1. Introduction.

1.1.Généralités.

L'objectif de ce cours de thermodynamique est de vous donner les bases de cette matière nécessaires à tout ingénieur. La thermodynamique étudie les échanges d'énergie au sein de systèmes plus ou moins complexes.

1.2. Etude de quelques exemples.

Nous allons maintenant dans ce paragraphe discuter différents exemples que vous connaissez et qui mettent en jeu des notions de thermodynamique. Cela sera l'occasion de définir physiquement certaines grandeurs et certains concepts.

1.2.1. **Exemple 1.**

Voici deux photos d'un paquet de chips prises pour l'une en altitude pour l'autre dans un airbus A380 en vol :

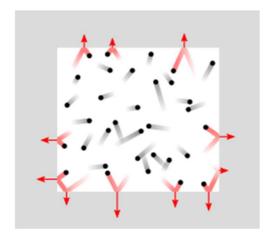




Comment expliquer ces deux photos?

Le point commun des deux situations est le fait que la photo est prise en altitude où l'on sait que la pression est plus faible qu'au bord de la mer. Mais comment peut-on définir la notion de pression dans un gaz ?

La pression peut être vue comme l'action des particules d'un gaz sur la paroi du récipient qui le contient. Les chocs successifs des particules agissent comme une force sur la paroi :



La pression est une grandeur s'exprimant en Pascal (Pa) et homogène à une force par unité de surface. La pression atmosphérique à basse altitude est d'environ $1bar = 10^5 Pa$.

La pression au sein d'un gaz dépend de la densité de particules dans le gaz (plus elle est grande plus le nombre de chocs est grand) et de la température car la vitesse des particules au sein du gaz dépend de cette dernière.

Comment alors expliquer le gonflement des paquets de chips ?

Les paquets de chips sont conditionnés dans des usines situées à basse altitude, le gaz contenu dans le paquet est donc à la pression de l'altitude de conditionnement. On a donc habituellement un sachet à l'aspect ''mou'' car les chocs à l'intérieur et à l'extérieur du paquet sont de même intensité. En montant en altitude, la pression extérieure diminuant, les chocs à l'intérieur du paquet ''poussent' les parois et donc gonflent le paquet jusqu'à son volume maximum. Le volume augmentant et le nombre de particules restant fixe, la densité de particules diminue.

Conclusion:

La pression peut être vue comme l'action des particules d'un gaz sur les parois du récipient qui le contient.

1.2.2. **Exemple 2.**

Pour notre second exemple, nous allons prendre une situation que vous pouvez reproduire chez vous. En amphi, nous pouvons tenir simultanément dans une main la partie métallique et dans l'autre main la partie en bois d'une table.



Chez vous, tenez en même temps un objet métallique et un objet en bois se trouvant initialement dans la même pièce. Que remarque-t-on? La partie en bois semble ''plus chaude'' que la partie métallique !!!

Est-ce vraiment cela, étant donné que les deux objets se trouvent depuis longtemps au même endroit ? →Non car ils ont la même température !!!

Cette différence de sensation vient de la différence des propriétés de conduction thermique des deux matériaux (le métal conduisant mieux la ''chaleur'' que le bois). Les deux objets saisis ont une température plus faible que la température de notre main, l'énergie va donc aller de notre main vers les objets. Si l'objet laisse passer facilement cette énergie, la température au niveau du contact sera faible d'où la sensation de froid. Il faut faire attention à bien distinguer énergie et température.

Nous pouvons aussi illustrer cette notion de conduction thermique par le fait que la fonte d'un glaçon posé sur un plat métallique est beaucoup plus rapide que si ce glaçon est posé sur un morceau de polystyrène (bon isolant thermique) :



Cette image est tirée d'une vidéo dont voici le lien :

https://www.youtube.com/watch?v=mmrv8q1NTXI

Conclusion:

On peut voir la *température* comme un paramètre rendant compte de l'agitation thermique c'est-à-dire de la vitesse d'agitation des particules d'un gaz ou de la vitesse vibration pour un solide.

Un matériau bon conducteur thermique va permettre de bien transmettre ces vibrations.

1.2.3. **Exemple 3.**

Nous allons maintenant considérer la cuisson d'une pizza surgelée. Après avoir ouvert l'emballage, allumé le four, attendu le temps de préchauffage, nous mettons la pizza dans le four sur la grille. Le risque avec cette façon de faire est que le four soit très sale à la fin de la cuisson :



Pour éviter une corvée de nettoyage du four deux possibilités :

- Poser la pizza sur un plat métallique :



- Prendre du papier d'aluminium :



Comment procède-t-on pour retirer à la fin de la cuisson la pizza du four à 230°C?

Avec le papier d'aluminium, on se saisi des bords de la feuille de papier et on sort la pizza sans soucis. Avec le plat en métal, il est nécessaire d'utiliser une protection thermique pour ses mains.

Dans les deux situations, la température du plat ou du papier est la même c'est-à-dire environ 230°C. La différence se situe dans la plus grande capacité à stocker l'énergie thermique du plat métallique. En effet la feuille d'aluminium ou le plat métallique étant plus chauds que la main du consommateur, un transfert d'énergie a lieu lors du contact tendant à homogénéiser les températures des mains et du support de la pizza. La réserve d'énergie du plat en métal est trop grande pour que la température du contact soit supportable, il est nécessaire d'utiliser une protection thermique.

Conclusion:

La capacité à stocker de l'énergie sous forme thermique est appelée **capacité thermique**. Cette énergie stockée dépend à la fois de la température mais aussi du système lui-même. Pour un même volume et une même température, un gaz va stocker moins d'énergie qu'un métal par exemple.

Voici quelques capacités thermiques massiques :

Matériau	Capacité thermique massique (kJ.m ⁻³ .K ⁻¹)
Air	1,256
Polystyrène	21
Béton ordinaire	2500
Fer	3496
Eau	4200

1.2.4. **Exemple 4.**

Afin de refroidir rapidement une bouteille de soda, il est pertinent de la plonger dans une bassine d'eau et de glace. Il y a quelques année dans le magazine l'équipe on pouvait voir une photo de R.Nadal les deux pieds plongés dans une bassine remplie d'eau et de glaçons. Quel est l'intérêt d'utiliser un mélange eau/glace dans de telles situations ?



Par rapport à une simple bassine d'eau froide, la température du mélange liquide/solide reste à température constante tant qu'il reste des morceaux de glace. Cela permet de mieux refroidir et surtout de façon constante.

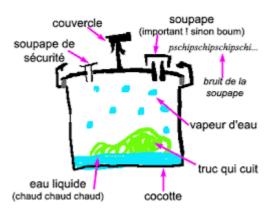
Conclusion:

Lorsque deux états d'un même corps pur cohabitent (par exemple eau/glaçe) il y une température constante tant que cette situation existe.

1.2.5. **Exemple 5.**

Afin de faire cuire plus vite des pommes de terre, il est pertinent d'utiliser une cocotte-minute car cela permet de diminuer le temps de cuisson des aliments.

Voici un schéma d'une cocotte-minute :



Les aliments cuisent plus vite car la température de cuisson est plus élevée que pour une cuisson à l'air libre dans une casserole classique par exemple. En effet la cocotte-minute est hermétique et lors de l'élévation de température une partie de l'eau contenue se vaporise et augmente la pression intérieure. Au-delà d'une pression maximale (environ 1,8 bar) la vapeur est relâchée par une soupape. A cette pression la température d'ébullition de l'eau est d'environ 115°C.

La température de l'eau dépend donc de la pression, ce phénomène se retrouve en montagne avec une température pour l'eau bouillante de 85°C en haut du Mont-Blanc et de 72°C au sommet de l'Everest.

On peut faire bouillir de l'eau à température ambiante si on diminue suffisamment la pression. Essayer d'expliquer la vidéo proposée avec le lien suivant :

https://www.youtube.com/watch?v=nxAdQ_8tC1U

Conclusion:

La température de changement d'état d'un corps pur dépend de la pression.

2. Etats de la matière.

2.1.Le corps pur.

Définition:

Un corps pur est un constituant unique caractérisé par une formule chimique définie

Exemples:

$$He_{(g)}, Fe_{(s)}, NH_{3(g)}, O_{2(g)}, \dots$$

N.B. Souvent on travaille avec des mélanges (comme l'air)

2.2.Les différents états de la matière.

On considèrera les trois grands états de la matière : état solide, état liquide et état gazeux.

Phase solide

- État compact dont le modèle idéal est le cristal parfait.
- Distance inter-particules faibles et interactions fortes→cohésion et rigidité.
- Les solides ont un volume propre et ne peuvent pas s'écouler.
- Les solides sont quasi-incompressibles et peu dilatables.

Phase liquide

- Particules sont en contact mais les interactions sont moins fortes→mouvement possible.
- Les liquides ont un volume propre mais prennent la forme d'un récipient.
- Les liquides sont quasi-incompressibles et peu dilatables.

Phase gazeuse

- C'est l'état dispersé de la matière.
- Les distances inter-particules sont grandes et les particules sont quasi-libres.
- Les particules sont soumises à l'agitation thermique.
- Les gaz peuvent se dilater ou se comprimer facilement.

2.3.L'état condensé.

Définition

Etat condensé = phase solide ou phase liquide quasi-incompressible.

N.B. Les solides et les liquides ont leur volume qui varie peu avec la température et quasi-pas avec la pression. Ces propriétés seront caractérisées un peu plus loin dans le cours avec l'introduction des coefficients thermoélastiques.

Caractéristiques

- Masse volumique : $\rho = \frac{m}{V}$

Avec:

- o ρ masse volumique en $kg.m^{-3}$ ($\rho_{eau} = 10^3 kg.m^{-3}$)
- o m: masse du système en kg
- o V: volume du système en m^3 .

- Densité :
$$d = \frac{\rho}{\rho_{eau}}$$

Avec:

- o *d* : densité (rapport sans unité)
- o ρ : masse volumique en $kg.m^{-3}$
- o ρ_{eau} : masse volumique de l'eau (= $10^3 kg.m^{-3}$)

2.4.L'état fluide.

Définition

Etat fluide = état gazeux (compressible) ou état liquide (quasi-incompressible).

N.B. La masse volumique d'un gaz à pression ambiante ($\approx l \ bar$) est d'environ $lkg.m^{-3}$. Par exemple $\rho air \approx 1.3.kg.m^{-3}$.

2.5. Rappels sur les quantités molaires.

On rappelle qu'une mole de gaz contient N_A =6,022.10²³ molécules. On définit donc la quantité de matière ou quantité molaire n par :

$$n = \frac{N}{N_A}$$

Avec:

- \circ n = quantité molaire.
- \circ N = nombre de molécules du système considéré.
- o $N_A = 6,022.10^{23} = \text{nombre d'Avogadro}$

3. Echelles d'étude.

3.1. Echelle microscopique.

L'étude d'un système à l'échelle microscopique ou l'échelle moléculaire est très complexe car le nombre de molécules mises en jeu est très important. Dans 1L d'air, il y a environ 10^{22} molécules. Chacune de ces molécules est en interaction avec les autres. Au-delà du nombre important d'équations couplées, il y a une grande imprécision sur les conditions initiales. Pour toutes ces raisons, l'étude à l'échelle microscopique se fait à l'aide d'outils de physique statistique.

3.2. Echelle macroscopique.

Les vitesses des particules étant élevées (500m.s⁻¹ pour les molécules d'air à température ambiante par exemple) la fréquence des chocs entre elles est donc très élevée. La durée moyenne entre 2 chocs est d'environ 10⁻¹⁰s pour les particules de l'air ambiant. Seul le comportement collectif des molécules est perceptible à notre échelle. On prend un point de vue global du système.

Le système thermodynamique peut être entièrement décrit par un petit nombre de paramètres : pression P, température T, volume V, énergie interne U, ...

3.3. Echelle mésoscopique.

On peut introduire une échelle intermédiaire dite échelle **mésoscopique** pour décrire avec plus de précision un système. Par exemple dans un grand amphithéâtre (de grande hauteur), on peut parler de température moyenne de l'amphithéâtre mais on remarque que la température dépend de l'altitude avec une variation de quelques degrés entre le haut et le bas. Une description du type T(z,t) est une description mésoscopique de l'amphithéâtre. On fait une sorte de moyenne locale des grandeurs sur un petit volume d^3V_M situé autour d'un point M quelconque de notre système.

Nous utiliserons essentiellement ce point de vue mésoscopique en statique des fluides afin par exemple de décrire la thermodynamique des atmosphères.

4. Grandeurs thermodynamiques.

4.1. Vocabulaire.

Définitions

Un *système thermodynamique* est délimité par une surface fermée (réelle ou fictive). À travers cette surface se produisent des transferts d'énergie ou de matière.

N.B.

- La paroi d'un ballon de football est une surface fermée réelle délimitant l'intérieur de ballon de l'extérieur du ballon.
- O La surface de l'eau contenue dans un verre ainsi que les parois du verre délimitent une surface fermée fictive (la surface de l'eau) délimitant le système "eau contenue dans le verre".
- o Pour les systèmes en écoulement on peut introduire des surfaces fermées fictives permettant de définir des systèmes fermés.

Un *système fermé* est un système où aucun transfert de matière ne peut avoir lieu. Un *système ouvert* est un système où les transferts de matière sont possibles.

N.B.

- O Un ballon de football est un système fermé alors qu'une seringue est un système ouvert.
- o A travers un système fermé il peut y avoir des transferts d'énergie sous forme thermique ou mécanique par exemple. Ce type de transfert sera vu un peu plus tard.

Un système adiabatique est un système où aucun transfert thermique ne peut avoir lieu.

N.B.

- Un thermos servant à maintenir le café chaud est un système que l'on peut approximer par un système adiabatique.
- Le côté adiabatique ou pas d'un système doit être analysé en prenant en compte la durée de l'expérience. En effet si un café contenu dans un thermos peut être considéré à température constante pendant quelques minutes, cela n'est pas possible si on considère une durée de l'ordre de plusieurs heures.

Un système isolé est un système où aucun transfert ne peut avoir lieu avec l'extérieur.

Chap.1 : Bases de la thermodynamique 4.2. Paramètres et équations d'état.

Définition

Les grandeurs macroscopiques décrivant le système et susceptibles d'être modifiées lors d'une transformation d'un système sont les *paramètres d'état*.

N.B.

O Pour une enceinte de volume V contenant n moles de gaz dont le comportement est modélisé par celui d'un gaz parfait (P.V=n.R.T), les grandeurs n, P, V et T sont les paramètres d'état du système.

Définition

Les *grandeurs intensives* sont les grandeurs ne dépendant pas de la quantité de matière. Les *grandeurs extensives* sont les grandeurs dépendant de la quantité de matière.

N.B.

- \circ Quelques grandeurs intensives : P, T, C (en mol.L⁻¹),...
- \circ Quelques grandeurs extensives : m, n, V, ...
- O Lors de la réunion fictive de deux systèmes thermodynamiques identiques, les grandeurs qui vont doubler sont les grandeurs extensives, celles qui vont rester inchangées sont les grandeurs intensives.

Définition

La relation entre les paramètres d'état d'un système régissant son comportement est l'équation d'état du système.

- o Equation d'état d'un gaz parfait : P.V = n.R.T
- O Equation d'état d'un gaz de Van der Waals : $\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right) \cdot (V n.b) = n.R.T$

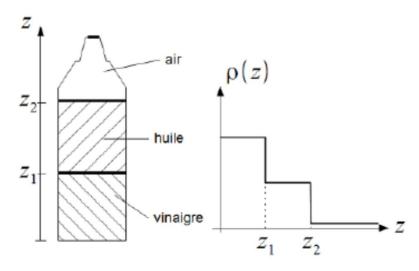
Chap.1 : Bases de la thermodynamique 4.3.Notion de phase.

Définition

Une *phase* correspond à toute partie d'un système dont les grandeurs intensives sont des fonctions continues des variables d'espace.

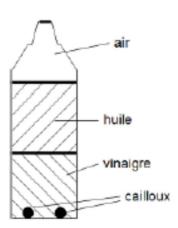
N.B.

<u>Exemple 1</u>: considérons une bouteille de vinaigrette composée d'huile et de vinaigre.
 On a la répartition suivante :



La masse volumique présentant ici 2 discontinuités, on a un système comportant 3 phases.

o <u>Exemple 2</u>: considérons maintenant la même bouteille de vinaigrette dans laquelle est tombés deux cailloux:



Le système comporte ici 5 phases (huile, vinaigre, air, et deux cailloux)

Chap.1 : Bases de la thermodynamique 4.4. Equilibre thermodynamique.

Définition

Un système est en **équilibre thermodynamique** lorsque son état est stationnaire en l'absence d'échange de matière et d'énergie avec l'extérieur.

Conditions d'équilibre

L'équilibre thermodynamique implique la réalisation des trois conditions suivantes :

- O Condition d'équilibre mécanique qui impose l'absence de tout mouvement macroscopique de matière et la nullité de la somme des forces appliquées à toute partie mobile située à la frontière du système.
- O Condition d'équilibre thermique qui impose l'égalité de température dans tout le système. Si la paroi du système n'est pas adiabatique cette condition d'équilibre impose aussi l'égalité avec la température extérieure.
- \circ Condition d'équilibre de diffusion qui impose une relation entre la pression P et la température T lors de la coexistence de deux phases lors d'un changement d'état :

$$P = P_{1-2}(T)$$

Où $P_{1-2}(T)$ est la pression d'équilibre à la température T pour les phases 1 et 2 du corps pur considéré.

Définition

Dans un **système thermodynamique à l'équilibre local**, les différentes grandeurs définies à l'échelle mésoscopique sont constantes au cours du temps.

N.B.

O L'atmosphère terrestre est à l'équilibre thermodynamique local et non à l'équilibre thermodynamique car le champ de pression et le champ de température dépendent de l'altitude.

Propriété

L'expérience prouve que tout système isolé tend vers un état d'équilibre thermodynamique.

5. Quelques notions sur le gaz parfait.

Définition

Le modèle du *gaz parfait* est un gaz constitué d'un ensemble d'atomes :

- Considérés comme des particules ponctuelles,
- Sans interactions entre elles,
- Les chocs entre les particules sont parfaitement élastiques.

N.B.

- O Pour que ce modèle soit valable, il faut que l'énergie cinétique des particules soit bien supérieure à l'énergie d'interaction entre particules. Pour cela il faut être soit à hautes températures soit à basses pressions.
- O Cette modélisation du comportement est très utile car simple d'utilisation et relativement correcte dans les conditions usuelles de pression et de température.

Gaz de Van der Waals

Le modèle du gaz de Van der Waals est régit par l'équation d'état suivante : $\left(P+\frac{n^2a}{V^2}\right).(V-n.b)=n.R.T$

Avec:

- b = covolume, rend compte du volume des particules.
- a = pression de cohésion, rend compte du fait que les particules interagissant entre

elles.

- Ce modèle de comportement d'un gaz est plus élaboré et permet de rendre compte d'une part des interactions entre particules et d'autre part du volume occupé par les particules.
- o Son domaine d'application est plus vaste mais son utilisation est plus délicate.
- Quelques valeurs des coefficients a et b :

Gaz	a en kPa.dm ⁶ .mol ⁻²	b en dm³.mol ⁻¹
Hélium (He)	3.45	0.0237
Néon (Ne)	21.4	0.0171
Argon (Ar)	136.3	0.0322
Diazote (N ₂)	140.8	0.0391
Air $(60\% N_2 + 20\% O_2)$	135.8	0.0364
Eau (H ₂ O)	557.29	0.031
Méthane (CH ₄)	225	0.0428
Benzène (C ₆ H ₆)	52,74	0.3043

6. Coefficients thermoélastiques.

6.1. Présentation.

Un fluide en équilibre peut être décrit par les trois variables d'états :

- La pression P,
- Le volume V,
- La température T.

Ces trois paramètres ne sont pas indépendants mais son reliés par une équation d'état du type f(P,V,T)=0. L'équation des gaz parfaits P.V-n.R.T=0 n'est valable que pour un gaz dans le domaine des faibles pressions par exemple. En dehors de son domaine d'application, il faut trouver expérimentalement l'équation d'état.

On va expérimentalement déterminer des coefficients de réponse du système ou coefficients thermoélastiques. En fixant un paramètre et en en faisant varier un second, on regarde la variation du troisième. Nous présenterons trois coefficients thermoélastiques dans ce cours.

6.2. Coefficient de dilatation isobare.

Définition

Le *coefficient de dilatation isobare* caractérise la variation du volume du fluide en fonction de la modification de sa température à pression constante :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P}$$

- o α est une grandeur intensive exprimée en K^{-1} .
- \circ α est généralement une grandeur positive car en général le volume augmente avec la température.
- Pour un gaz parfait, on a : $\alpha = \frac{1}{T}$, en effet :

$$P.V = n.R.T \Rightarrow V = \frac{n.R.T}{P}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P} = \frac{n.R}{P}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{R} = \frac{P}{n.R.T} \frac{n.R}{P} = \frac{1}{T}$$

Chap.1 : Bases de la thermodynamique 6.3.Coefficient de compressibilité isotherme.

Définition

Le *coefficient de compressibilité isotherme* caractérise la variation du volume du fluide en fonction d'une modification de la pression à température constante :

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

N.B.

- o χ_T est une grandeur intensive exprimée en Pa^{-1} .
- C'est en générale une grandeur positive car généralement une augmentation de pression s'accompagne d'une compression c'est-à-dire d'une diminution du volume.
- Pour un gaz parfait, on a : $\chi_T = \frac{1}{P}$, en effet :

$$\begin{split} P.V &= n.R.T \Rightarrow V = \frac{n.R.T}{P} \\ &\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{n.R.T}{P^2} \\ &\Rightarrow -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_P = \frac{P}{n.R.T} \cdot \frac{n.R.T}{P^2} = \frac{1}{P} \end{split}$$

 Les gaz sont beaucoup moins denses que les liquides (de l'ordre de 1000 fois moins) et aussi beaucoup plus compressibles. Dans les conditions usuelles de température et de pression, on a les ordres de grandeurs suivants :

$$\chi_{T_{gaz}} = 10^{-5} Pa^{-1} = 1bar^{-1}$$

 $\chi_{T_{liquide}} = 10^{-10} Pa^{-1} = 10^{-5} bar^{-1}$

Les liquides sont donc environ 10⁵ fois moins compressibles que les gaz.

Chap.1 : Bases de la thermodynamique 6.4.Coefficient de variation de pression isochore.

Définition

Le *coefficient de variation de pression isochore* caractérise la variation de la pression du fluide en fonction d'une modification de la température à volume constant :

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V}$$

- o β est une grandeur intensive exprimée en K^{-1} .
- o C'est en générale une grandeur positive car généralement une augmentation de température entraine une augmentation de la pression.
- Pour un gaz parfait, on a : $\beta = \frac{1}{T}$, en effet :

$$P.V = n.R.T \Rightarrow P = \frac{n.R.T}{V}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V} = \frac{n.R}{V}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{P} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V} = \frac{V}{n.R.T} \cdot \frac{n.R}{V} = \frac{1}{T}$$