

GENERALITES

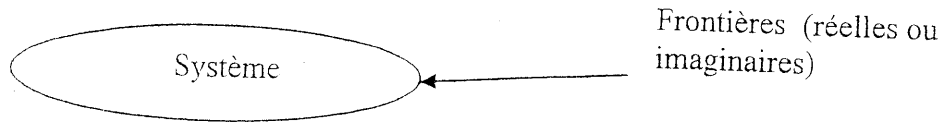
I – Concepts généraux de la thermodynamique

L'étude de la thermodynamique nécessite l'emploi d'un vocabulaire très précis. Ce paragraphe est un catalogue des notions, concepts et définitions que l'on retrouvera tout au long de ce cours. Toutes les définitions se rapportent à des échantillons macroscopiques homogènes, linéaires et isotropes (c'est à dire que les propriétés physiques sont identiques dans toutes les directions).

1) – Notion et propriétés d'un système

On appelle système thermodynamique un corps ou un ensemble de corps contenus à l'intérieur d'une partie de l'espace et limitée par une surface réelle (gaz dans une enceinte) ou imaginaire (liquide dans un tube à essai ouvert à l'air libre).

Tout le reste de l'univers est appelé « milieu extérieur ».



Le système peut échanger avec le milieu extérieur de l'énergie ou de la matière à travers la surface qui le délimite.

Lorsque le système :

- échange de la matière et de l'énergie ou non avec le milieu extérieur, le système est dit ouvert.
- n'échange pas de la matière avec le milieu extérieur, le système est dit fermé.
- n'échange ni énergie ni matière avec le milieu extérieur, le système est dit isolé.

Système	Echange de matière	Echange d'énergie
Isolé	Non	Non
Fermé	Non	Oui
ouvert	Oui	Oui

La description physique d'un système nécessite la connaissance d'un certain nombre de paramètres. L'état d'un système est défini par l'ensemble de ses caractéristiques (propriétés).

A l'échelle macroscopique, l'expérience montre que l'état d'un système peut être décrit par la connaissance d'un petit nombre de paramètres mesurables tels que le volume, la pression, la température, la composition... Ce sont les grandeurs ou les variables d'état du système.

On distingue deux sortes de grandeurs mesurables :

- i) *Les grandeurs extensives* : elles sont relatives au système entier et additives lors de la réunion de deux systèmes. *Exp.* : masse, charge électrique, volume, ...
Exemple : 1g d'un système donné + 1g du même système \Rightarrow 2g de ce système. La masse est une grandeur extensive.
- ii) *Les grandeurs intensives* : elles sont définies en un point, et sont indépendantes de la quantité de matière. *Exp.* : la pression, la masse volumique, la concentration, la température,
Exemple : Soit une masse m_1 d'un système donné de température $T_1=20^\circ\text{C}$, soit une autre masse m_2 du même système à la température $T_2=35^\circ\text{C}$. Le mélange de ces deux quantités ne donne pas une température finale égale à T_1+T_2 ! La température est une grandeur intensive.

Lorsque les variables d'état d'un système donné restent constantes au cours du temps, le système est dit en équilibre.

2) transformations d'un système

Lorsque de l'extérieur, on modifie certains paramètres à un système initialement en équilibre, ce dernier subit une transformation c'est-à-dire une évolution qui le conduit généralement vers un autre état d'équilibre.

Parmi les transformations possibles du système, on distingue :

- transformation quasistatique : il s'agit d'une transformation suffisamment lente pour que le système passe par une suite continue d'états d'équilibre infiniment voisins (dans ce cas les variables d'états peuvent être définies à chaque instant).
- Transformation réversible : il s'agit d'une transformation quasistatique et en plus renversible, c'est-à-dire repassant par les mêmes états d'équilibre en sens opposé. La condition d'équilibre concerne à la fois le système étudié et le milieu extérieur. Cela suppose qu'il n'y a pas de phénomènes dissipatifs tels que les frottements, transferts de matière, ...

Notons qu'une transformation quasistatique ne suffit pas à assurer la réversibilité.

- Transformation infinitésimale : il s'agit d'une transformation qui fait passer le système d'un état d'équilibre vers un autre état d'équilibre infiniment voisin.
- Transformation réelle : toutes les transformations réelles sont irréversibles. L'existence de frottements mécaniques, visqueux, de flux de matière, de chaleur ... implique l'irréversibilité. Les transformations naturelles et spontanées sont irréversibles et ne peuvent se dérouler que dans un seul sens : le sens de l'évolution du temps.

Quelques transformations particulières :

- Transformation isobare : transformation à pression constante
- Transformation isochore : transformation à volume constant
- Transformation isotherme : transformation à température constante
- Transformation adiabatique : transformation sans échange de chaleur avec le milieu extérieur.

Lorsque l'état initial et l'état final, après une suite de transformations, sont identiques, la transformation est dite cyclique.

Etat initial $\rightarrow\rightarrow$ (suite de transformations) $\rightarrow\rightarrow$ état final \equiv état initial

⇒ La transformation est cyclique

3) Equation d'état

Les variables d'état ne sont pas toutes indépendantes mais liées entre elles par des équations du type $f(P, V, T) = 0$; cette équation est appelée équation d'état du système. Elle représente les propriétés du système dans l'état d'équilibre.

Cette équation permet d'obtenir une des variables en fonction des deux autres qui sont considérées comme indépendantes.

$$P=P(V, T), \quad T=T(P, V) \quad \text{et} \quad V=V(P, T).$$

⇒ On représente les évolutions d'un système dans des diagrammes. Le plus souvent, on utilise le diagramme de Clapeyron $P=f(V)$ et le diagramme d'Amagat $PV=f(P)$.

Exemple : représentation d'une transformation isotherme d'un gaz parfait (transformation à $T=cte$).

Soit un gaz parfait, son équation d'état s'écrit :

$$PV = nRT \quad \text{ou} \quad PV - nRT = 0$$

Clapeyron : $PV = nRT \Rightarrow P = nRT/V \Rightarrow$ fonction du type : $y = A/x$

Amagat : $PV = nRT = cte \Rightarrow$ fonction du type : $y = cte = f(x)$.

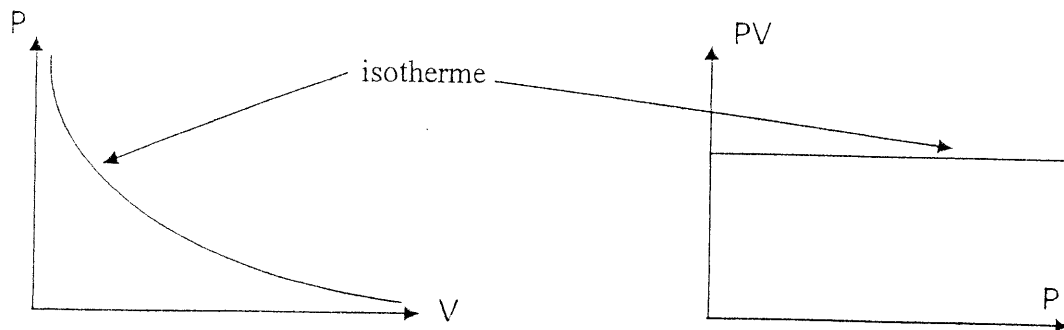


Diagramme de Clapeyron

Diagramme d'Amagat

Remarque :

a) Fonction d'état

Il existe en thermodynamique des fonctions F liées aux variables d'états telles qu'au cours d'une transformation $\Delta F = F(\text{finale}) - F(\text{initiale})$ est indépendante du chemin suivi.

⇒ F est dite fonction d'état ⇒ dF est une différentielle totale.

Au cours d'un cycle de transformation $\Delta F = 0$.

Exemples de fonctions d'états : U (énergie interne), H (enthalpie), S (entropie).

b) Surface caractéristique

On a vu que l'équation d'état représente les propriétés du système dans l'état d'équilibre.

L'équation $f(P, V, T) = 0$ représente dans l'espace (P, V, T) l'équation d'une surface caractéristique.

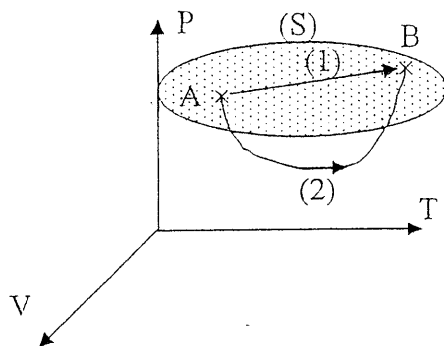
Elle constitue par conséquent le lieu des états d'équilibre du système. Une transformation réversible qui est constituée d'états d'équilibre appartient donc à cette surface.

Exemple : Considérons deux transformations (1) et (2) entre deux états d'équilibre A et B. La transformation (1) est réversible et (2) irréversible. A et B sont deux états d'équilibre
 $\Rightarrow A \text{ et } B \in \text{la surface } (S)$

Etat d'équilibre initial (A) $\rightarrow\rightarrow$ suivant chemin (1) ou (2) $\rightarrow\rightarrow$ Etat d'équilibre final B

transformation (1) = {états d'équilibre} \Rightarrow transformation (1) \in à la surface (S)

transformation (2) = irréversible \Rightarrow transformation (2) \notin à la surface (S)



II – THERMOMETRIE :

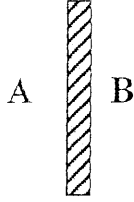
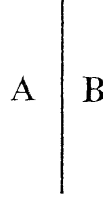
Alors que très tôt dans son histoire, l'homme s'est révélé capable de mesurer des distances ou des durées, il lui a longtemps été impossible d'évaluer quantitativement une température. Les expériences de mesure de la température ont progressé très lentement à cause, en grande partie, du fait que les esprits ne s'accordaient pas sur la nature de la grandeur à mesurer. Pendant très longtemps, on a confondu température et chaleur, il a fallu attendre la fin du 18^{ème} siècle pour que le physicien Joseph Black prouve la distinction entre ces deux notions.

La température est une notion physique fondamentale qui entre en compte dans toutes les études thermodynamiques. Elle est la traduction macroscopique de l'énergie d'agitation thermique des molécules. La température est d'origine physiologique (sensation du "chaud" et du "froid"). Cette sensation tactile (toucher) est fortement subjective (non fidèle). Il est donc nécessaire de la repérer à l'aide d'une grandeur mesurable, c'est le but de la thermométrie.

1) Equilibre thermique et principe zéro de la thermodynamique

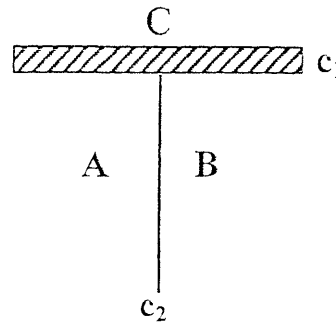
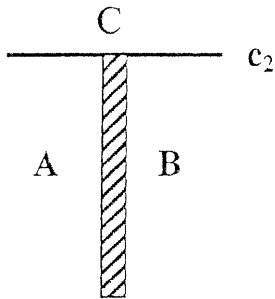
On a vu dans la 1^{ère} partie de ce chapitre qu'un système laissé seul sans intervention extérieure évolue vers un état où les variables qui le caractérisent (température, ...) restent invariables, on dit que le système est dans un état d'équilibre.

Considérons deux systèmes A et B dans leurs états d'équilibre. Quand ils sont séparés par une cloison adiabatique c_1 , les deux systèmes A et B demeurent dans leurs états d'équilibre respectifs.

cloison adiabatique c_1 A et B séparéscloison c_2 A et B en contact

Lorsqu'ils sont mis en contact par l'intermédiaire d'une cloison c_2 (sans qu'il y ait déplacement macroscopique de la matière), les équilibres précédents évoluent vers un état d'équilibre final différent des deux précédents. On dit que les systèmes A et B sont en équilibre thermique entre eux.

Considérons maintenant 3 systèmes A, B et C, chacun étant dans son état d'équilibre.

 c_1

Séparons A et B et mettons les en contact avec C. On attend que l'équilibre thermique soit atteint puis on sépare C de A et B et on met A et B en contact. L'expérience montre que A et B n'évoluent pas : ils étaient donc déjà en équilibre thermique.

Principe de l'équilibre thermique ou principe "zéro" de la thermodynamique :

- Deux corps, mis en contact prolongé, se mettent en équilibre thermique.
- Deux corps, en équilibre thermique avec un même troisième, sont en équilibre thermique entre eux.

Les systèmes en équilibre thermique ont une même propriété : ils sont à la même température.

Ainsi, la température est définie comme une grandeur physique dont l'égalité caractérise l'équilibre thermique de plusieurs systèmes.

2) Repérage de la température :

- Pour repérer la température d'un système (S), nous amenons un système appelé thermomètre en équilibre thermique avec (S). Un thermomètre est un appareil destiné à mesurer la température d'un corps.
- La grandeur physique du thermomètre qui varie lors du contact thermique avec (S) représente la grandeur thermométrique x . La valeur obtenue pour x , à l'équilibre thermique, dépend de la température notée : θ .
- La fonction $\theta(x)$ désigne la fonction thermométrique.

- Citons quelques grandeurs thermométriques usuelles :
 - o Le volume d'un liquide donné (ou sa hauteur), dans un tube surmontant un réservoir.
 - o Le volume d'une certaine masse d'un gaz, maintenu à pression constante.
 - o La pression d'une certaine masse d'un gaz maintenu à volume constant
 - o La résistance d'un fil conducteur (platine, thermistance...)
 - o La force électromotrice (f.e.m) d'un thermocouple (platine/platine rhodié...).

3) Echelles thermométriques

La mesure de la grandeur thermométrique sert à repérer la température. La fonction thermométrique doit être simple et l'échelle thermométrique doit être commode et universellement reconnue.

a) Echelle affine centésimale à deux points fixes

On choisit, pour sa simplicité, la fonction affine comme fonction thermométrique :

$$\theta(x) = c_1 x + c_2; \quad c_1 \text{ et } c_2 \text{ étant deux constantes à déterminer.}$$

Par convention, il est postulé que :

- $\theta = 0$, au point « glace » (eau en équilibre thermique avec la glace sous la pression atmosphérique)
- $\theta = 100$, au point « vapeur », (vapeur d'eau en équilibre avec l'eau sous la pression atmosphérique).

Soient : x_0 : la valeur indiquée par le thermomètre au point glace (0)

x_{100} : la valeur indiquée par le thermomètre au point vapeur (100)

Exprimons θ en fonction de x à l'aide des points glace et vapeur ; il vient :

$$\begin{cases} 0 = c_1 x_0 + c_2 \\ 100 = c_1 x_{100} + c_2 \end{cases} \Rightarrow \theta(x) = 100 \left(\frac{x - x_0}{x_{100} - x_0} \right)$$

La température ainsi définie est une grandeur repérable.

Les diverses échelles centésimales, correspondant à des thermomètres différents, ne coïncident pas (sauf aux points 0 et 100). Par exemple, les indications données par des thermomètres à mercure et à alcool ne concordent pas.

b) Echelle à un seul point fixe – échelle absolue.

L'étude expérimentale montre que pour une quantité de gaz fixée, le produit (PV) d'un gaz donné est fonction uniquement de la température lorsque la pression P tend vers 0 (\forall le gaz).

On peut donc prendre comme grandeur thermométrique le produit (PV), lorsque $P \rightarrow 0$. L'échelle absolue est une échelle à un point fixe de la forme :

$$\lim_{P \rightarrow 0} (PV) = aT$$

La température ainsi définie est appelée température absolue et son unité est le *Kelvin* (*K*). Cette échelle est complètement définie par le choix d'un seul point fixe : le point triple de l'eau où les trois états physiques de l'eau (solide, vapeur et liquide) se trouvent en équilibre.

A ce point triple, on attribue la température : $T = 273.16 \text{ K}$ (depuis 1954). Cette valeur a été choisie pour faire coïncider les écarts de température de l'échelle légale avec ceux de l'échelle Celsius ($^{\circ}\text{C}$) antérieurement utilisée.

Ainsi, on peut avoir : $\text{Lorsque } P \rightarrow 0, \frac{(PV)_T}{(PV)_{\text{point triple}}} = \frac{T}{273.16}$

$T=0\text{K}$ est le zéro absolu, c'est la température la plus basse dans l'échelle absolue. Il n'y a pas de températures négatives dans cette échelle !!!

c) Echelle Celsius

La température 0°C correspond à la température de fusion de la glace sous la pression atmosphérique $P=10^5 \text{ Pa}$. Cette température correspond à 273.15 K .

En outre, la mesure du point triple de l'eau dans l'échelle Celsius donne 0.01°C ce qui conduit à poser :

$$T_T = 273.16 \text{ K.}$$

Par convention, l'échelle Celsius est déduite de l'échelle absolue par la translation :

$$t = T - 273,15 \quad (t \text{ en } ^{\circ}\text{C}, T \text{ en } \text{K})$$

d) Echelle Fahrenheit

L'échelle a été choisie pour éviter des valeurs négatives de températures hivernales, le zéro de ce thermomètre correspond à -17.8°C (minimum observé un hiver à Danzig (Gdansk actuellement), ville de Pologne).

Fahrenheit a fixé la valeur de 32° à la fusion de la glace et 96° à la température du corps humain (en réalité la température normale du corps humain correspond à 98.6°F c'est-à-dire 37°C).

La température de l'ébullition de l'eau correspond dans cette échelle à 212° .

Remarque :

Le thermomètre autorisé est le thermomètre à gaz, mais il est d'un emploi très délicat ce qui limite son utilisation à un petit nombre de laboratoires spécialement équipés. Il est surtout utilisé pour mesurer la température de différents points fixes qui définissent l'échelle internationale de température et qui servent dans la réalisation de thermomètres.

Le tableau ci-dessous regroupe les points fixes fondamentaux actuellement utilisés :

Points fixes	Températures (K)
Point triple de l'hydrogène	13.81 K
Ebullition de l'hydrogène à 33 330.6 Pa	17.04 K
Ebullition de l'hydrogène	20.28 K

Le coefficient de dilatation moyenne isobare entre T_0 et T est : $\alpha = \frac{V - V_0}{V_0(T - T_0)}$

La définition exacte de α est donnée pour une transformation infinitésimale
 $(P, T, V) \rightarrow (P, T + dT, V + dV)$ qui s'écrit :

$$\alpha = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P \text{ et s'exprime en } K^{-1}.$$

2) Coefficient de compression (variation de pression) isochore β

On définit de même : $(P_0, T_0, V_0) \rightarrow$ transformation isochore $\rightarrow (P, T, V_0)$

Le coefficient de compression moyenne isochore entre T_0 et T : $\beta = \frac{P - P_0}{P_0(T - T_0)}$

Et le coefficient thermodynamique de compression isochore est défini pour une transformation infinitésimale

$$(P, T, V) \rightarrow (P + dP, T + dT, V)$$

$$\beta = \left. \frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial T} \right|_V \text{ et s'exprime en } K^{-1}.$$

3) Coefficient de compressibilité isotherme χ

Ce coefficient caractérise l'évolution du volume d'un fluide en fonction de la pression, à température constante.

Le signe “-” a été introduit pour avoir un coefficient positif sachant que généralement V diminue quand P augmente.

Pour une transformation infinitésimale : $(P, T, V) \rightarrow (P + dP, T, V + dV)$

Par définition, $\chi = - \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T$ et s'exprime en Pa^{-1} .

4) Ordre de grandeur des coefficients

P = pression atmosphérique, $T = 0^\circ C = 273,15 K$

- pour les gaz : $\alpha = \beta \approx 1/T_0 = 3.6 \cdot 10^{-3} K^{-1}$; $\chi \approx 1/P_0 = 10^{-5} Pa$
- pour les liquide : $\alpha \approx 10^{-3} K^{-1}$; $\chi \approx 10^{-9} Pa$

On peut constater qu'un gaz est entre 3 à 4 fois plus dilatable et des milliers de fois plus compressible qu'un liquide.

5) Relation entre ces coefficients thermoélastiques :

On a vu au chapitre précédent la relation suivante qui existe entre les dérivées partielles dans le cas d'une fonction implicite $f(x, y, z) = 0$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

En l'appliquant dans le cas d'une fonction d'état de la forme $f(P, V, T) = 0$, on obtient la relation suivante :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1$$

Soit en utilisant les définitions des coefficients thermoélastiques :

$$\alpha V * \frac{1}{\beta P} * \frac{1}{-\chi V} = -1 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\alpha = P\beta\chi}$$

Ce résultat montre que ces coefficients thermoélastiques ne sont pas indépendants.

Remarque : Si l'on connaît l'expression de deux de ces coefficients, il est souvent possible de retrouver l'équation d'état du système étudié.

6) Remarque sur les unités et les conventions :

Les unités utilisées en thermodynamiques sont celles du système international, ainsi pour :

La température T : le Kelvin [K] ($273.15 \text{ K} = 0^\circ\text{C}$) ;

Le volume V : [m^3] ($1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ dm}^3 = 1000 \text{ litres}$)

La pression P : [Pa] (Pascal)

Notons que :

$$1 \text{ atm} = 76 \text{ cm de mercure} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \cong 10^5 \text{ Pa}$$

$$\text{On rencontre des fois : } 1 \text{ torr (1 mm de mercure)} = 133.4 \text{ Pa}$$

On parle de conditions normales de pression et de température lorsque :

$$T = 273.15 \text{ K}, P = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa} \Rightarrow \text{un volume molaire } V_m = 22.4 \text{ L}$$

On utilise aussi les conditions usuelles de pression et de température :

$$T = 298.15 \text{ K}, \text{ pression standard } P = 10^5 \text{ Pa} \Rightarrow V_m \cong 24 \text{ L}$$

Lorsque le système échange de l'énergie avec l'extérieur, on verra que cette énergie peut être sous forme de travail W ou de chaleur Q .

Lorsque $W > 0$; $Q > 0 \Rightarrow$ Ils sont reçus par le système du milieu extérieur

Lorsque $W < 0$; $Q < 0 \Rightarrow$ Ils sont fournis par le système au milieu extérieur

IV - Gaz parfaits

L'état gazeux est plus compressible que les autres états. Dès le 17^{ème} siècle, les physiciens se sont intéressés aux propriétés des gaz. Ces études expérimentales des propriétés

thermoélastiques des gaz ont permis de construire différents modèles empiriques (expérimentaux).

1) Lois expérimentales

L'étude expérimentale est faite en utilisant une masse fixée d'un gaz et en restant dans le domaine des faibles pressions ($P \approx 1 \text{ bar}$).

a) Loi de Boyle – Mariotte

"A température constante, le produit PV d'une masse fixée d'un gaz donné est constant.

$PV = \text{cte}$ à $T = \text{cte}$ et pour une masse donnée du gaz."

On en déduit que :

$$PV = f(T, \text{quantité de la matière})$$

b) Lois de Charles – Gay-Lussac

Gay-Lussac a montré que :

A pression constante, le volume occupé par une certaine quantité de gaz est proportionnel à la température absolue T .

Charles a montré que :

A volume constant, la pression d'une certaine quantité de gaz est proportionnelle à la température absolue T .

On peut donc en conclure que :

$$PV = KT$$

c) Loi d'Avogadro - Ampère

Dans les mêmes conditions de pression et de température, des volumes égaux de gaz différents renferment le même nombre de molécules.

Ou encore :

Le produit PV de la pression par le volume à une température donnée est proportionnel au nombre de molécules, noté N .

$$PV = NkT$$

On peut l'exprimer en fonction du nombre de moles : $n = N/N_A$ où N_A désigne le nombre d'Avogadro, $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; d'où $PV = nN_A kT$ que l'on peut écrire sous la forme :

$$PV = nRT$$

$R = N_A k$ est appelée constante des gaz parfaits.

Pour déterminer expérimentalement la valeur de R , on mesure le volume molaire d'un gaz parfait (volume d'une mole) dans les conditions normales de pression et de température c'est-à-dire :

$P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $T = 273,15 \text{ K} \Rightarrow \text{mesure} \Rightarrow V_m = 22,414 \text{ l/mol} \approx 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$

Ces mesures précises permettent de trouver

$$R = 8,314 \text{ J/K.mol}$$

2) Définition du gaz parfait

Un gaz qui satisfait rigoureusement les lois de Boyle - Mariotte, de Charles -Gay-Lussac et d'Avogadro -Ampère est appelé gaz parfait.

On peut également considérer que :

$$\text{gaz parfait} = \lim_{P \rightarrow 0} (\text{gaz réel})$$

La loi des gaz parfaits peut être écrite de plusieurs manières :

i) n moles \Rightarrow $PV = nRT$ avec $R = 8,314 \text{ K/mol}$

ii) masse m $\Rightarrow PV = nRT = \frac{m}{M} RT = m \left(\frac{R}{M} \right) T \Rightarrow PV = mrT$ où $r = \frac{R}{M}$ et M la masse molaire et la constante massique du gaz parfait.

iii) Nombre N de molécules $\Rightarrow PV = Nk_B T$; $k_B = \frac{R}{N_A}$ est appelée constante de Boltzmann.

3) Coefficients des gaz parfaits

En utilisant l'équation d'état d'un gaz parfait, $PV=nRT$, les coefficients thermoélastiques se calculent aisément, ainsi :

$$\alpha = \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P} \Rightarrow \alpha = \frac{nR}{PV} = \frac{nR}{nRT} = \frac{1}{T}$$

$$\beta = \left(\frac{1}{P} \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V} \Rightarrow \beta = \frac{nR}{PV} = \frac{nR}{nRT} = \frac{1}{T}$$

$$\chi = - \left(\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \frac{nRT}{P^2} \Rightarrow \chi = + \frac{nRT}{P^2 V} = \frac{nRT}{PnRT} = \frac{1}{P}$$