

université
PARIS-SACLAY

THERMODYNAMIQUE

S2 - PCST

C. Vouille - 2026

Calendrier 2024-2025

semaine	cours	td
19/01	2*2h	
26/01	2*2h	2*1h30
02/02	2h	1h30 ou 2 * 1h30
09/02	2h	2*1h30
16/02		2*1h30 ou 1h30
23/03		1h30

MCC

Session 1 : $EEF \times 0,5 + EE \times 0,3 + CCE EE \times 0,2$

Session 2 : $EEF \times 0,8 + CCE EE \times 0,2$

CC : G1, G2, G3, G4 -> 02/02 @ 11h

G5, G6, G7 -> 03/02 @ 15h45

Partiel : 16/02 @ 10h30 -> 12h

Exam : 16/03 @ 9h30 -> 11h30

Méthode de travail (proposition)

- Revoir **systématiquement** son cours en fin de chaque journée où on a eu cours :
 - lister tout ce qu'on a retenu sans regarder le cours : pas grave si on n'a l'impression qu'on n'a rien retenu (en fait, si : on trouve!)
 - comparer avec ses notes (sans les slides)
 - comparer avec les notes et les slides (permet de repérer les moments où on a été moins attentif)
 - compléter ses notes et établir par écrit une liste de questions (permet de clarifier les idées et d'avoir une base de questions à poser à ses camarades ou au prof)
- **Essayer de faire les exos des parties A du poly de TD d'abord sans ses notes** (ne seront en principe pas corrigés en TD!)
- **Préparer les exos demandés (parties B et éventuellement C) pour les séances de TD**

Programme

1 – Champ d'étude et outils de la thermodynamique :

Concepts, Définitions, outils mathématiques

2 – Pression et température :

Définitions, dimensions, unités

3 – Modélisation :

Gaz parfait (GP), gaz réels, phases condensées idéales

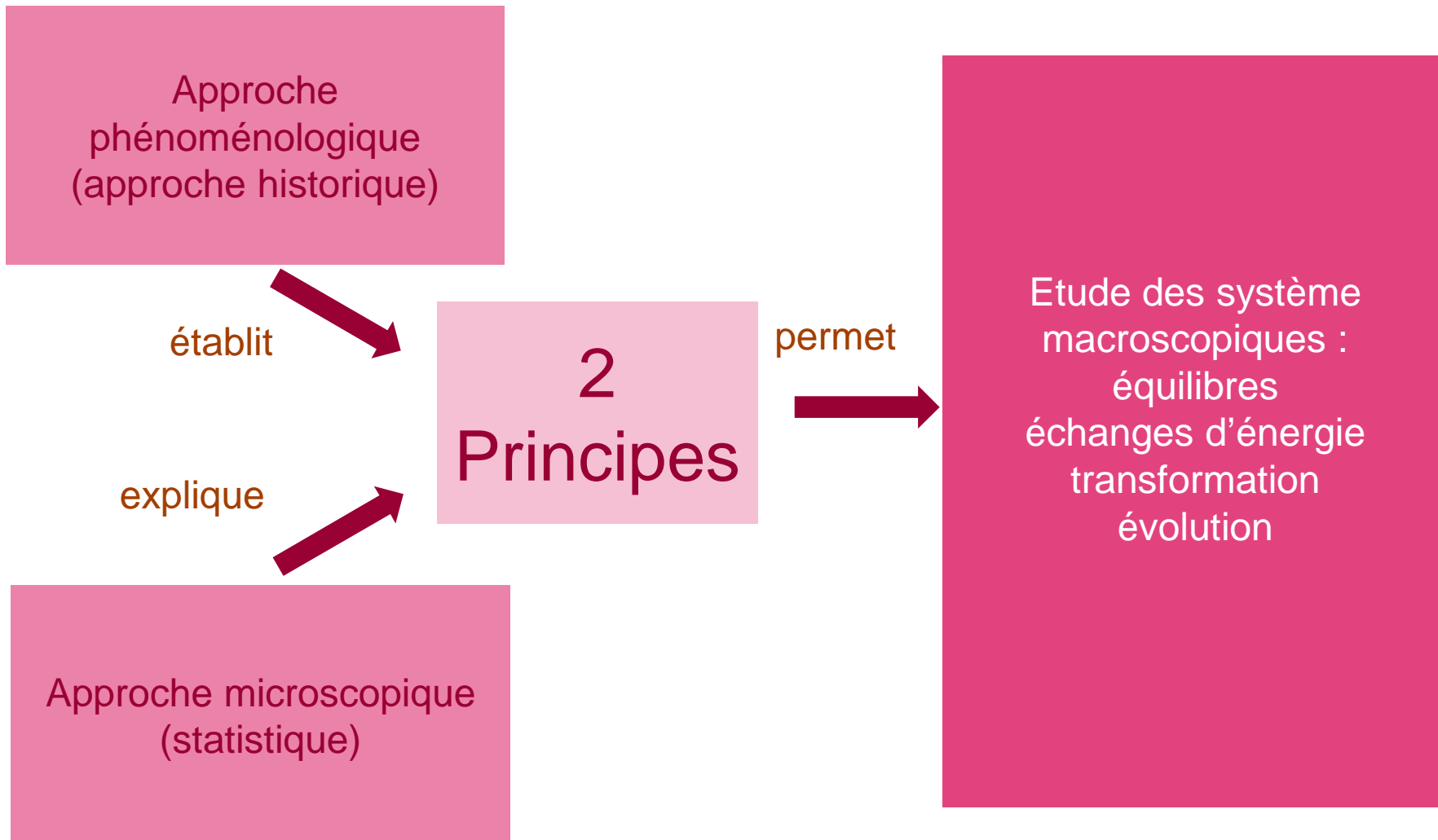
3 – Premier Principe:

Travail, chaleur, énergie interne, énoncé du 1^{er} principe

4 – Applications du premier principe :

Application aux transformations de GP et aux changements d'état

Thermodynamique



Quelques repères historiques

Eolipyle



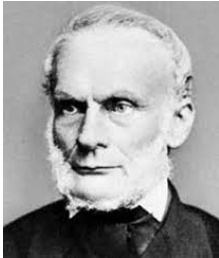
Torricelli



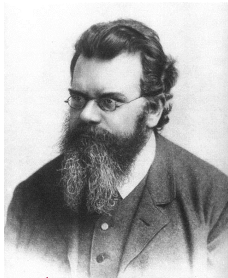
Carnot



Clausius



Boltzmann

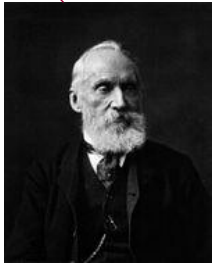
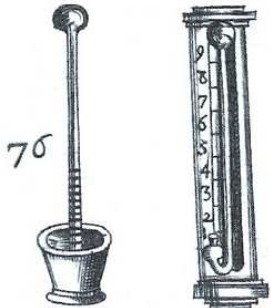


1650

1824

1850

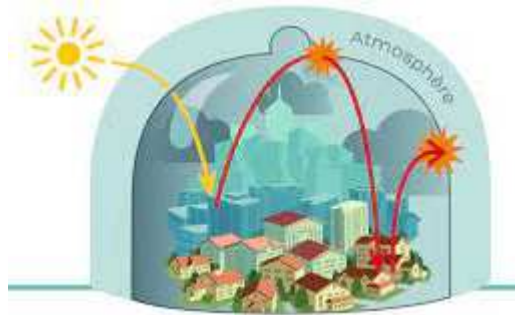
1860



Mayer

Kelvin

aujourd'hui...



La thermodynamique permet d'étudier l'**évolution de systèmes macroscopiques** en considérant les **échanges d'énergie** (travail et chaleur) qu'ils ont avec leur environnement (milieu extérieur). C'est une branche de la physique et de la chimie qui analyse le comportement thermique des corps. Elle intègre donc le rôle de la **température** dans l'évolution du système en plus des phénomènes mécaniques.

Historiquement, elle s'est développée au XIX^{ème} siècle avec la révolution industrielle et l'apparition des machines thermiques.

La thermodynamique repose sur deux principes :

- Le 1^{er} principe exprime la **conservation de l'énergie**.
- Le 2^{ème} principe exprime l'**irréversibilité des phénomènes physiques** et fixe la flèche du temps et donc le principe d'évolution des transformations.

« La thermodynamique est un objet curieux. La première fois qu'on l'aborde, on ne le comprend pas du tout. La deuxième fois, on pense qu'on le comprend, sauf l'un ou l'autre point. La troisième fois, on sait qu'on ne le comprend pas, mais à ce stade, on y est tellement habitué qu'on ne s'en préoccupe plus. »

Arnold Sommerfeld (1868-1951), Physicien allemand.

Partie 1 -THERMODYNAMIQUE :

Concepts et outils

I. Définitions

→ Système, variables, transformations

II. L'outil mathématique

→ Fonctions à plusieurs variables, différentielles, dérivées partielles

III. Pression et température

→ Statique des fluides, thermométrie

IV. Equations d'état de systèmes modèles

→ Gaz parfait, gaz réels, phases condensées

Partie 1 -THERMODYNAMIQUE :

Concepts et outils

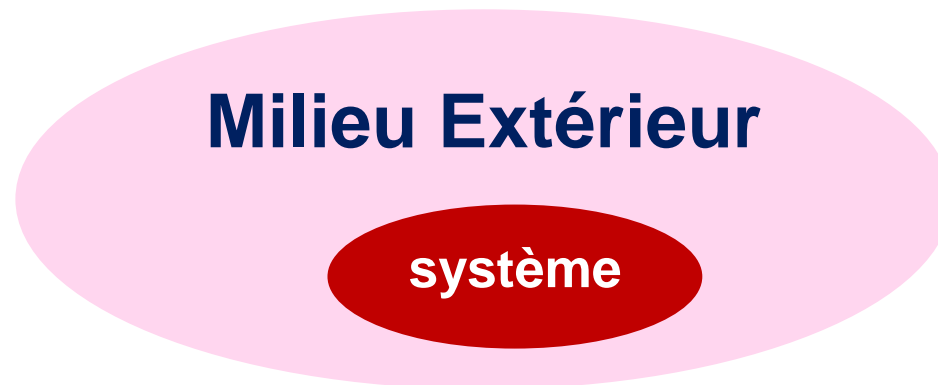
I. Définitions

1. Système
2. Etat
3. Transformation
4. Généralités sur la matière

Partie 1 – I - Définitions

1-Système : définition

- « Système » = portion de l'univers comprise dans une surface fermée (fictive ou réelle) de dimensions macroscopiques



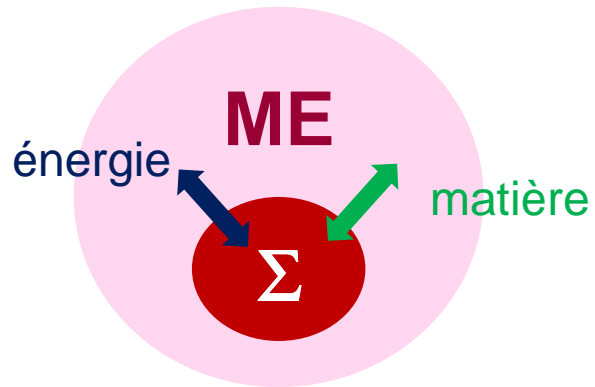
- Tout ce qui ne fait pas partie du système (Σ) est appelé Milieu Extérieur (ME)

UNIVERS = SYSTÈME (Σ) + MILIEU EXTERIEUR (ME)

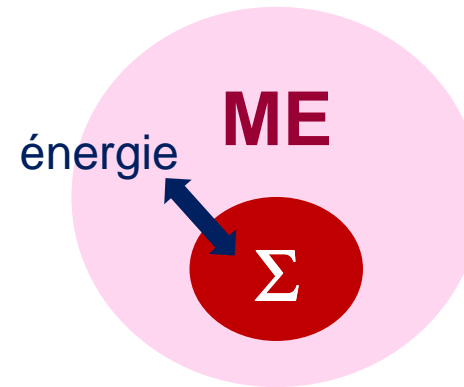
Ex : casserole d'eau...

Partie 1 – I - Définitions

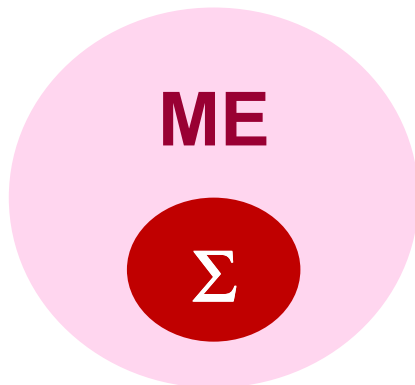
1-Système : contraintes imposées



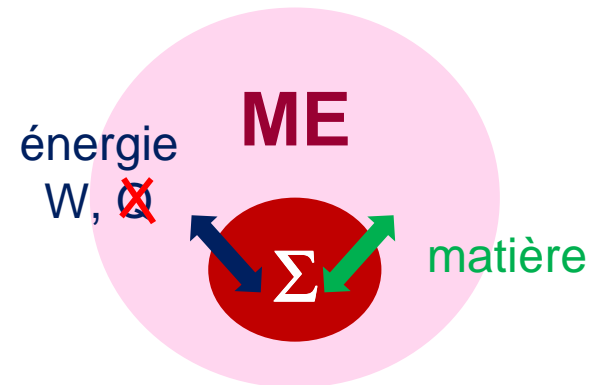
Système ouvert



Système fermé



Système isolé



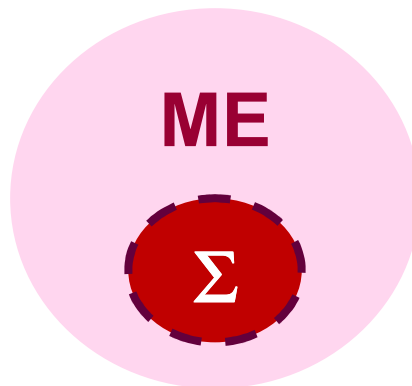
Système adiabatique

Partie 1 – I - Définitions

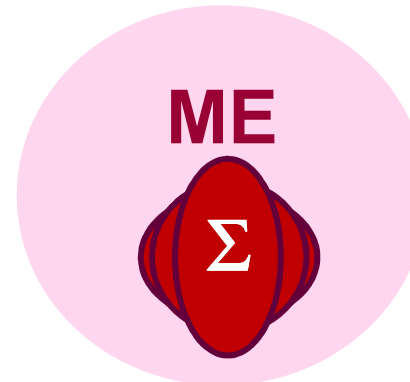
1-Système : contraintes imposées

Paroi : limite physique entre le système et le ME

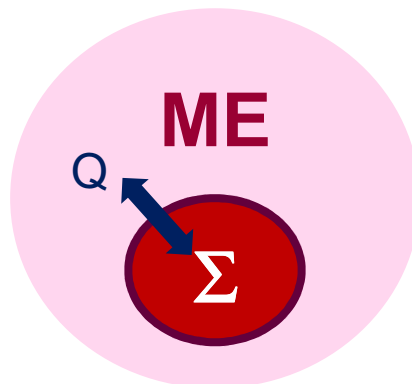
Elle peut être :



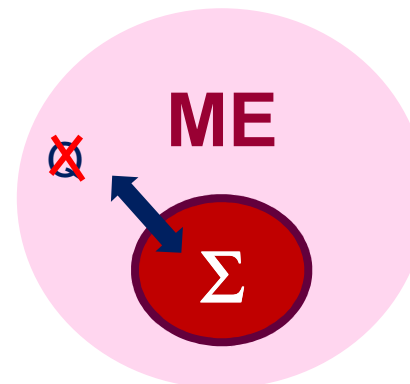
Perméable :
laisse passer
la matière



déformable :
permet l'échange
d'énergie sous
forme de W



diatherme :
permet l'échange
d'énergie sous
forme de Q



adiabatique :
empêche l'échange
d'énergie sous
forme de Q

2 - Etat d'un système

2.1 – Définition

≠ Etat d'agrégation (solide, liquide, gazeux...) !

L'état d'un système est défini par la ou les phases qui le composent ainsi que par l'ensemble des paramètres macroscopiques nécessaires à sa description.

2.2 – Paramètres ou variables d'état

L'ensemble des **variables indépendantes** permettant de définir l'état sont appelées **variables d'état**. Exemple : P, T, V, N...mais aussi U, S, H...

Une **équation d'état** est une équation qui caractérise l'état du système en reliant différentes variables d'état.

Exemple : **$PV = NRT$** , équation d'état des gaz parfaits

2-Etat d'un système

✓ variables intensives – variables extensives



- Les variables **extensives** sont **proportionnelles** à la quantité de matière du système.
 $X' = \lambda X$ (ex : V, N, m, U...)
- Les variables **intensives** sont **indépendantes** de la quantité de matière du système.
 $Y' = Y$
2 types de grandeurs intensives : les **champs** (ex : P, T, E) et les **densités** (ρ , M...)

→ Toutes les grandeurs, massiques, volumiques ou molaires sont intensives.

✓ Phase

= Région de l'espace où toutes les grandeurs intensives sont continues

Phase uniforme : phase dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont indépendantes des positions dans l'espace.

Partie 1 – I - Définitions

2-Etat d'un système

- ✓ **Système homogène** : ne comporte qu'une seule phase
- ✓ **Système hétérogène** : comporte plusieurs phases
- ✓ **Constituant** : espèce chimique (toute entité définie par l'utilisateur, même sans masse (ex : trou d'e- dans un solide) dans une phase déterminée
- ✓ **Corps pur** : système à un seul constituant

➤ **variables d'état ou fonction d'état ?**

Equation d'état : $f(P, V, T, \dots) = 0$: relie les variables d'état entre elles

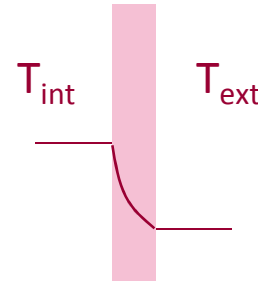
Fonction d'état : $P(V, T, \dots)$: définie pour toute valeur des variables d'état

Selon le problème étudié on choisira la fonction d'état adaptée et ses variables à partir de l'équation d'état.

Ex : réaction chimique en milieu ouvert, $P = \text{Cte}$ → rôle de « variable »

2-Etat d'un système : équilibre

- Un état est dit à **stationnaire** si tous les paramètres d'état sont constants au cours du temps



- Un état stationnaire est dit à l'**équilibre** s'il n'échange ni énergie ni matière avec le milieu extérieur (tous les paramètres d'état sont constants **et** uniformes)

Equilibres particuliers :

- **pression P** constante et uniforme \Leftrightarrow **équilibre mécanique**
- **température T** constante et uniforme \Leftrightarrow **équilibre thermique**
- **concentrations** constante et uniforme \Leftrightarrow **équilibre chimique**
- **équilibre mécanique + thermique + chimique = équilibre thermodynamique**

2-Etat d'un système « hors équilibre »

Si une contrainte du système est levée brusquement (modification d'un paramètre interne ou externe), le Σ se retrouve « hors équilibre ». Un nouvel équilibre se rétablit selon un temps dit de « relaxation ». Seuls les états initiaux et finaux sont toujours bien définis.

Ex : $\Sigma = N_1$ particules de gaz



état initial : N_1 particules, V_1

état final : N_1 particules, $V_1 + V_2$

3-Transformation

Transformation = toute évolution du Σ d'un état initial d'équilibre vers un état d'équilibre final, sous l'influence d'une perturbation (modification du ME)

Passage de l'état 1 à l'état 2:



La transformation est dite **infinitésimale** lorsque les valeurs des propriétés macroscopiques des deux états ne diffèrent que de quantités infiniment petites (non mesurables).

3-Transformation : réversibilité

- Transformation réversible :

« Une transformation d'un Σ est dite **réversible** , s'il est possible de ramener le Σ dans son état initial sans qu'il demeure ailleurs dans l'Univers des traces de l'opération ».

⇔ Succession continue d'états d'équilibre **à la fois au sein du Σ et avec le ME**

- Transformation irréversible = Transformation non réversible

➤ **Origine des irréversibilités**

- **Phénomènes de transport** : hétérogénéités des paramètres intensifs \Rightarrow flux de matière ou d'énergie d'origine thermique (diffusion, conduction)
- **Phénomènes de relaxation** (dépendent de l'histoire du système) : frottement solide, hysteresis, perte d'élasticité
- **Frottements visqueux** liés aux vitesses des fluides (tourbillons...)
- **Réactions chimiques**

3-Transformation : réversibilité

➤ Réversibilité = cas limite :

- **Équilibre avec le ME** : flux « suffisamment » faibles et lents
- **Équilibre au sein du Σ** : transformation « suffisamment » lente (transferts thermiques)

➤ Transformation endoréversible :

- Ne considère pas les sources d'irréversibilité liés aux échanges avec le ME

➤ Transformation « Quasistatique » :

- « suite de transformations infinitésimales » ou « suite continue d'états d'équilibre du système » ou « suite d'états d'équilibre infiniment voisins »
→ ne dit généralement rien des interactions avec le ME!

Terme ambigu 

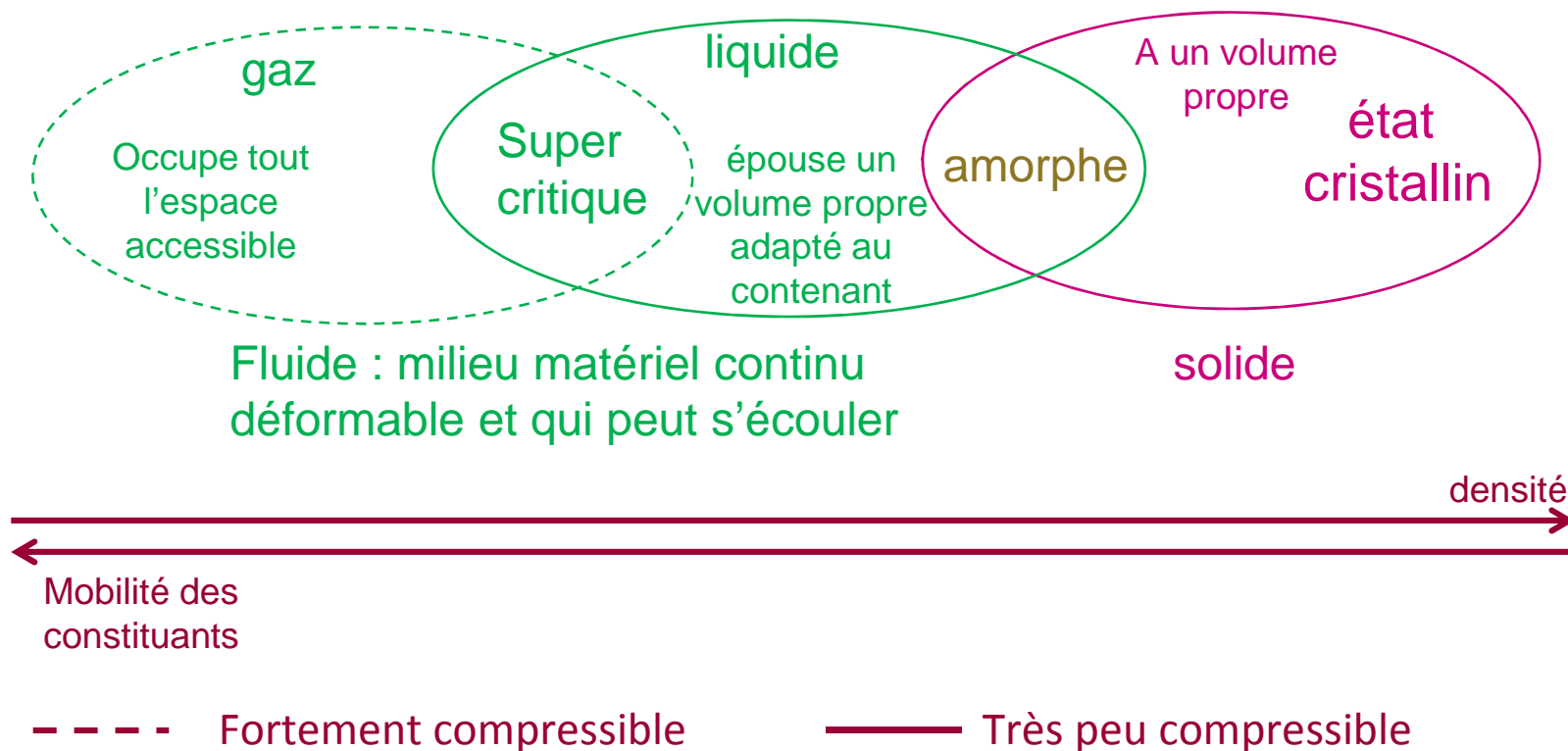
3-Transformation : transformations particulières

- Transformation **isobare** : P constante
- Transformation **isotherme** : T constante
- Transformation **isochore** : V constant
- Transformation **adiabatique** : $Q = 0$
- Transformation **monotherme** : $T_f = T_i = T_{\text{ext}}$
- Transformation **monobare** : $P_f = P_i = P_{\text{ext}}$
- Transformation **isenthalpique** : H constante (enthalpie)
- Transformation **isentropique** : S constante (entropie)

4 – Généralités sur la matière

- Les différents **états d'agrégation** de la matière

3 principaux « états » d'arrangement possibles des atomes ou molécules :



4 – Généralités sur la matière

➤ Caractérisation de la quantité de matière

	Masse m	Volume V	Nombre de constituants
Unité SI	kg	m^3	mol
Dimension	M	L^3	1

→ **le nombre de mole (mole)** : *La mole est la quantité de matière d'un système contenant exactement $6,022\ 140\ 76 \times 10^{23}$ entités élémentaires (atomes, ions, molécules, etc.)*

→ $1m^3 = 1000\ L$

→ **Masse volumique, masse molaire** : $\rho = \frac{m}{V}$ $M = \frac{m}{n}$

En résumé :

- Quelque soit la transformation envisagée, la thermo. nous indique si elle est **possible ou non**; elle permet de connaître les conditions indispensables (P, T,...) à la réalisation d'une transformation et elle permet de prévoir le sens suivant lequel un système va varier **spontanément**.
- Ne dit rien des mécanismes ni de la durée des transformations.
- S'intéresse aux **états d'équilibre**.
- Science des phénomènes **macroscopiques** mettant en jeu de grandes quantités de matière, de l'ordre de N_{AVOGADRO} ; T et P caractéristiques du comportement moyen d'un grand nombre de molécules (défini en mole).

$$N_{\text{AVOGADRO}} = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ /mole}$$

Partie 1 -THERMODYNAMIQUE :

Concepts et outils

II. L'outil mathématique pour la thermo

1. Fonctions à plusieurs variables
2. Différentielles et dérivées partielles de fonctions à plusieurs variables
3. Représentation graphique

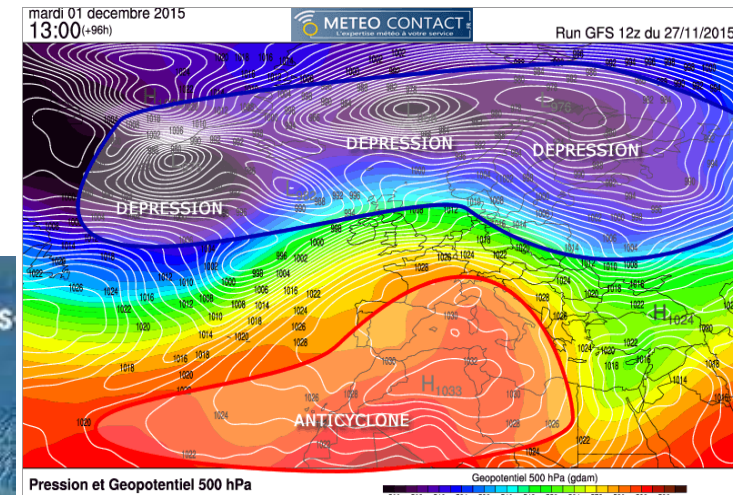
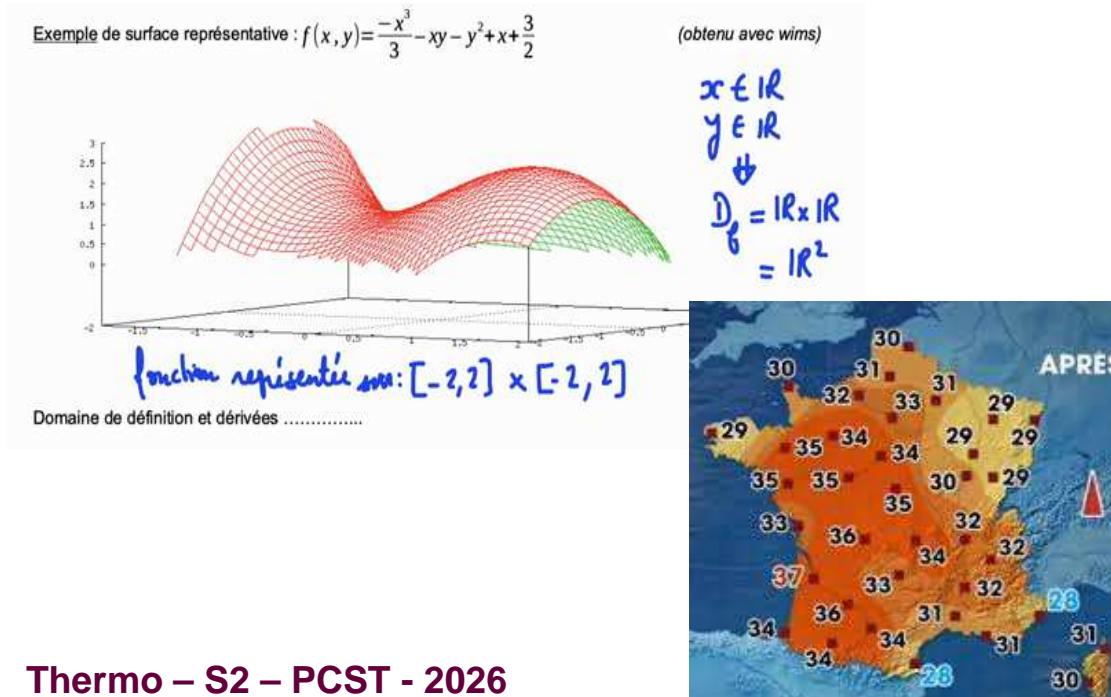
1. Fonction à plusieurs variables

Exemples de fonctions à plusieurs variables rencontrées en physique :

→ Énergie potentielle : $E_p(x, y, z)$

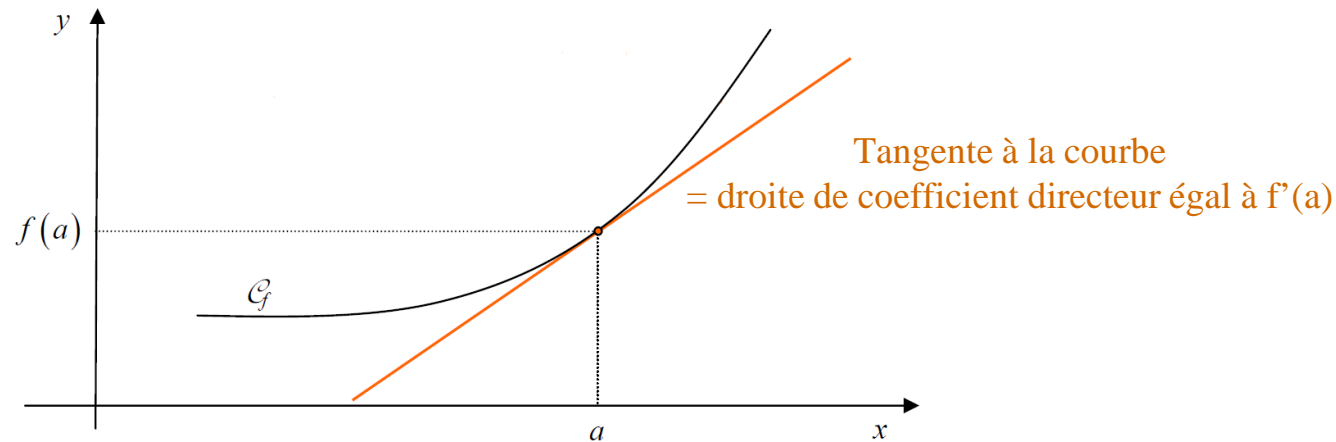
→ Champs électromagnétique : $\vec{E}(x, y, z, t)$ ou $\vec{B}(x, y, z, t)$

→ Pression d'un gaz parfait : $P(n, V, T) = \frac{nRT}{V}$



1.1 - Rappels sur la dérivée et la différentielle

Soit $f(x)$ une fonction continue sur \mathbb{R} , de courbe représentative C_f :



→ $f'(x) = \frac{df(x)}{dx}$ est la fonction dérivée de $f(x)$

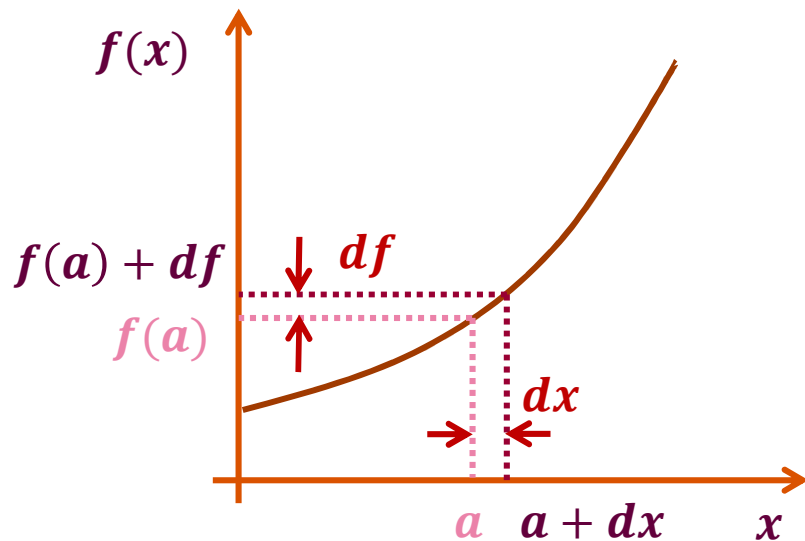
→ indication du taux d'accroissement de la fonction en x (mesure du sens et de l'ampleur de la variation de $f(x)$)

→ $f'(a)$ est la pente de la tangente à la courbe en $x = a$

1.1 - Rappels sur la dérivée et la différentielle

On note $df = f'(x)dx$ la différentielle de $f(x)$.

- ▶ df représente la « petite » variation de f quand x varie de a à $a + dx$



$$df = f(x + dx) - f(x)$$

si on parcourt C_f dans le sens des x croissants $dx > 0$ et :

→ $df > 0$ quand f est croissante

→ $df < 0$ quand f est décroissante

1.1 - Rappels sur la dérivée et la différentielle

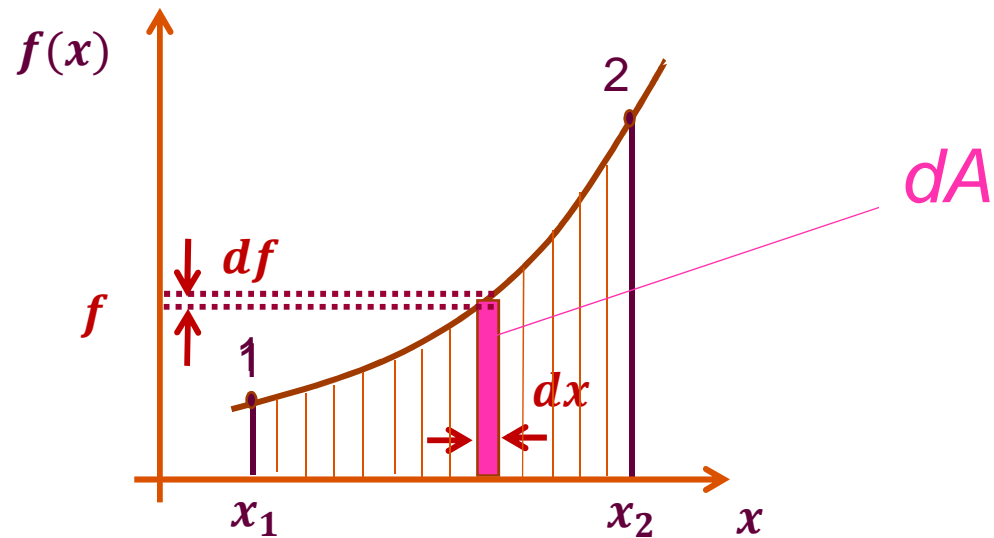
→ Quelques exemples :

fonction	Dérivée	différentielle
Ax^n	nAx^{n-1}	$nAx^{n-1}dx$
e^x	e^x	$e^x dx$
$\ln(x)$	$\frac{1}{x}$	$\frac{dx}{x}$
$\sin x$	$\cos x$	$\cos x dx$

→ Règles de calcul pour des sommes ou des produits de fonctions :

fonction	Dérivée	différentielle
$u + v$	$u' + v'$	$du + dv$
$u \cdot v$	$u' \cdot v + v' \cdot u$	$vdu + u dv$
$\frac{u}{v}$	$\frac{u' \cdot v - v' \cdot u}{v^2}$	$\frac{vdu - u dv}{v^2}$

1.2 - Rappels sur l'intégrale



$dA = f dx$ représente l'aire sous la courbe pour une variation dx

$I = \int dA = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx$ représente l'aire sous la courbe entre les points 1 et 2

1.3 - Dérivées partielles de fonctions à plusieurs variables

Dérivée d'une fonction à plusieurs variables $f(x, y)$:

- dérivée partielle de f par rapport à x : $\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y$ ← y reste constant
- dérivée partielle de f par rapport à y : $\left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x$ ← x reste constant

Exemples :

- 1) exprimer les dérivées partielles de la fonction $f(x, y) = 3x^2y^3 + x + 2xy - 3$
- 2) Exprimer les dérivées partielles de la pression d'un gaz parfait

$$P(T, V, N) = \frac{NRT}{V}$$

1.3 - Dérivées partielles de fonctions à plusieurs variables

Dérivée d'une fonction à plusieurs variables $f(x, y)$:

- dérivée partielle de f par rapport à x : $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ ← y reste constant
- dérivée partielle de f par rapport à y : $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$ ← x reste constant

Exemples :

- 1) exprimer les dérivées partielles de la fonction $f(x, y) = 3x^2y^3 + x + 2xy - 3$
- 2) Exprimer les dérivées partielles de la pression d'un gaz parfait

$$P(T, V, N) = \frac{NRT}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{NR}{V} ; \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T,V} = \frac{RT}{V} ; \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{NRT}{V^2}$$

1.4 - Différentielle de fonctions à plusieurs variables

Différentielle d’une fonction d’état f (notée df) :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

comment f varie si on change x comment f varie si on change y

→ indique comment f varie quand x varie de x à $x+dx$ **et** quand y varie de y à $y+dy$

Exemple : $P(T, V, N) = \frac{NRT}{V}$

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{N,V} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{T,V} dN + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} dV$$

$$dP = \frac{NR}{V} dT + \frac{RT}{V} dN - \frac{NRT}{V^2} dV$$

1.5 - Forme différentielle et différentielle totale

On note $\delta X = A(x, y)dx + B(x, y)dy$ une **forme différentielle** de la grandeur X .

Si X est une **fonction d'état** $X(x, y)$ alors on a $A(x, y) = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y$ et $B(x, y) = \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x$

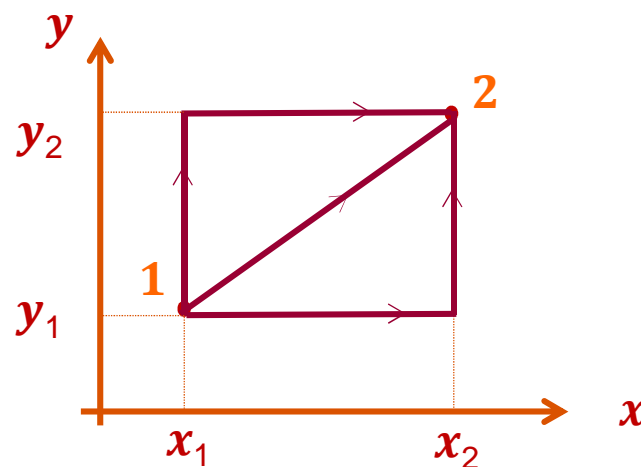
et $\left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_x$ **condition de Schwarz**

On peut alors écrire : $\delta X = dX$ et dX est dite "**différentielle totale**"

On peut donc définir $X(x, y)$ pour tout point $M(x, y)$.

$\Delta X_{12} = X(2) - X(1) \quad \forall$ le chemin suivi.

$\Delta X_{12} = 0$ si (1) = (2)



1.5 - Forme différentielle et différentielle totale

On note $\delta X = A(x, y)dx + B(x, y)dy$ une **forme différentielle** de la grandeur X .

- Si la condition de Schwarz n'est pas vérifiée alors X est dite « grandeur de parcours » ou « grandeur d'échange » ou « grandeur de transformation »

L'intégration de δX entre 2 états dépend du chemin suivi. Il n'existe pas de fonction $X(x, y)$.

→ **Les différentielles de fonction d'état sont des différentielles totales (df)**

→ **Les différentielles de grandeurs de parcours sont des « formes différentielles » (δf)**

Attention à la notation !

$\partial \neq \delta$

« d rond »

utilisée pour les dérivées partielles

« delta »

utilisée pour une forme différentielle

1.5 - Forme différentielle et différentielle totale

→ Les formes différentielles suivantes sont-elles des dt ?

a) $\delta f = (y^2 - 3)xdx + (1 + x^2)ydy$

b) $\delta f = (3x^2 + y^2)dx + (2x - y^2)dy$

1.5 - Forme différentielle et différentielle totale

→ δf est une différentielle totale si on peut écrire $df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$

▶ $\delta f = (y^2 - 3)xdx + (1 + x^2)ydy$

$$\frac{\partial[(y^2-3)x]}{\partial y} = 2xy \text{ et } \frac{\partial[(1+x^2)y]}{\partial x} = 2xy \rightarrow \delta f = df \text{ (dt)}$$

▶ $\delta f = (3x^2 + y^2)dx + (2x - y^2)dy$

$$\frac{\partial[3x^2+y^2]}{\partial y} = 2y \text{ et } \frac{\partial[2x-y^2]}{\partial x} = 2 \rightarrow \delta f \text{ n'est pas une dt}$$

1.5 - Forme différentielle et différentielle totale

→ Détermination de $f(x, y)$ à partir de sa différentielle

$$df = (y^2 - 3)xdx + (1 + x^2)ydy \text{ est une d.t.}$$

On peut donc écrire :

$$df = \left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y dx + \left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x dy$$

1.5 - Forme différentielle et différentielle totale

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = (y^2 - 3)x$$

donc en intégrant par rapport à x en considérant y cst:

$$f(x, y) = \frac{y^2 - 3}{2}x^2 + h(y)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = (1 + x^2)y = yx^2 + \frac{\partial h(y)}{\partial y} \Rightarrow \frac{\partial h(y)}{\partial y} = y$$

soit par intégration : $h(y) = \frac{y^2}{2} + c$

$$f(x, y) = \frac{y^2 - 3}{2}x^2 + \frac{y^2}{2} + c$$

2. Représentation graphique

Diagramme de Clapeyron : P(V)

➤ Transformation réversible

- Chemin A : isobare à P_1 puis isochore à V_2
- Chemin B : isochore à V_1 puis isobare à P_2

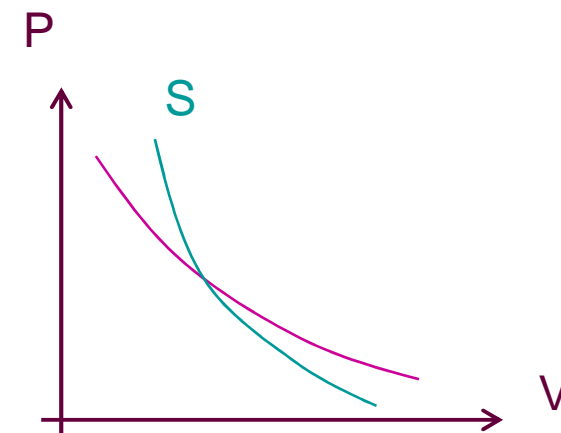
➤ Transformation irréversible : on ne peut pas représenter de parcours

Comparaison de variation de grandeurs

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\chi_T > \chi_S$$

$$\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$$



Partie 1 -THERMODYNAMIQUE :

Concepts et outils

III. Pression et température : variables thermomécaniques

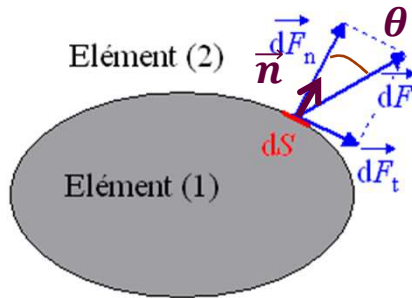
1. Pression : variable mécanique

→ Définition, relation de la statique des fluides, loi de l'hydrostatique

2. Température : variable thermique

→ Principe 0, d'une grandeur repérable à une grandeur mesurable

1 – Pression : paramètre mécanique

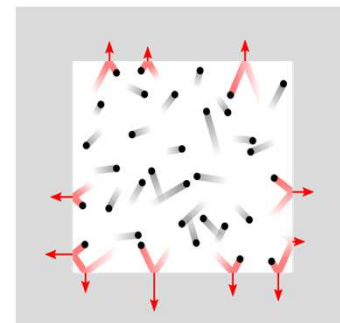


$$P = \frac{d\vec{F} \cdot \vec{n}}{dS} = \frac{dF_n}{dS} = \frac{dF \cos \theta}{dS}$$

« effort » réparti sur une surface



- Fluide : pression \Leftrightarrow chocs des molécules sur les parois du contenant
- Pression : intensive, indépendante de l'orientation de la surface
- Dimension : $ML^{-1}T^{-2}$
- Unité S.I. = Pascal (Pa) = 1 N/m^2
- Pression atmosphérique : $P_{\text{atm}} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
(pression moyenne de l'air à la surface de la terre)



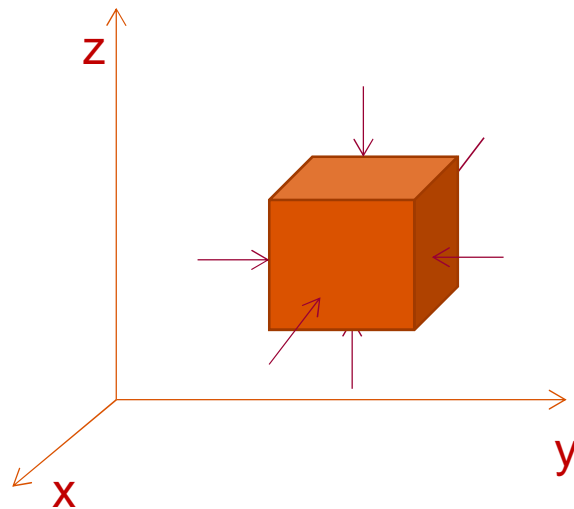
1 – Pression : paramètre mécanique

→ Equilibre d'un fluide dans le champ de pesanteur

B.F. sur volume dV : poids et forces de pression

PFS (Principe Fondamental de la Statique) :

$$\sum \vec{F} = \vec{0}$$



- Projection sur (O, x) :

$$P(x, y, z)dydz - P(x + dx, y, z)dydz = 0$$

- Projection sur (O, y) :

$$P(x, y, z)dxdz - P(x, y + dy, z)dxdz = 0$$

- Projection sur (O, z) :

$$P(x, y, z)dxdy - P(x, y, z + dz)dxdy = \rho(x, y, z)gdxdydz$$

→ P ne dépend que de z et :

$$dP = P(x, y, z + dz) - P(x, y, z)$$

$$\frac{dP}{dz} = -\rho(x, y, z)g$$

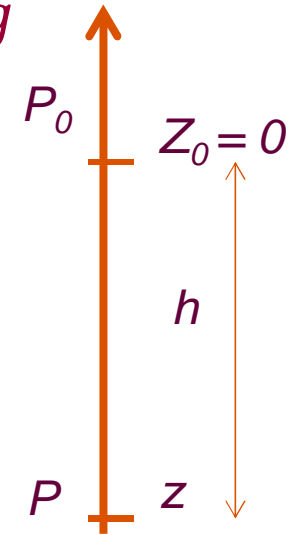
1 – Pression : paramètre mécanique

Fluide incompressible : $\rho(x, y, z) = \text{cste} \rightarrow \frac{dP}{dz} = -\rho g$

soit : $P(z) = -\rho g z + \text{cste}$

$$P(z) = P_0 + \rho g(z_0 - z) = P_0 + \rho g h$$

(loi de l'hydrostatique)



$P(z)$ = champ de pression hydrostatique

!! on a considéré $g = \text{cst}$, en réalité g dépend de z et de la latitude!

$(9,78 < g < 9,83 \text{ soit } \frac{\Delta g}{g} < 0,5\%)$

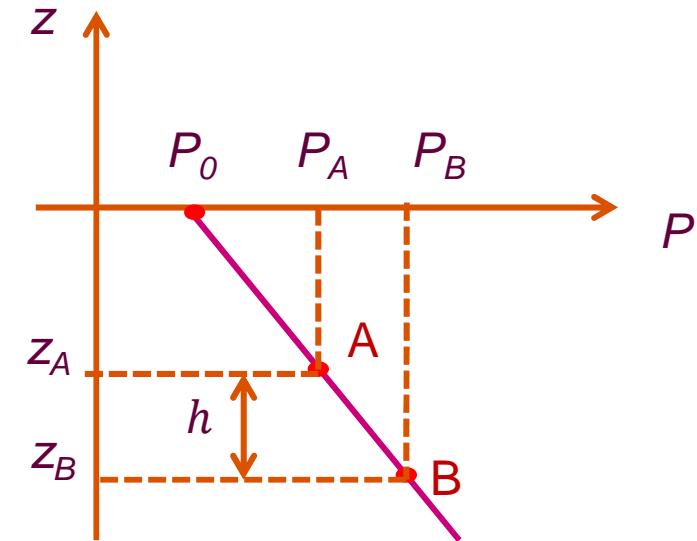
1 – Pression : paramètre mécanique

Conséquences

- Surfaces isobares = plans horizontaux
- Surfaces séparant 2 fluides non miscibles = plans horizontaux
- $P_B - P_A = \rho g(z_B - z_A) = \rho g h$

Exercice :

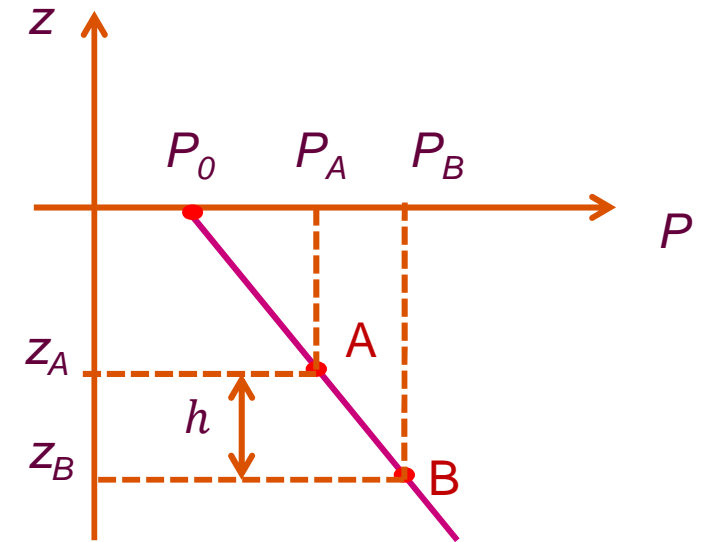
Evaluer la pression exercée sur un
Sous-marin à une profondeur de 38 m.



1 – Pression : paramètre mécanique

Conséquences

- Surfaces isobares = plans horizontaux
- Surfaces séparant 2 fluides non miscibles = plans horizontaux
- $P_B - P_A = \rho g(z_B - z_A) = \rho g h$



Exercice :

Evaluer la pression exercée sur un
Sous-marin à une profondeur de 38 m.

$$P(38m) = 1,013 \cdot 10^5 + 1000 \times 9,81 \times 38 = 4,74 \cdot 10^5 Pa$$

1 – Pression : paramètre mécanique

Applications à la mesure des pressions

➤ Expérience de Torricelli :

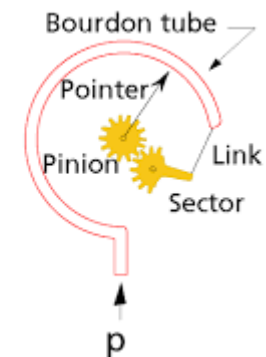
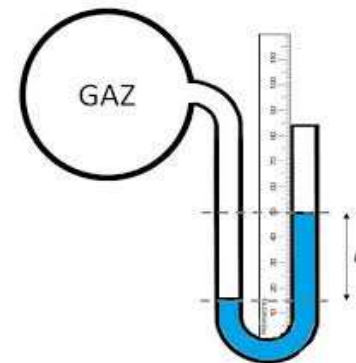
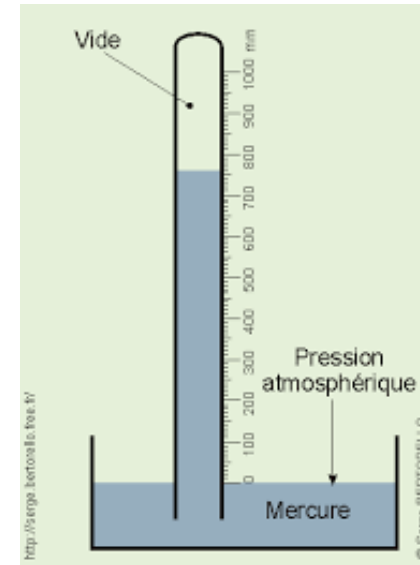
- Premier vide permanent
- Mesure de P_{atm} en mmHg

- $1 \text{ mmHg} = 1 \text{ torr} = 10^{-3} \times 13595 \times 9,81 = 133,32 \text{ Pa}$

- $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$

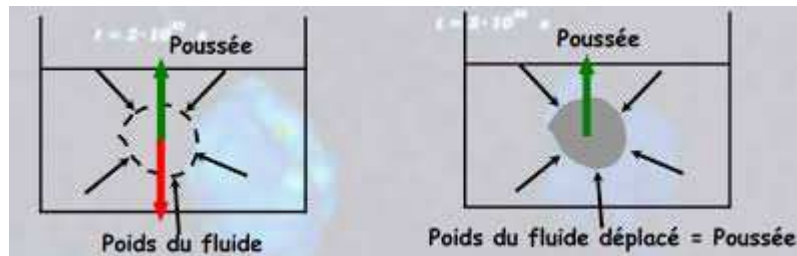
- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

➤ Baromètre (P_{atm}) – manomètre Pression de jauge (ΔP)



1 – Pression : paramètre mécanique

→ La poussée d'Archimède

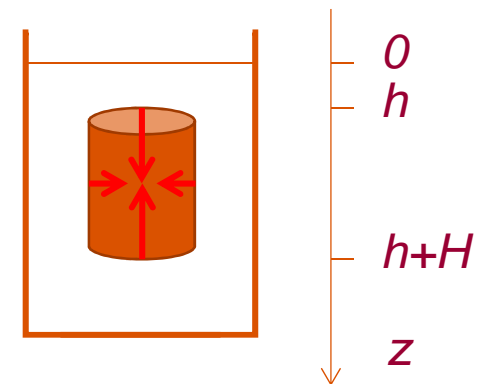


« Tout corps plongé dans un système de fluides en équilibre reçoit de celui-ci une poussée dirigée de bas en haut égale en valeur absolue au poids du fluide déplacé »

BF sur une portion de fluide cylindrique ($V = AH$) :

- $\vec{F}_h, \vec{F}_{h+H}, \vec{F}_{lat}$
- $\vec{P} = \rho V \vec{g}$

$$\sum \vec{F}_{pression} = -\rho g V \vec{u}_z = \vec{\pi}_a$$



2 - La température : paramètre thermique

Principe zéro de la thermodynamique :

« Deux corps en équilibre thermique avec un troisième se trouvent en équilibre entre eux »



→ Un système est dit en équilibre thermique s'il possède la même température en chacun de ses points.

⇒ La température est la grandeur intensive permettant de caractériser les système en équilibre thermique entre eux

⇒ 1 équilibre thermique = 1 température θ

Partie 1 – III – Pression et température : variable thermomécaniques

2. La température : paramètre thermique

Température : une grandeur repérable

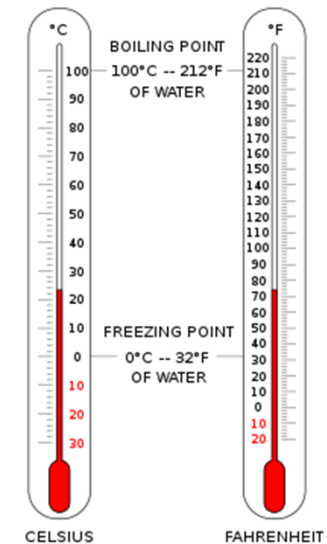
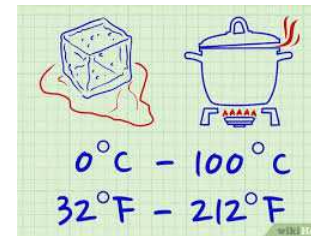
- Nécessité de 3 arbitraires : la température est une grandeur repérable!
 - Système (= thermomètre)
 - Grandeur thermométrique (longueur, résistance, fem...)
 - Relation entre la grandeur mesurée et θ (= échelle)

- Échelles empiriques à partir de 2 points fixes :

Fahrenheit (US) - Celsius (reste du monde)

$$T_F = \frac{9}{5}T_C + 32^\circ F$$

$$T_C = \frac{5}{9}(T_F - 32)^\circ C$$

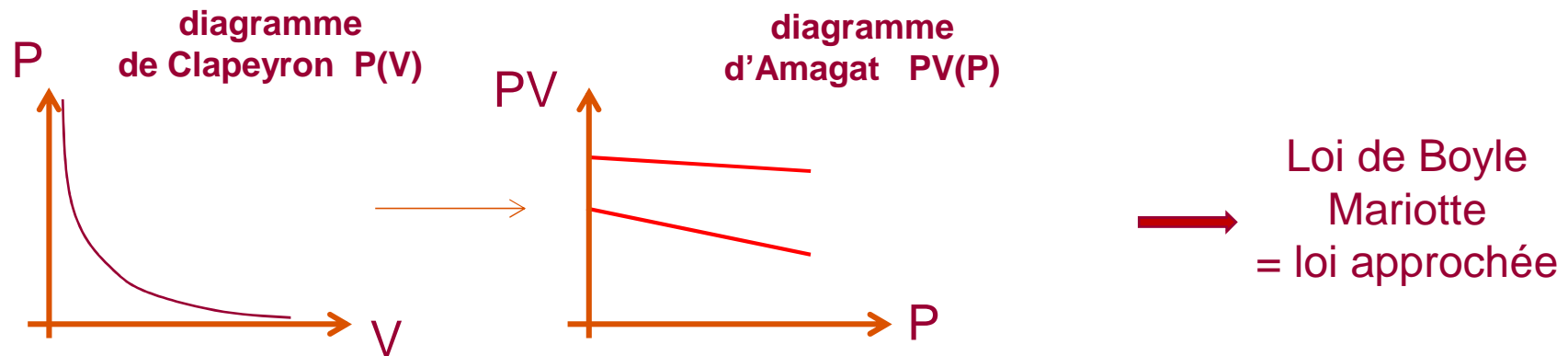


Échelle Celsius - échelle centigrade : $l = A + B\theta$

$$\begin{cases} l_0 = A \\ l_{100} = A + 100B \end{cases} \rightarrow \text{équation thermométrique : } \theta = 100 \frac{l - l_0}{l_{100} - l_0}$$

2. La température : paramètre thermique

Lois de Boyle (1662)-Mariotte (1676) : à t const, PV est « sensiblement constant »



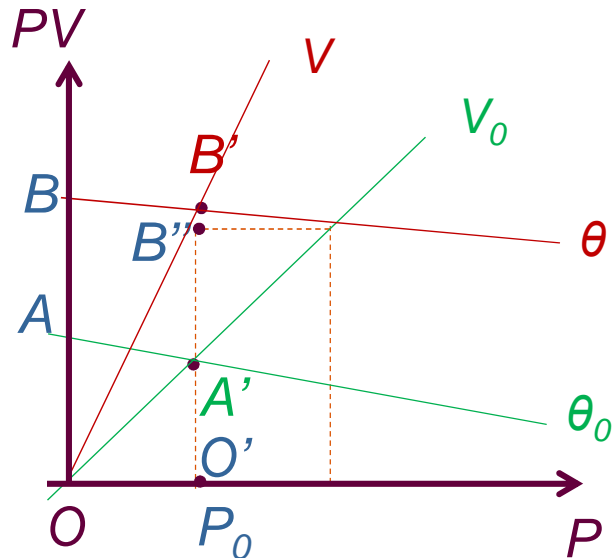
Lois de de Charles et Gay Lussac (dilatation des gaz) :

$$V = V_0 \left(1 + \alpha_0^t (\theta - \theta_0) \right) \quad \alpha_0 \text{ Coefficient de dilatation iso P moyen}$$

$$P = P_0 \left(1 + \beta_0^t (\theta - \theta_0) \right) \quad \beta_0 \text{ Coefficient de variation de P isoV}$$

où θ , temp ($^{\circ}\text{C}$), V_0 et P_0 , V et P @ 0°C

2. La température : paramètre thermique



$$\alpha_{t_0}^t = \frac{V - V_0}{V_0(\theta - \theta_0)} = \frac{A'B'}{O'A'(\theta - \theta_0)}$$

$$\beta_{t_0}^t = \frac{P - P_0}{P_0(\theta - \theta_0)} = \frac{A'B''}{O'A'(\theta - \theta_0)}$$

Si $V_0 \rightarrow \infty$, isochore devient verticale : droite $P = 0$ (limite gaz inf^t raréfié)

- $A' \rightarrow A$
- $B', B'' \rightarrow B$

soit $\alpha = \beta$ dans la limite des gaz infiniment raréfiés

2. La température : paramètre thermique

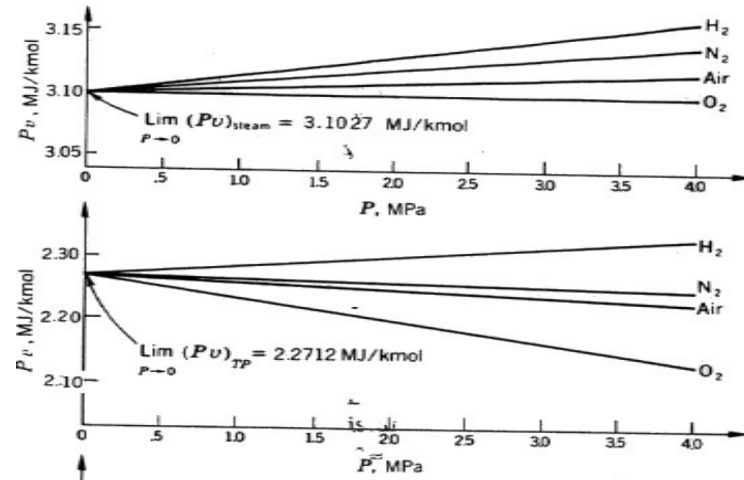
expérimentalement

→ mêmes ordonnées à l'origine

→ Mesures : $\alpha = \beta = 0,00366 = \frac{1}{273,15}$

$$V = V_0 \left(\frac{273,15 + \theta_{\circ C}}{273,15} \right)$$

$$P = P_0 \left(\frac{273,15 + \theta_{\circ C}}{273,15} \right)$$



→ En posant $T = 273,15 + t_c$ on peut définir une grandeur **mesurable** :

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} \text{ et } \frac{P}{P_0} = \frac{T}{T_0} \text{ avec } T_0 = 273,15$$

La température est une grandeur repérable mais non mesurable mais une différence de températures est mesurable!

On peut définir une **échelle absolue**, l'échelle **Kelvin** : $T = \theta(^{\circ}C) + 273,15$ K

→ **1 seul pt fixe** : T° du point triple de l'eau ($T_{\tau} = 0,01^{\circ}C = 273,16$ K)

3. Conditions normales et standard de température et de pression

Conditions normales de températures et de pression (CNTP)

- $P = P_0 = 1 \text{ atm}$
- $T = T_0 = 273,15 \text{ K}$

Conditions standard de températures et de pression (CSTP)

- $P = P^0 = 1 \text{ bar}$ (depuis 1985)
- $T = T^0 = 298,15 \text{ K}$

Partie 1 -THERMODYNAMIQUE :

Concepts et outils

IV. Thermodynamique : terrain de jeu pour la modélisation

1. Equation d'état des gaz parfaits

→ Hypothèses, loi des gaz parfaits, mélanges de gaz parfaits

2. Equation d'état des gaz réels

→ Gaz de Van der Waals, équations du Viriel

3. Equation d'état des phases condensées idéales

1. Gaz parfaits : équation d'état

Equation d'état du GP à partir des Résultats empiriques pour les gaz raréfiés

Boyle-Mariotte → $PV = f(T)$

Charles (1787) → $V \propto T$ à P cste

Gay-Lussac (1802) → $P \propto T$ à V cste

Avogadro (1811) : « Des volumes égaux de gaz différents pris dans les mêmes conditions de température et de pression contiennent la même quantité de matière » → $\frac{V}{n} = f(P, T)$

Equation d'état :

$$P.V=n.R.T$$

- P en Pa
- V en m³
- n en mole
- T en K

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

1. Gaz parfaits - fondement microscopique

(théorie cinétique des gaz)

Hypothèses :

- Particules en mouvement incessant (agitation thermique)
- Particules assimilées à des points matériels
- Molécules de taille négligeable/distance intermoléculaire moyenne : pas d'interactions en dehors des chocs considérés comme élastiques
- Répartition spatiale homogène et distribution des vitesses isotrope (identique dans tt l'espace)

On montre que la pression cinétique s'écrit : $P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m u^2$

$(u^2 = \langle v^2 \rangle = \frac{2}{m} \langle \varepsilon \rangle$: vitesse quadratique moyenne d'une particule)

Par identification, on obtient : $\langle \varepsilon_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$ où $k_B = \frac{R}{N_A}$ (constante de Boltzmann)

⇒ La température est la « mesure » de l'agitation thermique.

1. Gaz parfaits : mélanges de gaz parfaits

→ **Hypothèses :**

- Chacun des gaz du mélange doit être considéré comme parfait
- Le mélange peut lui aussi être considéré comme parfait (pas d'interactions entre constituants ≠)

→ **Pression partielle p_i** : pression du gaz i s'il occupait seul le volume V

$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

→ **Pression du mélange (gp):** $PV = nRT = RT \sum_i n_i = \sum_i p_i V$

Loi de Dalton :

$$P = \sum_i p_i$$

La pression totale d'un mélange idéal de gaz parfaits est égale à la somme des pressions partielles des différents constituants quel que soit leur nombre.

1. Gaz parfaits : mélanges de gaz parfaits

→ Extension de la loi de Dalton:

n_i : nombre de moles du gaz i ,

n : nombre total de moles

p_i : pression partielle du gaz i

Fraction molaire du gaz i : $x_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i}{n}$

Equation des gaz parfaits pour le gaz i : $P_i = \frac{n_i RT}{V}$

Equation des gaz parfait pour le mélange : $P = \frac{nRT}{V}$

$$\frac{p_i}{P} = \frac{n_i}{n} = x_i$$

2. Les gaz réels

→ Equation de Van der Waals

Corrections /gp :

- Chaque molécule occupe un volume fini

$$V \rightarrow V - nb \quad (b = \text{covolume})$$

- Prise en compte des interactions

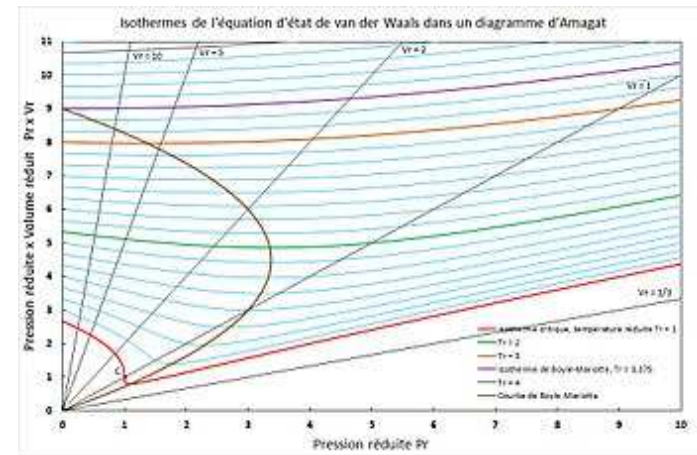
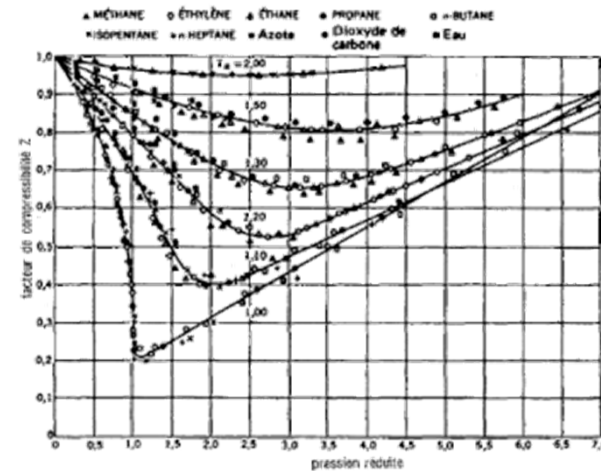
$$P \rightarrow P + \frac{an^2}{V^2}$$

Interactions
coulombiennes
 $\propto c^2 = \left(\frac{n}{V}\right)^2$

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

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

Équation de Van der Waals



2. Les gaz réels

Développements du Viriel

→ ajustement des isothermes par des développements en puissances de $\frac{1}{V}$ ou de P

$$PV = RT \left(1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \right)$$

$$PV = RT(1 + B'(T)P + C'(T)P^2 \dots)$$

(on se limite généralement au 2^{ème} ordre)

Table 5-1 Virial coefficients for nitrogen

T, K	B, $\frac{10^{-3} \text{ m}^3}{\text{kmol}}$	C, $\frac{10^{-4} \text{ m}^6}{\text{kmol}^2}$	D, $\frac{10^{-5} \text{ m}^9}{\text{kmol}^3}$	E, $\frac{10^{-6} \text{ m}^{12}}{\text{kmol}^4}$	F, $\frac{10^{-7} \text{ m}^{15}}{\text{kmol}^5}$
80	-250.80	210	-2000	⋮	
90	-200.50	135	-1000	⋮	
100	-162.10	85	-600		
110	-131.80	65	-200		
120	-114.62	48	-27		
150	-71.16	22	13	-12.3	4.1
200	-34.33	12	14	-11.8	3.6
273	-9.50	8.2	16	-7.5	-1.6

3. Equation d'état des phases condensées

→ **Modèle de la phase condensée idéale**

Une phase condensée (solide ou liquide) est dite idéale si :

- **Incompressible** : $V(P) = cste$
- **Indilatable** : $V(T) = cste$

→ équation d'état : $V = cste \Leftrightarrow dV = 0$

→ le volume molaire ou massique est constant :

$$v_{mol} = \frac{V}{n} = cst, \quad v_{mass} = \frac{V}{m} = cst,$$

$$\rho = \frac{m}{V} = cst$$

→ **Limite du modèle**

- Modèle suffisant tant qu'on reste loin du Point critique C : $T \ll T_c$ et $P \ll P_c$

