



L3	R505	
	Thermodynamique Généralités Définitions	

La thermodynamique est la partie de la physique qui s'intéresse à la description de l'équilibre de systèmes composés d'un très grand nombre de particules.

Du fait du grand nombre de particules impliquées, il est heureusement inutile de connaître le comportement individuel de chaque particule : connaître le comportement moyen est suffisant.

Dans ce chapitre et dans les suivants, nous allons expliquer comment décrire des systèmes thermodynamiques, comment étudier leurs états d'équilibre et comment passer d'un état à un autre. Nous verrons que ces passages d'un état d'équilibre à un autre impliquent des échanges d'énergie et nous verrons comment tirer parti de ces échanges d'énergies pour fabriquer des machines utiles à l'Homme.

1. Vocabulaire :

Un système thermodynamique est un ensemble d'éléments contenus dans une partie de l'espace et composé d'un grand nombre de particules.

Ce qui n'est pas le système est appelé milieu extérieur. L'ensemble du système thermodynamique et du milieu extérieur forment l'univers.

Un système peut être qualifié par les termes suivants :

- **Isolé** : le système ne peut échanger ni matière, ni énergie
- **Fermé** : le système ne peut pas échanger de matière, mais il peut échanger de l'énergie
- **Ouvert** : le système peut échanger de la matière et de l'énergie
- **Homogène** : les propriétés du système sont les mêmes en tous points. Le contraire d'un système homogène est un système hétérogène.
- **Isotrope** : les propriétés sont les mêmes dans toutes les directions. Le contraire est un système anisotrope.
- **Solide** : les constituants de ce systèmes (atomes, molécules, ions,...) sont à des positions fixées les uns par rapport aux autres. On ne peut pas facilement déformer le système.
- **Fluide** : les constituants de ce système peuvent se déplacer les uns par rapport aux autres, le système se déforme facilement. Si la densité est faible, le fluide est appelé gaz ; si la densité est élevée on a affaire à un liquide.

2. Variable d'état :

1. Définition :

L'expérience montre qu'il suffit d'un petit nombre de paramètres macroscopiques pour décrire un système (malgré le fait qu'il soit composé d'un très grand nombre de particules).

Les paramètres macroscopiques nécessaires à décrire un système sont appelés variables d'états.

Exemples :

- Pour décrire l'état d'une résistance on peut utiliser : R résistance électrique
- Pour décrire l'état d'un ressort on peut utiliser : k , constante de raideur
- Pour décrire l'état du gaz dans un ballon gonflable, on peut utiliser : P pression

Dans les variables d'état, on distingue :

- Variable d'état intensive : indépendante de la taille du système ; sa valeur peut être définie en un point
- Variable d'état extensive : proportionnelle à la taille du système ; sa valeur en un point n'a pas de sens.

Remarque : le rapport de deux grandeurs extensives donne une grandeur intensive. Exemple :

Masse volumique

2. Équilibre :

L'expérience montre qu'un système soumis à des conditions extérieures constantes évolue spontanément vers un état dans lequel ses variables d'état restent ensuite constantes au cours du temps : cet état est appelé état d'équilibre.

Le système ne peut pas quitter un état d'équilibre à moins qu'on ne change les conditions extérieures, auquel cas il évoluera vers un nouvel état d'équilibre.

Exemples :

- On place une bouteille d'eau initialement à température ambiante au réfrigérateur. On change la température extérieure et l'état d'équilibre de l'eau dans la bouteille va changer : la température va varier jusqu'à ce qu'elle soit égale à la température du réfrigérateur (pour cela, l'eau va donner de l'énergie au réfrigérateur). L'état dans lequel la température de l'eau est égale à celle du réfrigérateur est le nouvel état d'équilibre.
- On gonfle un ballon de plage à la surface de l'eau, puis on l'enfonce sous l'eau. La pression extérieure va donc augmenter. Pour atteindre un nouvel état d'équilibre, la pression dans le ballon va également augmenter jusqu'à être égale à celle de l'eau qui l'entoure (pour cela, le volume du ballon va diminuer). L'état dans lequel la pression dans le ballon est égale à la pression à l'extérieur est le nouvel état d'équilibre.

3. Équation d'état :

Pour un système donné, les variables d'états ne sont pas indépendantes : elles dépendent les unes des autres. L'équation d'état est l'équation qui relie ces variables.

Connaître l'équation d'état, c'est connaître le système.

Exemples :

- Pour une résistance, courant et tension sont liés : $U= Ri$
- Pour un ressort, force et longueur sont liées : $F=k*(l-l_0)$
- Pour un gaz, pression, température, volume et quantité de matière sont liés. Sous certaines conditions (décrites en détail plus loin) on a : $PV=nRT$, appelé équation du gaz parfait, où R est une constante : $R=8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

4. Retour sur la notion de température :

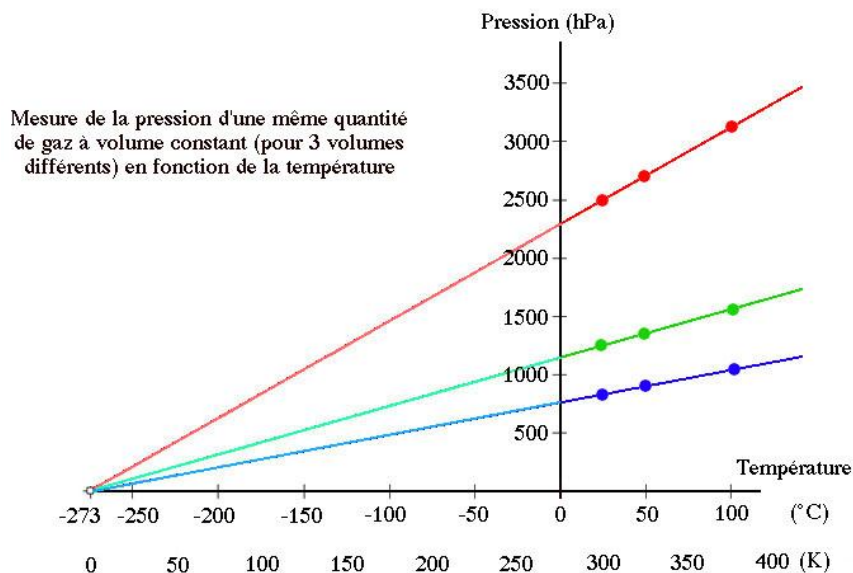
On observe que deux corps mis en contact vont échanger de l'énergie sous forme de transfert thermique.

La température est une variable d'état intensive permettant de prévoir le sens de ce transfert thermique : le transfert thermique se fait toujours du corps le plus chaud (de température plus élevée) vers le corps le plus froid (de température plus faible). Au fur et à mesure du transfert thermique, les températures peuvent évoluer ; le transfert thermique s'annule quand les deux corps ont même température.

L'unité de température, le Kelvin, peut être mesuré comme suit :

- on fabrique un système gazeux de manière à ce que le gaz vérifie l'équation du gaz parfait. On a alors $PV=nRT$ soit $PV_m=RT$ où V_m est appelé volume molaire. $P = \frac{nR}{V} T$

Notons qu'il est courant d'utiliser une échelle de température comme le Celsius plutôt qu'une unité de température. L'échelle de température est définie en fixant deux températures au lieu d'une seule (dans le cas du Celsius, on fixe la température de fusion de l'eau sous pression atmosphérique à 0°C et la température d'ébullition de l'eau sous pression atmosphérique à 100°C). Pour passer des degrés Celsius au Kelvin, il suffit d'ajouter 273,15. Par exemple, une température ambiante de 25°C se mesure à environ 298 K.



5. Retour sur la notion de pression :

La pression se mesure en pascal, sachant que $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N.m}^{-2} (= 10^{-5} \text{ bar})$. Une pression est donc une force par unité de surface. Il est donc possible de calculer une pression en faisant un bilan de force à l'équilibre.

3. Transformations :

1. Définition :

Une transformation est le passage d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre (on modifie donc certaines variables d'état) suite à une modification des conditions extérieures.

Au cours de la transformation, on n'est pas à l'équilibre, les variables d'états ne sont alors pas forcément bien définies. Usuellement on ne s'intéresse donc pas à ce qui se passe au milieu de la transformation, mais uniquement au bilan global.

2. Vocabulaire :

On peut qualifier une transformation par les termes suivants :

- Isochore : le volume du système est constant au cours de la transformation
- Isotherme : la température du système est constante au cours de la transformation
- Isobare : la pression du système est constante au cours de la transformation
- Monobare : la pression extérieure est constante au cours de la transformation. La pression du système peut varier, mais elle sera égale à la pression extérieure au début et à la fin de la transformation
- Adiabatique : la transformation se réalise sans transfert thermique

- Cyclique : l'état final est le même que l'état initial. Ce type de transformation est utilisé dans les machines thermiques comme les moteurs à explosion, les réfrigérateurs, les climatiseurs...
- Quasi-statique : la transformation se fait suffisamment lentement pour que les variables d'état soient définies à chaque instant. On peut alors, si on le souhaite, suivre l'évolution de ces variables d'état au cours du temps et au cours de la transformation.
- Réversible : en inversant l'évolution du milieu extérieur, on pourrait inverser l'évolution de la transformation et revenir à l'état initial. Il est nécessaire pour cela que la transformation soit quasi-statique, mais ce n'est pas suffisant, on le verra dans quelques chapitres. La plupart des transformations sont irréversibles : par exemple, si on met une goutte d'encre dans de l'eau puis qu'on mélange en tournant une cuillère dans le sens direct, la goutte ne se reformera pas si on se met à tourner la cuillère dans le sens indirect.

4. Trois systèmes modèles :

3. *Le gaz parfait :*

Description du modèle :

Un gaz parfait est composé de particules qu'on peut modéliser comme des sphères indéformables et très petites par rapport à la distance qui les sépare. Comme les particules sont très éloignées, on considère qu'elles ne se « voient » pas, qu'elles n'interagissent pas entre elles. Ainsi l'énergie mécanique de ces particules est entièrement composée d'énergie cinétique.

On montre que la température est alors reliée à l'agitation thermique : plus la température est élevée, plus il y a d'agitation thermique, plus les particules vont vite, plus l'énergie cinétique est importante. D'autre part, la pression qui règne est due aux chocs des particules sur les parois de l'enceinte où le gaz est confiné.

Loi des gaz parfaits :

Si on peut modéliser un gaz comme parfait (c'est à dire si les particules sont assez éloignées les unes des autres et interagissent peu entre elles) alors $PV = nRT$ avec $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Application : calcul du volume occupé par une mole de gaz à 25°C à pression atmosphérique $1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \times 8,314 \times 298}{1,013 \times 10^5} = 0,0244 \text{ m}^3 = 24,4 \text{ L}$$

Notion d'énergie interne :

On appelle énergie interne, notée U la quantité totale d'énergie propre au gaz ; elle est composée de l'énergie cinétique des particules par rapport à son centre de gravité et de l'énergie potentielle d'interaction des particules.

Pour un gaz parfait, il n'y a pas d'interactions entre les particules donc l'énergie interne est entièrement constituée d'énergie cinétique. Or l'énergie cinétique est liée à la température uniquement (admis lors de la description du modèle) donc **l'énergie interne pour un gaz parfait dépend uniquement de la température et du nombre de particules** : mesurer la température d'un gaz parfait revient à mesurer l'énergie que ce gaz contient.

De plus, l'énergie interne est une fonction de T qui est une variable d'état : on dit que U est une fonction d'état puisqu'elle ne dépend que des variables d'état ; ainsi U ne dépend que de l'état du système et pas de la façon dont le système a été fabriqué.

D'autre part, U est une grandeur extensive. On peut être amené à travailler avec $U(T, n)$ l'énergie interne est une grandeur extensive en joule

Capacité thermique à volume constant :

Pour un gaz parfait, U ne dépend pas de V donc on a $C_v = \frac{dU}{dT}$

Cette capacité thermique est généralement indépendante de la température est sera considérée comme constante

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int C_V dT = C_V(T_2 - T_1) = C_V \Delta T$$

La connaissance de la capacité thermique permet de relier les variations d'énergie interne aux variations de température.

Exemple : on veut chauffer 1 m^3 d'air de la température initiale de 15°C à la température finale de 25°C . On sait que la capacité thermique vaut $C = 1256 \text{ J.K}^{-1}$. Calculer la variation d'énergie interne du gaz.

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int C_V dT = C_V(T_2 - T_1) = 1256 \times 10 = 12560 \text{ J}$$

La capacité thermique est une grandeur extensive, on peut être amené à travailler avec une capacité thermique massique ou molaire . La capacité thermique massique ou molaire est intensive ;

Limites du modèle :

Le modèle du gaz parfait s'applique assez bien à tous les gaz tant que la pression ne devient pas trop importante et qu'on ne s'approche pas trop de l'état liquide.

Pour qu'un gaz puisse être considéré parfait, il faut que PV_m soit indépendant de P et que les courbes donnant P en fonction de V_m à température fixée soit des hyperboles (ces deux propriétés découlent directement de la loi des gaz parfaits).

5. La phase condensée indilatable et incompressible :

1. Description du modèle :

Une phase condensée est un système dont la densité de particule est importante, c'est le cas des solides et des liquides par exemple.

Expérimentalement, on voit que le volume d'une telle phase dépend de la température (tendance à se dilater quand on chauffe) et de la pression (tendance à se comprimer lorsqu'on augmente la pression).

Toutefois, ces variations de volumes sont très faibles et on peut les négliger en considérant les phases condensées comme indilatables (V ne dépend pas de T) et incompressibles (V ne dépend pas de P).

2. Équation d'état :

L'équation d'état est simple : $V=\text{constante}$. Ou bien, écrite de manière intensive : $V_m=\text{constante}$ (ou $\rho=\text{constante}$, etc).

3. Énergie interne et capacité thermique :

On montre alors que l'énergie interne d'une telle phase condensée ne dépend que de la température et de la quantité de matière : $U(T,n)$.

La capacité thermique $C_v = \frac{dU}{dT}$ est une grandeur constante

$$\text{D'où } \Delta U = C_v (T_f - T_i)$$

On retrouve les mêmes propriétés que pour le gaz parfait, pour une raison différente.

2) Le thermostat :

Un thermostat est un système dont la température reste constante quels que soient les transferts thermiques.

Cela peut être simplement dû au fait que ce système est tellement grand, contient tellement d'énergie, que toute énergie perdue ou gagnée est négligeable. C'est le cas de thermostats naturels comme l'atmosphère, un fleuve, la mer...

Cela peut également être dû au fait qu'un système permet de compenser tous les échanges d'énergies. C'est le cas de thermostat artificiel comme un compartiment frigorifique ou une étuve.