur composés : molécules composées d'atomes différents, ex : H₂O

1) Les états de la matière ou phases

Phase	gazeuse	liquide	solide
Caractéristiques macroscopiques	déformable compressible	déformable peu compressible	indéformable incompressible
Caractéristiques microscopiques	désordonnée peu dense trajectoires rectilignes	désordonnée dense trajectoires courbes	ordonnée dense sans mouvement



2) Paramètres d'état d'un corps pur

Masse, m , en kg

Volume, V , en m³

Nombre de moles, n , en mol

Température, T , en K

Pression, p ou P , en Pa

Rappels: 1 litre = 1 L = 10⁻³ m³

Dans une mole, il y a $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ molécules.mol⁻¹. N_A : nombre d'Avogadro

Masse molaire M (en g.mol⁻¹) = masse d'une mole \Rightarrow masse d'une molécule = $\frac{M}{N_A}$

$$\text{Pression : } P = \frac{F}{S}$$

où F est la force qui s'exerce sur la paroi de surface S .

Unité : Pascal Pa ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N.m}^{-2}$)

Autres unités utilisées :

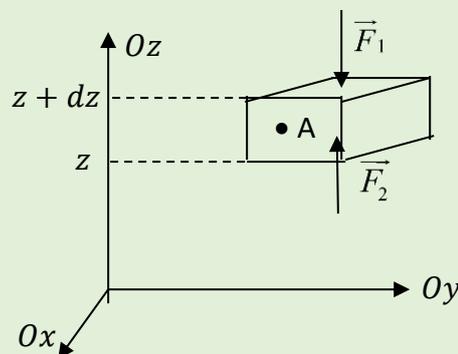
- l'atmosphère : $1 \text{ atm} = 1,013.10^5 \text{ Pa} = 1,013 \text{ bar} = \text{la pression atmosphérique} = P_{\text{atm}}$
- le bar : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
- le mm de mercure (ou torr) : $760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr} = 1 \text{ atm}$

Pression dans un fluide (liquide ou gaz). Démonstration de la loi de la statique des fluides.

Dans un fluide, la pression varie avec l'altitude ou la profondeur. « On sait par expérience que lors d'une plongée en haute mer par exemple, plus le plongeur descend profond dans l'eau, plus la pression qu'il subit augmente. Pour le comprendre, on peut imaginer que le plongeur subit une force correspondant au poids d'eau au-dessus de lui : plus il descend profond, plus le poids d'eau au-dessus de lui est important. Il semble donc que **la pression augmente avec la profondeur**.

Réciproquement, on sait également par expérience que **la pression diminue avec l'altitude**. Ainsi l'opercule relativement souple d'un pot de yaourt acheté dans la vallée, "gonfle" quand le yaourt est emporté en haute montagne. On peut également citer la nécessité de pressuriser les cabines d'avion ou encore le mal d'altitude. »¹

Soit un repère orthonormé direct (Ox, Oy, Oz) orientant l'espace, avec **Oz verticale ascendante**.



- On considère un point A quelconque d'un fluide **au repos**, de coordonnées (x, y, z) .

¹ https://sites.cnam.fr/industries-de-procedes/ressources-pedagogiques-ouvertes/hydraulique/co/3grain_principeHydrostatique.html

Soit dV un élément de volume autour de A (ou encore volume élémentaire). On peut choisir par exemple un parallélépipède dont les arêtes ont pour longueur dx , dy et dz , donc $dV = dx \times dy \times dz$.

- Cet élément de volume est à l'équilibre, on peut donc lui appliquer le principe fondamental de la dynamique $\sum \vec{F} = \vec{0}$. Il est soumis à son poids, ainsi qu'aux forces de pression s'exerçant sur chacune de ses six faces. Sur la figure ci-dessus on a simplement représenté les forces de pression sur les faces supérieure et inférieure du parallélépipède, soit \vec{F}_1 et \vec{F}_2 .

La relation $\sum \vec{F} = \vec{0}$ peut être projetée sur les trois axes Ox , Oy et Oz . Sur Ox et Oy elle exprime simplement que les forces de pression se compensent deux à deux. La projection sur Oz s'écrit : $-dm \cdot g + F_{1z} + F_{2z} = 0$ où dm est la masse du volume élémentaire, et $F_{1z} (< 0)$ et $F_{2z} (> 0)$ les composantes sur Oz des vecteurs \vec{F}_1 et \vec{F}_2 .

$$\text{Soit : } -dm \cdot g - P(z + dz)dxdy + P(z)dxdy = 0 \quad (1)$$

$P(z)$ désigne la pression à l'altitude z et $P(z + dz)$ la pression à l'altitude $z + dz$. $dxdy$ est la surface des faces supérieure et inférieure. g est l'accélération de la pesanteur.

$$\text{On peut écrire : } dP = P(z + dz) - P(z)$$

Avec $dm = \rho(z)dV$ où $\rho(z)$ est la masse volumique du fluide dans le volume élémentaire et $P(z + dz) = P(z) + dP$

$$(1) \text{ devient : } -\rho(z)dV \cdot g - (P(z) + dP)dxdy + P(z)dxdy = 0$$

$$\text{Il vient : } -\rho(z)dz \cdot g - dP = 0$$

soit encore

$$dP = -\rho(z)dz \cdot g$$

c'est la **loi fondamentale de la statique des fluides**.

Si la masse volumique est constante (cas du liquide, fluide incompressible) on note simplement $\rho(z) = \rho \Rightarrow dP = -\rho \cdot dz \cdot g$

Remarque : le signe $-$ dans l'expression de la loi signifie que pour $dz \geq 0$ on a $dP \leq 0$.

La pression diminue toujours quand l'altitude augmente. De même pour $dz \leq 0$ on a $dP \geq 0$. **La pression augmente toujours quand l'altitude diminue (ou quand la profondeur augmente en valeur absolue).**

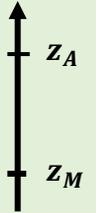
Pour un gaz contenu dans une enceinte, la pression est la même partout.

Conséquence dans le cas des liquides incompressibles :

Soit maintenant un point M quelconque du fluide, de cote z_M , et un point A de cote z_A tel que $z_M < z_A$.

On a $P_A = P_M + \int_M^A -\rho g dz$, soit $P_A = P_M - \rho g \int_{z_M}^{z_A} dz$, d'où $P_A = P_M - \rho g(z_A - z_M)$,

Il vient donc $P_M = P_A + \rho g h$ à apprendre avec « M est sous A »



où h est la différence de hauteur entre A et M (attention au sens d'écriture de cette relation).

On peut également retrouver cette relation avec un formalisme plus proche de celui de la classe de terminale :

$$\frac{dP}{dz} = P'(z) = -\rho g \Rightarrow P(z) = -\rho g z + cste \Rightarrow \Delta P(z) = P(z_A) - P(z_M) = -\rho g(z_A - z_M)$$

$$\Rightarrow P_M + \rho g z_M = P_A + \rho g z_A \quad \text{ou} \quad P(z) + \rho g z = cste$$

Application: Que vaut la pression de l'eau à 1 m de profondeur ? à 10 m ? à 100 m ?

Données : $P_{\text{atm}} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $\rho(\text{eau}) = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$; $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$

3) Equation d'état d'un gaz parfait

Cherchons une relation entre les paramètres d'état : P, V, T.

Contrairement aux solides et aux liquides, la pression et la température des gaz varient beaucoup lorsque T varie.

Définition d'un gaz parfait

- Les molécules sont considérées comme ponctuelles (le volume propre est négligeable)
- Pas d'interaction entre molécules

⇒ un gaz à très basse pression, non réactif, convient.

C'est un modèle qui découle de l'observation de lois expérimentales ± bien vérifiées.

Loi de Gay-Lussac (1802): lors d'une transformation isobare,

$$\frac{V}{T} = \text{cste}$$

Loi de Boyle (1662)-Mariotte (1679) : lors d'une transformation isotherme, $PV = \text{cste}$

Loi de Charles (1787) : lors d'une transformation isochore,

$$\frac{P}{T} = \text{cste}$$

Pour un système donné, on remarque que :

Le produit PV augmente proportionnellement à T.

Le rapport $\frac{V}{T}$ augmente lorsque P diminue.

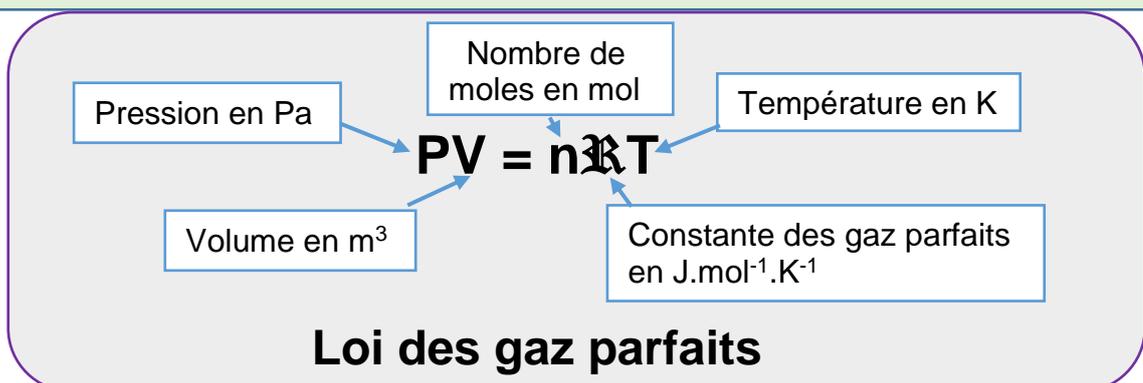
Le rapport $\frac{P}{T}$ augmente lorsque V diminue.

⇒ $\frac{PV}{T}$ varie linéairement avec la quantité de matière.

$\frac{PV}{T} = N \cdot k_B$ où N = nombre de molécules et $k_B = \text{cste de Boltzmann} = 1,38 \cdot 10^{23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Or $N = n \cdot N_A$ et $N_A \cdot k_B = R = 8,31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$: constante des gaz parfaits

Donc $\frac{PV}{T} = N \cdot k_B$ devient $PV = N \cdot k_B T = n \cdot N_A \cdot k_B T = n \cdot R T$



Attention 1) cette loi n'est valable que pour les gaz (comme son nom l'indique)

2) P, T doivent être proches de P = 1 atm, T = 273 K

Cas d'un mélange de i gaz parfaits, où chaque gaz contient n_i moles

nombre de moles total : $n = \sum n_i$

chaque gaz occupe tout l'espace $\Rightarrow P_i V = n_i R T$

la pression totale $P = \frac{nRT}{V} = \frac{RT}{V} \sum n_i = \sum P_i$ loi de Dalton

P_i : pression partielle = pression du gaz i s'il était seul.

x_i : fraction molaire $x_i = \frac{n_i}{n}$ avec $\sum x_i = 1$ \Rightarrow $P_i = x_i \cdot P$

4) Généralisation de la notion d'équation d'état

L'équation d'état d'un système thermodynamique relie les variables d'état :

$$f(P, V, T, n) = \text{cste}$$

Pour un corps pur (système fermé, n = cste), on a besoin de deux variables pour décrire l'état :

$$P = f(V, T) \quad \text{ou} \quad V = f(P, T) \quad \text{ou} \quad T = f(P, V)$$

Exemples : - GP : $PV = nRT$

- Gaz réel (dit de Van der Waals)

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - n \cdot b) = nRT$$

(a, b > 0)

$\frac{n^2 a}{V^2}$: pression moléculaire due aux interactions

n.b : covolume (tient compte du volume des molécules)

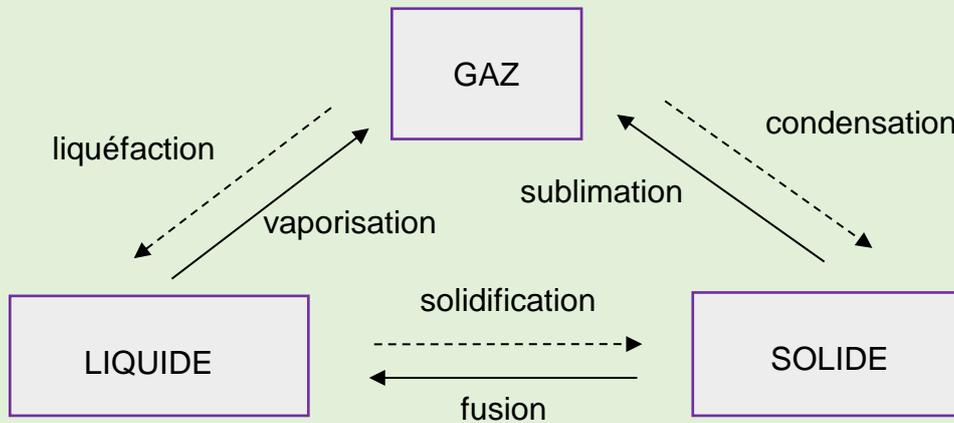
Pour les solides : leur longueur et leur surface est sensible à la température, pas tellement à la pression.

Pour les liquides : leur volume est sensible à la température et à la pression.

Pour établir leur équation d'état, on fera appel aux coefficients thermoélastiques. Cela ne sera pas vu dans le cadre de ce cours.

5) Changements de phase (ou d'état)

Un corps pur peut exister dans trois états différents : solide, liquide ou gaz, et on passe de l'un à l'autre de ces états par les transformations suivantes :



Pour aller dans le sens des flèches pleines il faut apporter de l'énergie au système (en général sous forme de chaleur).

Dans le sens des flèches en pointillé c'est le système qui fournit de l'énergie au milieu extérieur (la transformation est dite exothermique si l'énergie est dégagée sous forme de chaleur).

L'énergie et la chaleur s'expriment en **joules** (J) dans le SI.

La chaleur échangée par le système pour réaliser l'une de ces transformations est appelée « **chaleur latente de transformation** ».

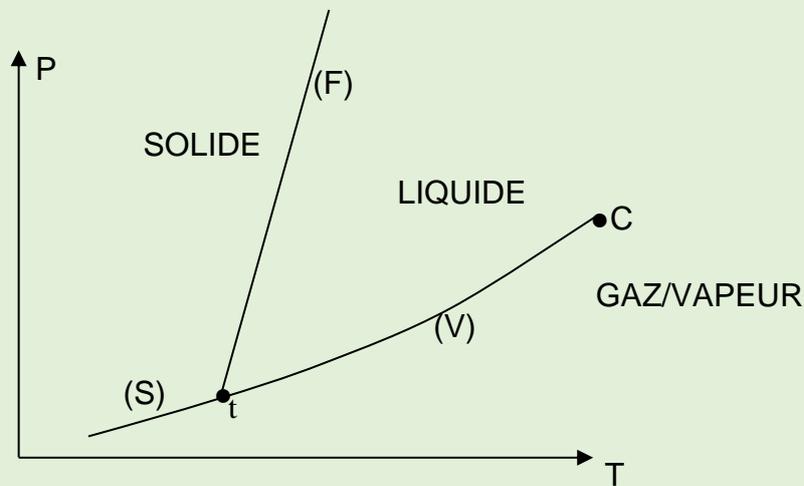
Par exemple, pour la vaporisation il s'agit de la « chaleur latente de vaporisation », exprimée usuellement en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, ou en $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Un diagramme basique comme celui ci-dessus est évidemment insuffisant pour décrire les transformations, car il ne montre rien de l'évolution des variables d'état. Il est donc nécessaire d'introduire deux autres types de diagrammes : les diagrammes (P,T) et les diagrammes (P,V).

Notez qu'en thermodynamique les variables des diagrammes sont données dans l'ordre inverse de celui auquel les maths nous ont habitués : (P,T) \leftrightarrow axe y : P ; axe x : T

6) Diagramme (P, T) d'un corps pur

Pour les corps purs autres que l'eau, l'allure du diagramme (P,T) est en général la suivante :



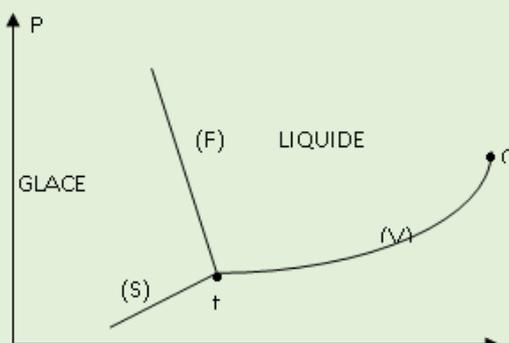
NB : le nom **vapeur** désigne l'état gazeux d'une substance qui est liquide ou solide dans les conditions usuelles. Ex : l'eau.

Noter plus particulièrement :

- **Les courbes de changement d'état** : courbe (S) = courbe de sublimation, courbe (F) = courbe de fusion, courbe (V) = courbe de vaporisation.
- **Au point triple t**, les trois phases coexistent. Cela ne peut donc se faire qu'à une certaine température T_t et une certaine pression P_t .
- La courbe de vaporisation est limitée par un point C, dit **point critique**. Au-delà de ce point, il est difficile de distinguer une phase liquide et une phase vapeur (i.e. on n'observe plus les transitions).

Cas particulier de l'eau

L'eau est un des rares corps pour lequel la courbe (F) du diagramme (P,T) présente une pente négative.



La différence observée entre l'eau et les autres corps purs est liée au fait que l'eau est le seul composé dont la phase solide (glace) est moins dense que la phase liquide. Noter enfin la valeur des coordonnées du point triple, obtenu pour $T_t = 273,16 \text{ K}$ et $P_t = 611 \text{ Pa}$. Le point critique est caractérisé par $T_c = 374^\circ\text{C}$ et $P_c = 217 \text{ atm}$.

PROPRIETE FONDAMENTALE

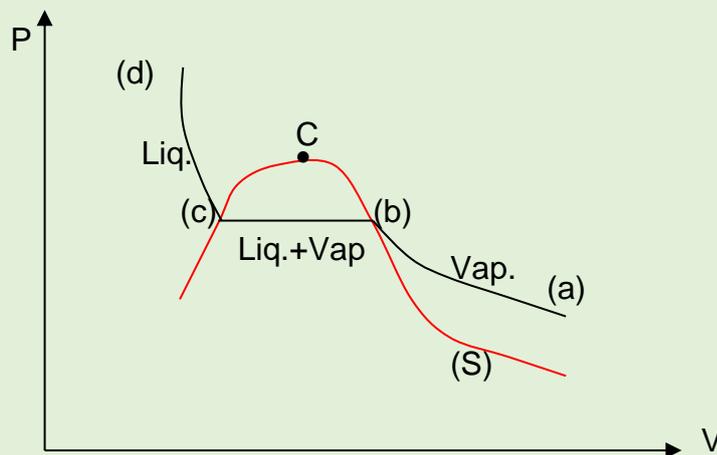
les changements d'état sont des transformations isobares et isothermes.

Cette importante propriété apparaît mieux sur les diagrammes (P,V) étudiés ci-dessous.

Exemple : On considère un glaçon très froid à pression atmosphérique. On chauffe ce glaçon \Rightarrow sa température augmente. Lorsqu'elle atteint 0°C , le glaçon commence à fondre. La chaleur apportée sert alors uniquement à réaliser cette transformation. La température du mélange (eau + glace) reste constante pendant toute la fusion. Quand toute la glace est fondue, la chaleur apportée sert alors à augmenter la température de l'eau liquide, etc...

7) Diagramme de Clapeyron ou (P, V)

Il s'agit d'un diagramme constitué d'un ensemble d'isothermes, dont l'une d'elle (abcd) est représentée ci-dessous :



- la branche [a,b] correspond à la compression isotherme d'une vapeur. La vapeur est dite ici **vapeur sèche** ou **non saturée**.
- en b, la première goutte de liquide apparaît, la vapeur est dite **vapeur saturée** ou **humide**.
- le changement de phase vapeur \rightarrow liquide a lieu sur la branche [b,c] que l'on appelle **palier de saturation**, ou **palier de liquéfaction**.

On notera que la pression, constante, à laquelle a lieu le changement de phase est la « **pression de vapeur saturante** ».

- en c, le **liquide** est **saturé**, il n'y a plus de gaz.
- A partir de c, la pente de l'isotherme est très forte car le liquide est quasiment incompressible.

La courbe (S) (représentée en rouge), qui détermine les points (b) et (c), est appelée la **courbe de saturation**.

Lorsque l'on réalise une compression isotherme à une température plus élevée, les points (b) et (c) se déplacent vers le haut sur (S), réduisant ainsi la taille du palier de saturation.

Lorsque l'on atteint la température critique T_c , le palier est réduit au point critique C déjà mentionné et cette isotherme critique présente un point d'inflexion avec une tangente horizontale en C.

Interprétation physique des différents états.

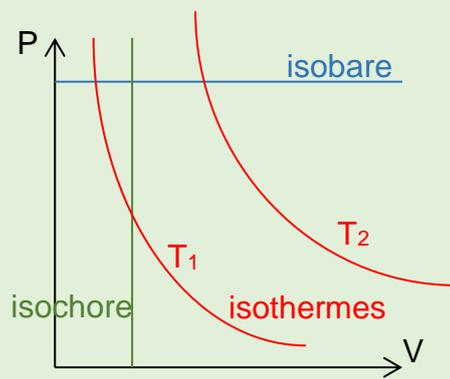
Lorsqu'un rayon de lumière diffuse dans une pièce sombre, il est parfois possible d'observer le mouvement désordonné de petites particules (par exemple de poussière). Ce mouvement est l'expression macroscopique d'un phénomène existant aussi à l'échelle microscopique : les molécules constituant la matière sont également agitées d'un tel mouvement, appelé **mouvement brownien**, ou encore **agitation thermique**. A ce mouvement est associé une énergie cinétique (essentiellement de translation) que l'on notera E_c .

Par ailleurs, il existe des forces entre les molécules qui constituent la matière. Ces forces sont essentiellement d'origine électrostatique. Par exemple, pour les molécules d'eau qui présentent un moment dipolaire, il s'agit des forces entre dipôles, attractives (et responsables de la cohésion de la matière), appelées forces de Van der Waals. A ces **forces intermoléculaires** (qui dépendent de la nature chimique du système considéré) on associera une énergie notée E_l .

L'état macroscopique observé pour le système dépend de « la balance » entre les deux énergies :

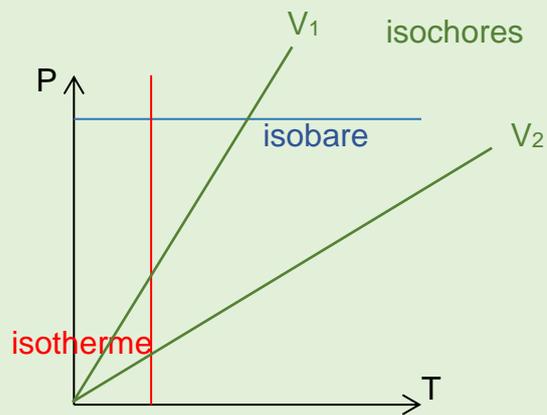
- si $E_c \gg E_l$ on observe un gaz,
- à l'inverse si $E_l \gg E_c$, les molécules sont fortement liées, on observe un solide.
- pour l'état liquide, les deux énergies sont du même ordre de grandeur.

8) Représentations des transformations d'un GP sur les diags (P, V), (P, T), (V, T)



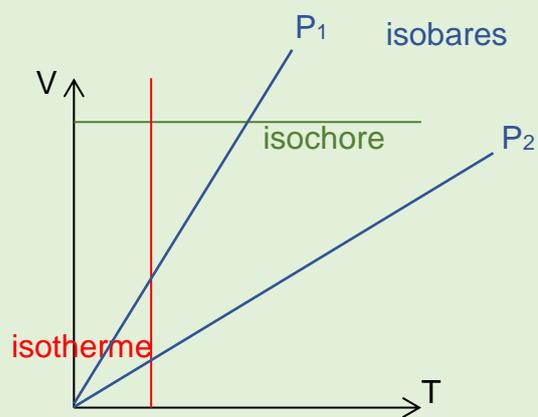
Isotherme : $PV = \text{cste} \Rightarrow P = \frac{\text{cste}}{V}$: hyperbole.

Ici $T_2 > T_1$



Isochore : $P = \frac{nR}{V} T = \text{cste} \times T$

Ici $V_2 > V_1$



Isobare : $V = \frac{nR}{P} T = \text{cste} \times T$

Ici $P_2 > P_1$