

# Bases de la Thermodynamique

Licences

Physique Chimie

Sciences Physique – Anglais

Mathématiques – Physique Chimie

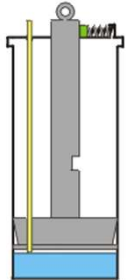
Yacine KHIDAS

*yacine.khidas@univ-eiffel.fr*

# Introduction

## ✓ Les premières machines thermiques : un problème d'ingénieur

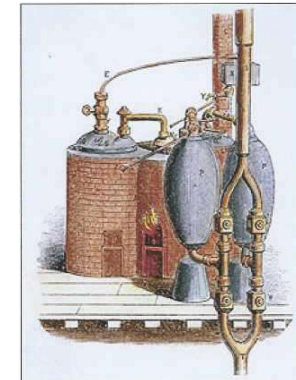
### ■ Machine de Papin (1690)



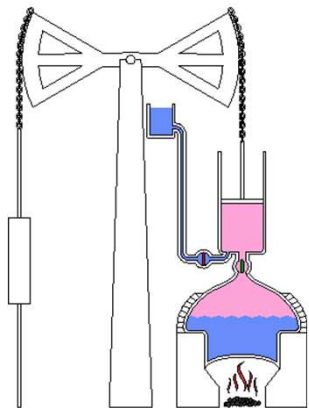
On met de l'eau dans un cylindre, on le place sur du feu : l'eau se transforme en vapeur qui soulève le piston (un cliquet bloque le piston dans cette position).

On retire le cylindre du feu : la vapeur se condense créant du vide sous le piston.

[http://freveille.free.fr/Pages%20vapeur/Histoire\\_machines\\_vapeur.html](http://freveille.free.fr/Pages%20vapeur/Histoire_machines_vapeur.html)

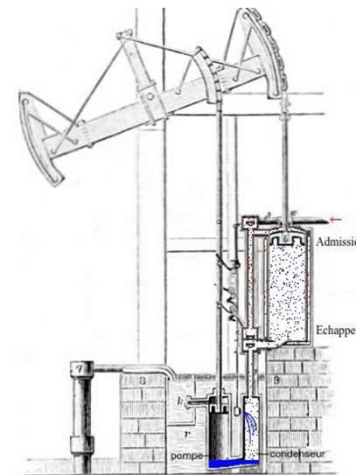


### ■ Pompe de Newcomen (1712)



1. On remplit le cylindre de vapeur, le piston monte. 2. Quand le piston est en haut, on ferme le robinet de la chaudière et 3. on injecte un jet d'eau dans le cylindre ce qui condense la vapeur : il se forme un vide sous le piston : la pression atmosphérique pousse le piston vers le bas, c'est le temps moteur. Le balancier bascule et la tige de commande des pompes remonte, permettant d'extraire l'eau des mines.

### ■ Machine de Watt (1769)



- grosse perte de chaleur pendant la condensation de la vapeur dans le cylindre : le cylindre refroidit pendant la condensation, il faut le réchauffer au cycle suivant

-> condenser la vapeur en dehors du cylindre

-> maintenir le cylindre toujours chaud

-> utiliser la pression de la vapeur au dessus du piston au lieu de la pression atmosphérique

# Introduction

✓ Naissance de la thermodynamique = début de l'ère industrielle ( ~ 1820)



Théorisation nécessaire pour améliorer les machines thermiques, nécessité de connaître la relation entre les phénomènes thermiques et mécaniques afin d'optimiser la puissance motrice du feu



Un des rares exemples où la physique appliquée a permis une avancée importante de la physique fondamentale

✓ 2 premiers principes énoncés au cours des années 1850 :

- **1<sup>er</sup> principe** : bilan d'énergie : conservation de l'énergie totale d'un système.
- **2<sup>nd</sup> principe** : irréversibilité - entropie : sa création est directement relié au sens d'écoulement du temps, appelé flèche du temps.

# Introduction

✓ Quelques repères :

- William Thomson (Lord Kelvin) (1798) : Equivalence frottement-Chaleur
- Sadi Carnot (1824) Théorie des machines thermiques
- James P. Joule (1842) : 1<sup>er</sup> principe
- Rudolf Clausius (1850) : 2<sup>nd</sup> principe
- Ludwig E. Boltzmann (1870) : Entropie

# Introduction

- ✓ La thermodynamique décrit le comportement de **systèmes macroscopiques**, qui comportent un grand nombre de constituants (atomes, molécules, électrons, ions . . . )

Par exemple,  $1 \text{ cm}^3$  de gaz =  $10^{19}$ - $10^{20}$  particules.

- ✓ En thermodynamique, la matière est considérée à l'échelle macroscopique



On ne fait pas référence à sa structure moléculaire  
(on ne parle pas de la température d'un atome).

- **Description macroscopique** (1 mole =  $N_A = 10^{23}$  particules) :  
connaissance d'un petit nombre de paramètres, appelés **paramètres d'état**, dont la température  $T$ .

# Unités

## ✓ Système international :

- temps en [s]
- température en degré [K], avec  $T [K] = t [^{\circ}C] + 273,15$
- pression en Pascal [Pa] ou  $[N/m^2]$  :  $p = [Pa] = [N/m^2]$  et  $1\text{bar} = 10^5 \text{ Pa} = 750 \text{ Torr}$
- énergie en Joule [J], et  $1\text{cal} = 4,184 \text{ Joules}$
- puissance P en Watt [W], et  $1W = 1J/s$

## ✓ Autres unités

- de pression :

$$1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 760 \text{ Torr}$$

$$1 \text{ Torr} = 1,333 \text{ mbar}$$

$$1 \text{ bar} = 750 \text{ Torr}$$

$$1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa} = 0,750 \text{ Torr}$$

- d'énergie

$$\text{la frigorie [fg] avec } 1 \text{ fg} = 1\text{kcal}$$

$$\text{le kWh } 1\text{kWh} = 3,6 \text{ MJ} = 860 \text{ kcal}$$

$$1\text{kcal} = 1,16 \text{ Wh}$$

# PLAN



## **Chapitre 1 : Concepts de base de la Thermodynamique**

Systemes, Variables, Equilibre thermodynamique

## **Chapitre 2 : Le gaz parfait : introduction à la théorie cinétique des gaz**

Système modèle, équation d'état, Mélange de gaz parfaits (Loi de Dalton)

## **Chapitre 3 : Changement de phase d'un corps pur**

Changement d'état, diagramme des phases, point triple

## **Chapitre 4 : Premier principe, énergie interne $U$ et enthalpie $H$**

Chaleur, Travail, Calorimétrie, Bilan d'énergie

## **Chapitre 5 : Second principe & Machines Thermiques**







# **Chapitre 1**

## **Concepts de base**

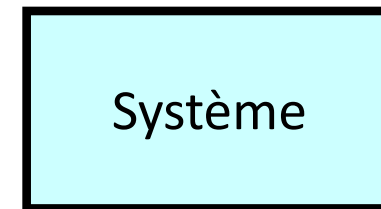
# I. Système thermodynamique

## I.1. Définition

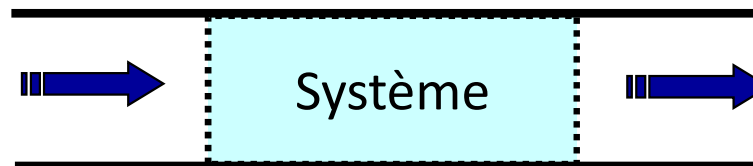
L'étude des systèmes matériels et leur évolution relève de la thermodynamique lorsque la température est une donnée significative

Un système matériel est la matière contenue à l'intérieur d'une **surface fermée** :

- ✓ **Surface matérielle** : ex : récipient fermé



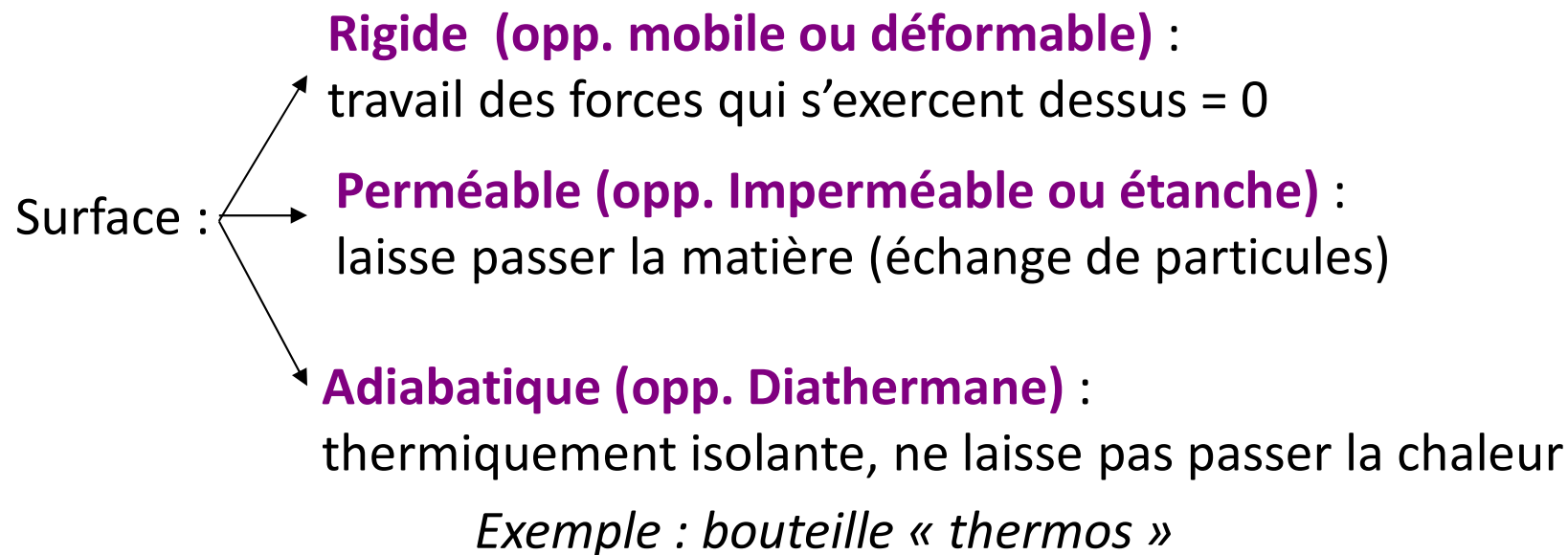
- ✓ **Surface imaginaire** : ex : tranche de gaz se déplaçant dans une conduite



Tout ce qui n'est pas le système constitue le **milieu extérieur**.

## I.2. Système isolé, fermé, ouvert.

- ✓ **Système isolé** : pas d'échange de matière, ni d'énergie avec le milieu extérieur.
- ✓ **Système fermé** : pas d'échange de matière avec le milieu extérieur.
- ✓ **Système ouvert** : autres cas



### I.3. Variables d'état ; variables extensives, intensives

L'état du système est défini ou décrit par des variables macroscopiques appelées **variables d'état**.

Pour qu'une grandeur puisse être considérée comme une variable d'état, il est essentiel qu'elle puisse être déterminée à un instant donné, sans que l'on ait besoin pour cela de connaître l'histoire du système.

**P** : pression résultante du choc des particules contre la paroi

**V** : volume occupé par le système

**T** : température traduisant le degré d'agitation des particules constituant le système

**n** : quantité de matière constituant le système

## I.3. Variables d'état ; variables extensives, intensives

Les variables d'états peuvent être classées en deux catégories :

- ✓ **Grandeurs extensives** : une grandeur  $X$ , associée à un système est extensive si sa valeur est doublée lorsqu'on considère l'ensemble de deux systèmes identiques au précédent.

*Exemple : masse, charge électrique, volume*

- ✓ **Grandeurs intensives** : définies en un point, elles sont indépendantes de la quantité de matière

*Exemple : pression, température*

### I.3.1. La pression d'un fluide

La pression d'un fluide est la force par unité de surface que le fluide exerce sur une surface élémentaire (réelle ou fictive), dans la direction normale à celle-ci

- Variable d'état intensive qui permet de caractériser l'état mécanique du fluide
- grandeur scalaire positive définie en tout point du fluide
- **Unité** : S.I. : le Pascal (Pa)

**Usuelles** : **1 bar** =  $10^5$  Pa ;

**1 atm** = 760mm de Hg =  $1,013 \cdot 10^5$  Pa

Remarque : Le Pascal ( $\text{N/m}^2$ ) étant faible (un Pascal représente environ la pression exercée par un confetti posé sur votre main), on exprime les pressions en hectoPascal (hPa), kiloPascal (kPa), mégaPascal (MPa) ou en bar.

## I.3.2. La température

Si l'on passe la main juste au-dessus d'une flamme ou à 1 mètre au-dessus, on se rend bien compte que l'air n'est pas dans le même état thermodynamique puisqu'il ne produit pas la même sensation.

=> les variables d'état de nature mécanique comme la pression sont insuffisantes pour décrire un système thermodynamique.

=> Nécessité d'introduire une variable décrivant l'état thermique : la température

### Principe zéro de la thermodynamique

Soient 2 systèmes A et B en équilibre thermique (même température) avec un troisième C :

$$T_A = T_C \text{ et } T_B = T_C \Rightarrow T_A = T_B$$

*Exemple* : Considérons un lac à la température  $T_C$

**modèle de thermostat = système qui évolue à température constante**

On plonge un morceau de cuivre à la température  $T_A$ , au bout d'un certain temps :  $T_A = T_C$

On refait la même expérience avec un morceau de plomb à température  $T_B \rightarrow T_B = T_C$

D'où :  $T_A = T_B$

## I.3.2. La température

### Température absolue (K)

Le point triple de l'eau a été choisi comme référence car il est facile à obtenir expérimentalement avec une grande précision.

On lui a attribué arbitrairement la valeur 273,16. Cette valeur du point triple de l'eau permet de définir l'échelle de température absolue, en Kelvin (K).

L'unité du système **SI** pour la température est donc le Kelvin (K)

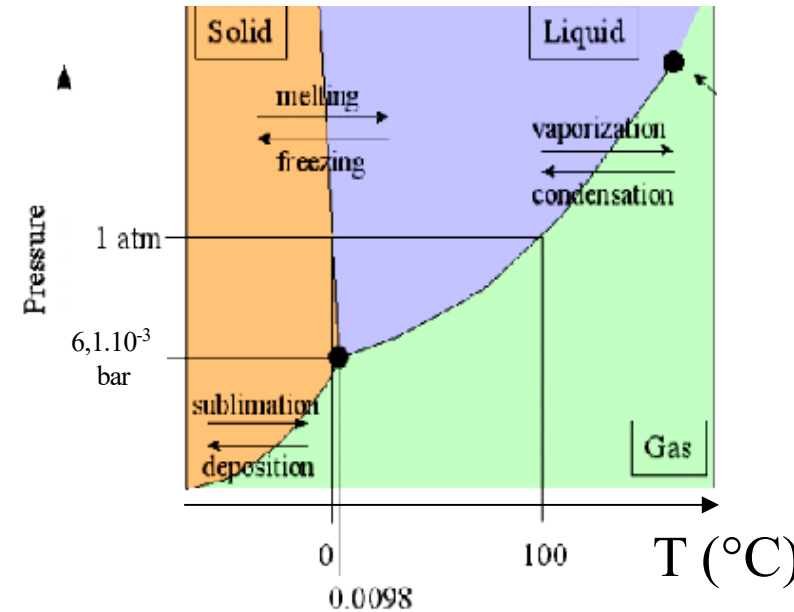
### L'échelle Celsius (°C)

Elle se déduit de l'échelle absolue par une simple translation :

$$\theta = T - 273,15$$

Seule l'origine change : une variation de température de 1 K est égale à une variation de 1°C.

Dans cette échelle, la température de fusion de la glace et la température d'ébullition de l'eau sont respectivement 0°C et 100°C



Cf. chap 3

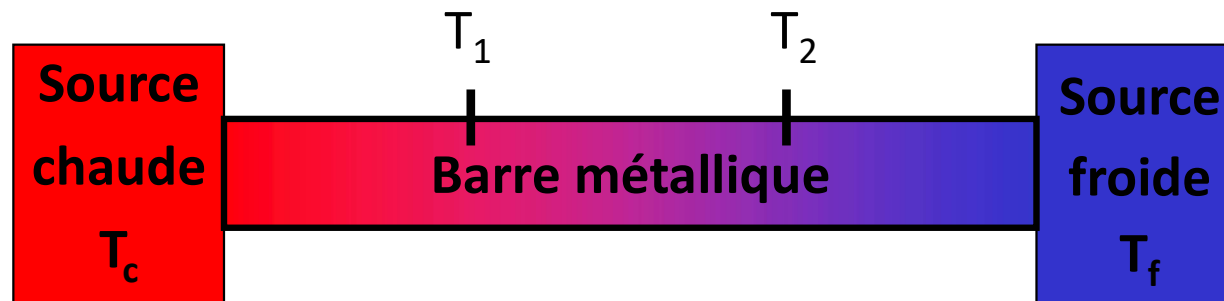


## II. Etat d'équilibre d'un système thermodynamique

### II.1. Equilibre stationnaire

Un système est dans un état d'**équilibre stationnaire** lorsque les paramètres macroscopiques définissant le système n'évolue pas au cours du temps.

*Exemple :*



$$T_c > T_1 > T_2 > T_f$$

Système : barre métallique

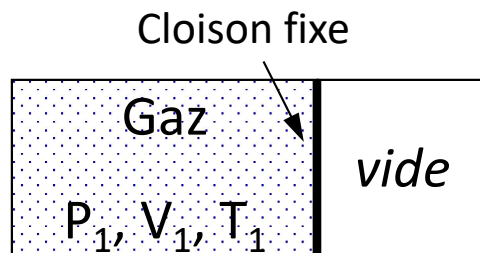
Lorsqu'on met la barre métallique en contact avec les sources de chaleur, on a diffusion thermique (conduction) pour atteindre l'état d'équilibre stationnaire. En effet, après un régime transitoire, les températures  $T_1$  et  $T_2$  deviennent constantes dans le temps

## I.2. Equilibre thermodynamique interne. Equation d'état.

A **l'équilibre thermodynamique (E.T.) interne** : pas d'échange de matière, ni d'énergie d'un point à l'autre du système  $\Rightarrow$  les variables d'états sont bien **définies** et **constantes**.

*Exemple 1* : Lorsqu'on isole la barre métallique précédente des sources de chaleur,  $T_1$  et  $T_2$  évoluent au cours du temps  $\rightarrow$  pas d'E.T. interne

*Exemple 2* :



Système : gaz : la cloison étant fixe, les variables d'états n'évoluent plus dans le temps (constantes)  
 $\rightarrow$  système en E.T. interne



Relation liant les variables d'état entre elles = **équation d'état** :

$$f(P, V, T) = 0 \text{ (valable uniquement à l'E.T.)}$$

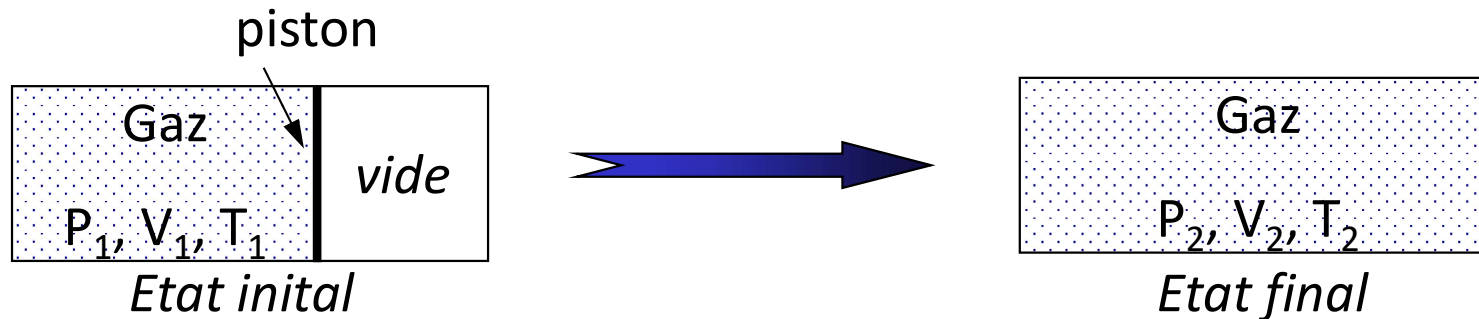
*Exemple* :  $PV - nRT = 0 \quad \Leftrightarrow \quad PV = nRT$

$R$  : constante des gaz parfaits =  $8,31 \text{ J}/(\text{mol.K})$

Variante :  $PV = mrT$  avec  $r = R / M$

$m$  : masse du gaz     $M$  : masse molaire

## II.3. Transformation lente ou quasistatique ou réversible



On déplace très lentement le piston vers la droite jusqu'à la butée. Le gaz a subi une **transformation** de l'état initial ( $P_1, V_1, T_1$ ) à l'état final ( $P_2, V_2, T_2$ ), en passant par une **succession d'états d'équilibres** thermodynamiques interne. On peut alors, à chaque instant, appliquer  $f(P, V, T) = 0$

## II.4. Transformation brutale ou irréversible

On casse le piston : le gaz cherche instantanément à occuper tout le volume

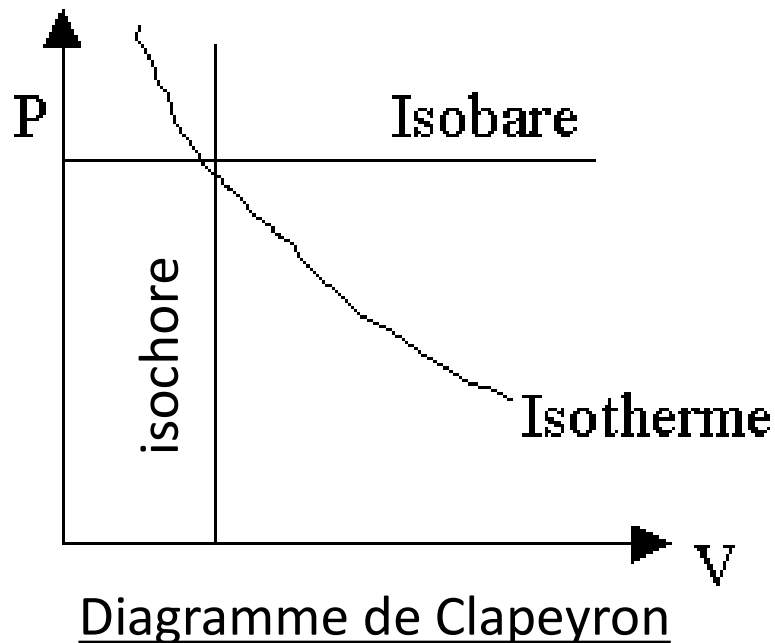
⇒ **transformation brutale**

Entre l'état initial ( $P_1, V_1, T_1$ ) à l'état final ( $P_2, V_2, T_2$ ), on ne peut plus appliquer  $f(P, V, T) = 0$

⇒ Pas de succession d'état d'équilibre thermodynamique interne

## II.5. Représentation graphique

- ✓ Les variations d'état du système à la suite d'une transformation sont représentés dans divers diagrammes, permettant ainsi de suivre l'évolution du système.
- ✓ On utilise ainsi, les diagrammes suivants :
  - les diagrammes de Clapeyron ( $p, V$ ) ou d'Amagat ( $pV, p$ )
  - les diagramme entropique ( $T, S$ ) et de Mollier ( $p, H$ )
  - le diagramme ( $H, S$ ).



- ✓ **Différentes transformations** sont facilement représentées dans ces diagrammes (par des droites verticales ou horizontales), à savoir :
  - transformation **isochore** ( $V = \text{cte}$ )
  - transformation **isobare** ( $p = \text{cte}$ )
  - transformation **isotherme** ( $T = \text{cte}$ )  $\Rightarrow pV = \text{cte}$
  - transformation **isentropique** ( $S = \text{cte}$ )  $\Rightarrow pV^\gamma = \text{cte}$
  - transformation **polytrophe** régit par  $pV^n = \text{cte}$   
avec  $1 < n < \gamma$

## II.6. Fonctions d'état

Souvent, on peut réaliser des **transformations** entre l'état ① et l'état ② de plusieurs façons différentes, c.à.d en empruntant des **chemins différents**. En général, la variation  $\Delta X$  d'une grandeur  $X$  **dépend** du chemin suivi pour aller de l'état ① à l'état ②.

Mais, il existe en thermodynamique des fonctions  $F$  liées aux variables d'état dont les variations  $\Delta F$  au cours d'une transformation sont **indépendantes du chemin suivi**. Ces grandeurs ou fonctions sont dites **fonctions d'état**, elles sont caractérisées par :

- leur indépendance en fonction du chemin suivi par la transformation
- le fait que la différentielle  $dF$  est une différentielle exacte, ce qui implique,

$$\Delta F_{12} = F_2 - F_1 \text{ ceci quelque soit le chemin suivi}$$

**ex.** : l'énergie interne  $U$ , l'enthalpie  $H$  et l'entropie  $S$  sont des **fonctions d'état** mais, le travail  $W$  et la chaleur  $Q$  **ne sont pas** des fonctions d'état.

## Chapitre 1 – Concepts de base

**Système isolé** : pas d'échange de matière, ni d'énergie avec le milieu extérieur.

**Système fermé** : pas d'échange de matière avec le milieu extérieur.

**Système ouvert** : autres cas

**Surface rigide (opp. mobile ou déformable)** : travail des forces qui s'exercent dessus = 0

**Surface perméable (opp. Imperméable ou étanche)** : laisse passer la matière (échange de particules)

**Adiabatique (opp. Diathermane)** : thermiquement isolante, ne laisse pas passer la chaleur

**Grandeurs extensives** : une grandeur  $X$  est extensive si sa valeur est doublée lorsqu'on considère l'ensemble de deux systèmes identiques au précédent.

**Grandeurs intensives** : définies en un point, elles sont indépendantes de la quantité de matière

**Stationnaire** : le système n'évolue plus au cours du temps

**équation d'état** : Relation liant les variables d'état entre elles

**Transformation quasistatique (ou réversible)** : Succession d'états d'équilibre

**Transformation isobare** : transformation à pression constante

**Transformation isochore** : transformation à volume constante

**Transformation isotherme** : transformation à température constante

**Transformation adiabatique** : transformation sans échange de chaleur

**Diagramme de Clapeyron** : Représentation graphique avec  $V$  en abscisse et  $P$  en ordonnée

**Fonction d'état** : Fonction liée aux variables d'état dont la variation est indépendante du chemin suivi