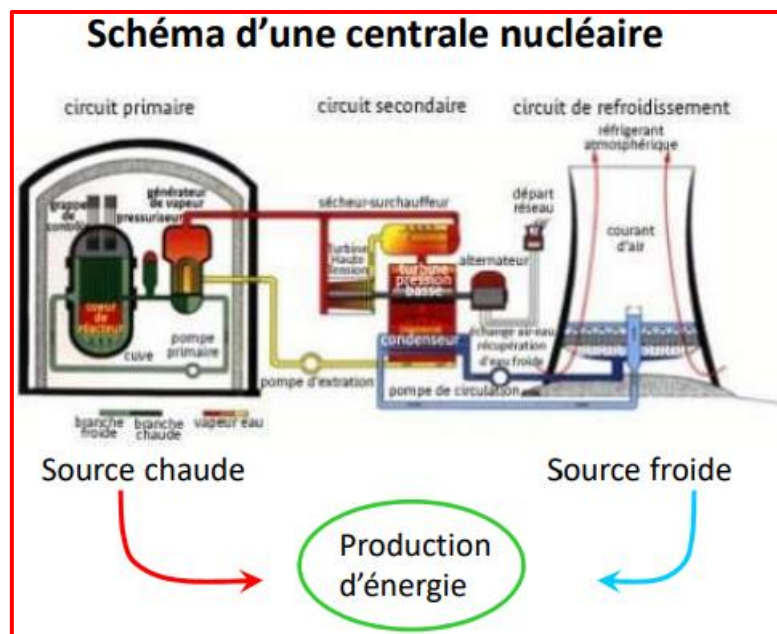


# CM – Thermodynamique et Transferts Thermiques

## Chapitre 1 : Introduction à la Thermodynamique



# **I- Qu'est-ce que la Thermodynamique ? :**

La Thermodynamique (du grec « thermos » signifiant « chaleur » et « dynamis » signifiant « force, puissance ») est la science de la température, qui étudie les échanges d'énergies (sous forme de chaleur et de travail) entre un objet, appelé « système », et son environnement, appelé « reste de l'univers ». On peut transformer de la chaleur en travail et réciproquement.

Durant ces échanges d'énergie, le système va alors évoluer de différentes manières :

- Les propriétés et les états de la matière peuvent être modifiés.
- Le système absorbe ou produit de l'énergie sous différentes formes.
- Le système peut se transformer, subissant un changement d'état ou une transition de phase.
- Le système peut se déformer, devenant plus élastique, pouvant subir une émulsion, etc...

La Thermodynamique peut s'aborder de deux façons :

- La science de la chaleur et des machines thermiques, qui est historiquement la première approche. Elle permet d'étudier les systèmes d'un point de vue macroscopique en utilisant plusieurs grandeurs caractéristiques mesurables avec des instruments de mesure, appelées « variables d'état » : la pression  $P$ , le volume  $V$ , la température  $T$ , le nombre de moles  $n$ , la masse  $m$ , le potentiel chimique  $\mu$ , etc... On utilise aussi différents principes (uniquement trois dans ce cas, mais il en existe quatre).
- La science des grands systèmes en équilibre en utilisant une vision microscopique et probabiliste de l'étude des systèmes. Cette façon ne sera pas étudiée dans ce cours. Toutes les formes de la matière (gaz, liquide, solide, semi-fluide, etc...) et tous les phénomènes physiques (mécaniques, électriques et magnétiques, optiques, etc...) peuvent être étudiés en raisonnant sur l'équilibre des grands systèmes (de la formation de l'Univers à la photosynthèse en passant par le fonctionnement d'une centrale nucléaire et l'effet de serre de la Terre).

Albert Einstein (1879 – 1955) dira au sujet de la Thermodynamique : « *Une théorie est d'autant plus impressionnante que ses prémisses sont simples, que le nombre de faits dont elle rend compte est important et que son champ d'application est étendu... La Thermodynamique est la seule théorie physique à contenu universel dont je suis convaincu que, dans la limite d'applicabilité de ses concepts de base, elle ne sera jamais remise en cause.* ». Pour ce cours, on ne gardera que l'approche classique de la Thermodynamique en étudiant des systèmes macroscopiques par l'intermédiaire des grandeurs physiques qui les caractérisent.



Figure 1 - Photos et noms de quelques grands scientifiques ayant participé à l'évolution de la Thermodynamique et de la Physique statistique

## II- La pression dans un fluide :

### 1) Les forces « pressantes » :

On considère une enceinte fermée contenant un gaz quelconque et dont la partie supérieure est un disque de surface  $S$  qui peut se déplacer avec une masse  $M$  sur elle. Cette masse exerce une force  $F$  sur le disque, donc sur le gaz.

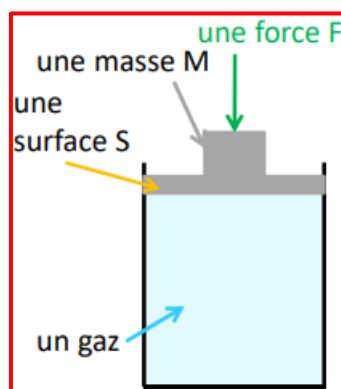


Figure 2 - Schéma de la situation

Au bout d'un instant, la surface  $S$  arrête de se déplacer. Cela signifie que le système est à l'équilibre, donc que la somme des forces qui s'exerce sur le système est nulle :

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

Le poids de la masse est donc compensé par une autre force. C'est ce que l'on appelle les « forces de pression » venant du gaz. Si une force pousse la masse, la pression  $P$  dans le gaz augmente, donc on peut définir une pression comme une force appliquée perpendiculairement sur une surface :

$$\frac{F_{\perp}}{S} = P$$

Si on prend le cas d'un ballon gonflé, sa forme est ronde car la force appliquée est radiale, perpendiculaire à sa surface.

## 2) Unités :

La pression  $P$  est le rapport d'une force sur une surface, donc son unité est le Newton par mètre carré ( $N \cdot m^{-2}$ ). Néanmoins, on utilise plutôt comme unité le Pascal ( **$Pa$** , du nom de Blaise Pascal (1623 – 1662)) qui équivaut à  $1 N \cdot m^{-2}$ . D'autres unités sont utilisables comme le bar ( $1 \text{ bar} = 10^5 Pa$ ), le millimètre de mercure ( $1 mmHg = 133.3 Pa$ ) et l'atmosphère ( $1 atm = 101\,325 Pa = 760 mmHg$ ).

## 3) Origine de la pression dans les fluides (liquides et gaz) :

Pour un gaz, la pression sur une surface est liée à la fréquence des collisions des atomes sur elle et la force de cet impact. L'ensemble des collisions crée une force globale qui est la pression.

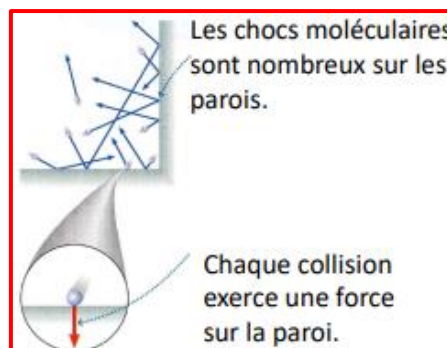
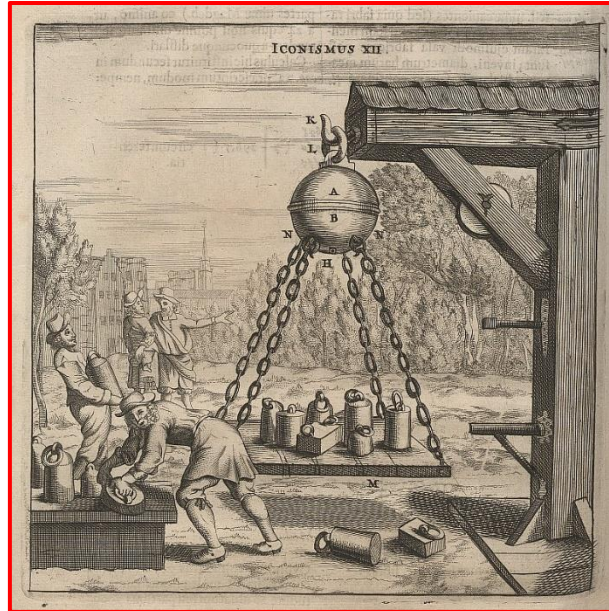


Figure 3 – Représentation et description de l'origine de la pression dans un gaz

Une expérience qui utilise ce principe est celle des hémisphères de Magdebourg, deux demi-sphères métalliques connectées entre elles avec un joint et dont on fait le vide à l'intérieur. La force pressante de l'air autour des demi-sphères permet de les « coller » entre elles, les rendant très difficile à séparer. La force même de quatre chevaux tirant chaque demi-sphère par deux ne suffisait pas à les séparer.



*Figure 4 - Hémisphères de Magdebourg*

Pour un liquide, il faut rajouter en plus des collisions des atomes la force de pesanteur. Si on prend une enceinte contenant un liquide quelconque, il exerce une pression sur le fond et les parois, mais pas sur les zones où le liquide n'est pas : on appelle cette pression la « pression hydrostatique ».



*Figure 5 - Représentation d'un liquide quelconque dans une enceinte*

Les effets de la gravité sur un gaz sont très faibles en comparaison.

#### 4) Pression hydrostatique d'un liquide – Loi fondamentale de l'Hydrostatique :

On considère une enceinte contenant un liquide et dans laquelle se trouvent, à des hauteurs différentes, plusieurs capteurs de pression schématisés comme des cuves à vide fermées par une surface bloquée par un ressort.

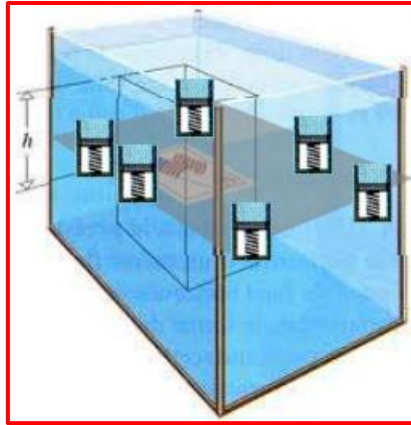


Figure 6 - Schéma de la situation

On peut faire plusieurs remarques sur ce système :

- La pression s'exerce dans tout le fluide et pas uniquement sur les parois.
- La pression en un point ne dépend pas de l'orientation du capteur : elle est isotrope.
- La pression est égale pour une même hauteur dans le liquide.
- Plus la profondeur est grande dans le liquide, plus la pression augmente.

Via ces remarques, on peut étudier la variation élémentaire de pression  $dP$  en fonction de la distance à la surface  $dz$ . Pour cela, on considère une enceinte cubique prise dans un référentiel cartésien et remplie d'un liquide de volume  $V = x y z$ , le tout dans un champ de pesanteur  $\vec{g}$ . À l'intérieur, on regarde un cube de liquide de volume  $dV = dx dy dz$  qui subit une force de pression  $\vec{F}_p$  sur chacune de ses faces et son poids  $\vec{P}$ .

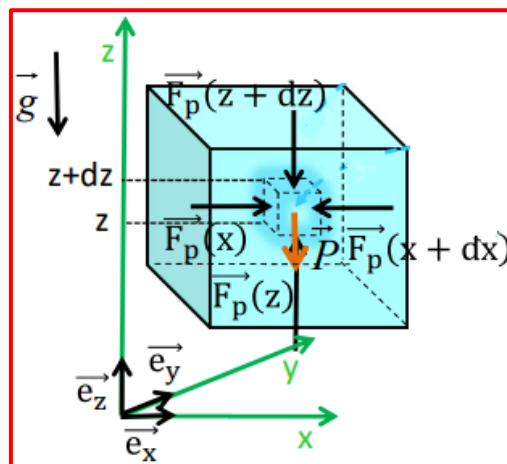


Figure 7 - Schéma de la situation

Chaque force de pression  $\vec{F}_p$  s'exerce sur chaque surface  $dS$  du cube, définie différemment selon celle qui la subit. En utilisant les remarques précédentes, les forces de pressions dirigées selon  $Ox$  et  $Oy$  se compensent car elles sont de même norme et de sens opposé (vu que la pression est identique à une même hauteur).



Les deux seules forces qui ne se compensent pas sont celles qui sont dirigées selon  $Oz$ , soit  $\vec{F}_p(z) = P \, dx \, dy \, \vec{e}_z$  et  $\vec{F}_p(z + dz) = -(P + dP) \, dx \, dy \, \vec{e}_z$  (car une force de pression équivaut à une pression  $P$  exercée sur une surface  $S$ ). Des notations utilisées, on écrit le poids comme  $\vec{P} = -\rho \, dV \, \vec{g} = -\rho g \, dx \, dy \, dz \, \vec{e}_z$  (avec  $\rho$  la densité (ou « masse volumique ») du cube élémentaire, où  $\rho \, dV = m$  la masse du cube, plus communément utilisée pour l'étude d'un point matériel). Le système étant à l'équilibre (car un liquide est incompressible), la somme des forces extérieures qui lui sont appliquées est nulle, ce qui donne :

$$\vec{F}_p(z) + \vec{F}_p(z + dz) + \vec{P} = P \, dx \, dy \, \vec{e}_z - (P + dP) \, dx \, dy \, \vec{e}_z - \rho g \, dx \, dy \, dz \, \vec{e}_z = \vec{0}$$

$$\Leftrightarrow P - P - dP - \rho g \, dz = -dP - \rho g \, dz = 0$$

$$\Leftrightarrow dP = -\rho g \, dz \xRightarrow{\int} P = \rho g z + cste$$

C'est la loi fondamentale de l'Hydrostatique. La constante peut se déterminer en regardant les conditions aux limites du système, mais c'est généralement la pression atmosphérique  $P_{atm}$  ou une pression connue dans le système que l'on choisira. Ainsi, si on souhaite connaître la pression  $P_{bas}$  à une hauteur  $h_1$  de la surface, en sachant la pression en surface est la pression atmosphérique, on obtient :

$$P_{bas} = P_{atm} + \rho g h_1$$

On peut aussi faire de même en utilisant une pression  $P_{haut}$  à une hauteur  $h_2$  pour calculer la pression  $P_{bas}$ , ce qui demande de changer la pression et la hauteur dans la formule.

### 5) Illustrations et ordres de grandeurs :

De la loi fondamentale de l'Hydrostatique, on en déduit qu'à l'équilibre dans un liquide homogène (un même liquide), la pression est la même en tout point d'un plan horizontal, qu'importe la forme de l'enceinte qui contient le liquide.

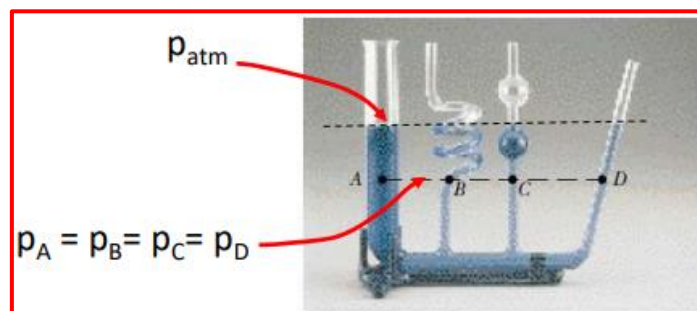


Figure 8 - Illustration des pressions égales à un même plan horizontal

Deux conséquences en découlent :

- Le principe de Pascal : on considère une voiture déplacée en hauteur grâce à un piston hydraulique (utilisant un liquide incompressible). Une force  $F_1$  est appliquée vers le bas sur une section  $A_1$  du piston, la déplaçant d'une distance  $d_1$ , ce qui applique une force  $F_2$  vers le haut sur l'autre extrémité du piston de section  $A_2$  (la voiture est positionnée au-dessus), la déplaçant d'une distance  $d_2$ .

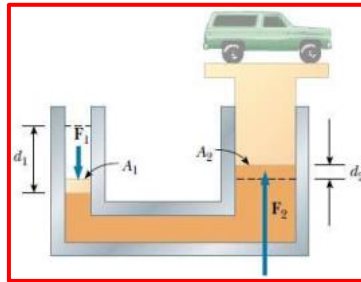


Figure 9 - Schéma de la situation

De la loi fondamentale de l'Hydrostatique, lorsque les deux surfaces sont au même niveau, la pression  $P_1$  et  $P_2$  des deux surfaces sont égales et on peut écrire :

$$P_1 = P_2 = \frac{F_1}{A_1} = \frac{F_2}{A_2}$$

De même, le volume déplacé  $V_1$  par le déplacement  $d_1$  de la surface  $A_1$  est égal au volume déplacé  $V_2$  par le déplacement  $d_2$  de la surface  $A_2$  :

$$V_1 = d_1 A_1 = V_2 = d_2 A_2$$

On en déduit que plus la surface est petite, plus la force nécessaire à appliquer sera faible et plus le déplacement obtenu est important.

- La poussée d'Archimède (- 287 – - 212) : on considère un iceberg immergé en partie dans l'océan et dans le champ de pesanteur terrestre  $\vec{g}$ . La pression en haut du système  $P_{haut}$  est la pression atmosphérique tandis que la pression en bas du système  $P_{bas}$  est plus grande que  $P_{haut}$ . L'iceberg déplace un volume d'eau  $V_{eau}$  de masse  $M_{eau}$  qui subit son propre poids  $\vec{P}_{eau} = M_{eau} \vec{g} = \rho V_{eau} \vec{g}$  (avec  $\rho$  la densité de l'eau déplacée), tandis que la poussée d'Archimède  $\vec{\Pi}_{Archimède}$  s'y oppose.

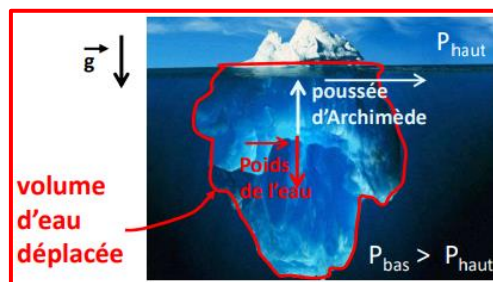


Figure 10 - Schéma de la situation



Le système étant à l'équilibre (car l'iceberg ne coule pas), on a simplement :

$$\overrightarrow{P_{eau}} + \overrightarrow{\Pi_{Archimède}} = \overrightarrow{0}$$

Pour calculer la pression  $P_{bas}$  au fond de la mer ou  $P_{atm\ haut}$  au sommet des montagnes, il faut prendre en compte la pression atmosphérique  $P_{atm}$  soit au niveau de la mer (dans le premier cas, qui vaut **101 325 Pa**), soit au niveau où on fait la mesure (pour le second cas, qui est généralement différente de celle au niveau de la mer). De plus, la densité de l'air  $\rho_{air}$  est plus faible que celle de l'eau  $\rho_{eau}$  (le rapport entre les deux densités vaut  $\frac{\rho_{eau}}{\rho_{air}} = 1\ 000$ , soit la densité de l'eau, donc la pression ne dépend que de très peu de la hauteur  $h$ ). On a donc deux formules à appliquer selon le cas :

$$P_{bas} = P_{atm} + \rho_{eau}gh ; P_{atm\ bas} = P_{atm\ haut} + \rho_{air}gh$$

La pression augmente sous l'eau de **1 bar** tous les **10 m** d'eau, tandis que la pression diminue dans l'air en ascension de **0.1 bar** tous les **1 000 m** d'air. À **9 000 m** de profondeur dans l'eau, la pression atteint **900 bar** et l'eau bout à une température supérieure à **1 000 °C**, tandis qu'à **5 000 m** d'altitude dans l'air, la pression atteint **0.5 bar** et l'eau bout à une température de **85 °C**.

Pour mesurer la pression, on utilise un baromètre. En 1630, Gasparo Berti (1600 – 1643) mesura la pression atmosphérique en utilisant un baromètre à eau. Il est composé d'une cuve et d'un long tuyau, les deux remplis d'eau excepté en haut du tuyau dans lequel le vide a été fait. La pression  $P_A$  au point A est donc nulle (car situé au niveau du vide du tuyau) tandis que la pression  $P_C$  au point C au niveau de la surface de la cuve est à la pression atmosphérique. Cette pression est égale à la pression  $P_B$  au point B dans le tuyau, puisque les deux points sont à la même hauteur.

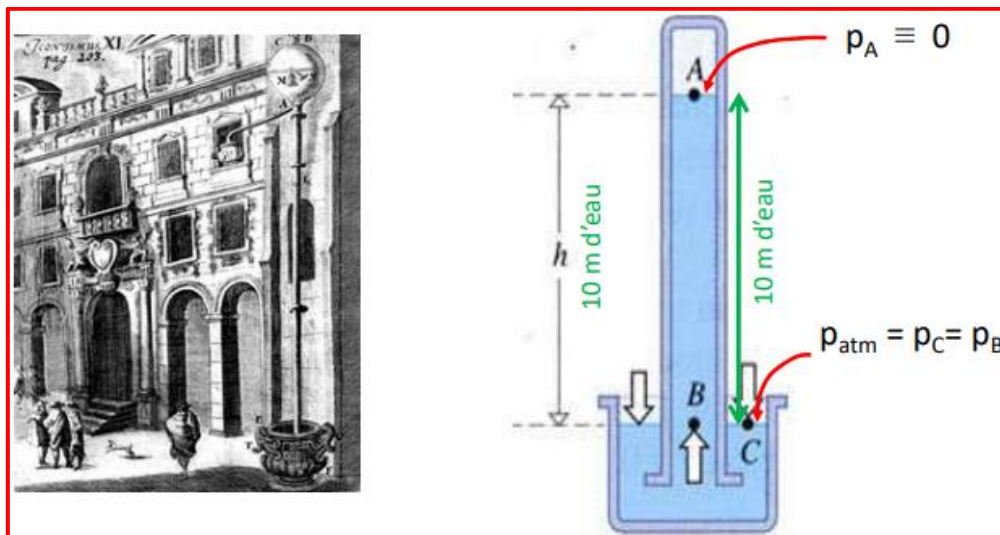


Figure 11 - Illustration et représentation schématique du baromètre à eau

On peut alors calculer la différence de pression entre les points  $A$  et  $B$  en connaissant la hauteur d'eau  $h_{eau}$  dans le tuyau, ce qui donne :

$$P_B - P_A = P_C - 0 = P_{atm} = \rho_{eau} g h_{eau}$$

Dans le cas du baromètre de Berti, cette hauteur correspond à **10 m**, donc la pression atmosphérique correspond à **1 bar** (expliquant la valeur du bar écrite plus haut).

En 1644, Evangelista Toricelli (1608 – 1647) utilisa un baromètre à mercure (Hg), remplaçant l'eau par du mercure liquide. Ce baromètre est plus pratique que celui à eau car bien plus petit en taille.

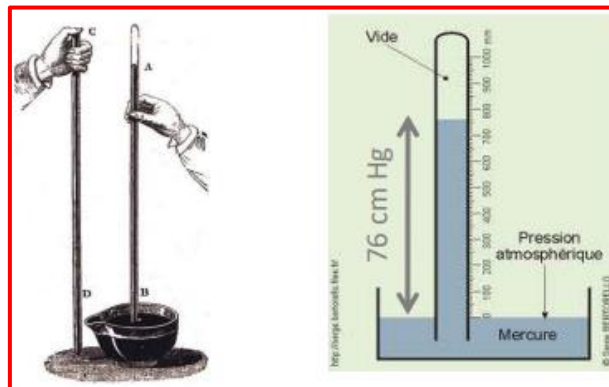


Figure 12 - Illustration et représentation schématique du baromètre à mercure

Les relations physiques utilisées sont les mêmes que pour le baromètre à eau, ce qui donne :

$$P_{atm} = \rho_{Hg} g h_{Hg}$$

À la pression atmosphérique au niveau de la mer de  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ , la hauteur de mercure correspondante est de **760 mm** (expliquant la valeur du millimètre de mercure **mm Hg** écrite plus haut), ce qui vaut aussi **760 Torr**.

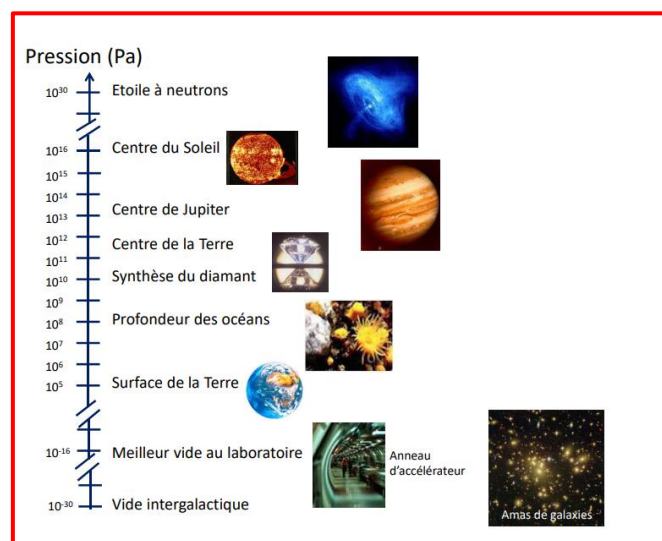


Figure 13 - Echelle de pressions pour quelques corps et cas particuliers

### III- La température :

#### 1) Définition :

Quand on parle de température, on parle souvent de « chaleur », de « chaud » et de « froid ». Ce sont surtout des sensations qui sont vagues, subjectives, voire insidieuses et qui dépendent du matériau touché. Par exemple, si on pose la main sur un morceau de bois puis un morceau de métal, ce dernier est le plus froid que le premier. Cela vient du fait que le métal est un bien meilleur conducteur de chaleur que le bois : elle s'échange plus facilement entre la main et le métal qu'avec le bois et il faut moins de temps pour que la température s'équilibre entre le métal et la main qu'avec le bois.

La température reflète donc la concentration d'énergie thermique. L'échange de chaleur, ou échange d'énergie thermique, ne se produit que du système le plus chaud vers le système le plus froid.

#### 2) Les débuts de l'étude de la Thermodynamique, donc de la température :

L'étude de la température n'a pu réellement commencer qu'à partir du XVII<sup>ème</sup> siècle, au moment où il a été capable de la mesurer. Il a alors été capable de suivre les expériences sur cette grandeur physique à partir du XVIII<sup>ème</sup> siècle et de nouvelles inventions sont arrivées et on fait évoluer cette science à partir du XIX<sup>ème</sup> siècle.

Depuis l'époque de la Grèce antique, les éléments ont toujours fasciné les « savants », comme Aristote (- 384 – - 322), Théophraste (- 372 – - 288) ou encore Empédocle d'Agrigente (- 490 – - 430) qui ont mené des expériences. Ils utilisaient, de leurs termes, « *quatre qualités fondamentales sous l'influence desquelles la matière première du monde forma les quatre éléments, le chaud, le froid, le sec et l'humide.* », ces quatre éléments étant l'eau, la terre, le feu et l'air.

La première machine thermique à avoir été créée fut l'éolipyle (signifiant « porte d'éole ») conçue par Héron d'Alexandrie (entre le I<sup>er</sup> et le début du II<sup>ème</sup> siècle) au I<sup>er</sup> siècle de notre ère. Il consiste en une sphère fermée remplie d'eau avec deux tubes coudés qui permet de faire s'échapper de la vapeur, le tout fixée à une table par des pieds connectés aux bords de l'appareil.



*Figure 14 - Eolipyle*

En chauffant la sphère remplie d'eau, de la vapeur s'en échappe par les tuyaux et permet de donner un mouvement de rotation du fait de leur inclinaison et placement. Ce système transforme donc de la chaleur en travail : c'est donc un échange d'énergie entre deux systèmes.

### 3) Mesure de la température :

Les premières mesures relatives de la température furent réalisées par Galilée (de son vrai nom Galileo Galilei, 1564 – 1642) grâce à son thermomètre en 1593. La mesure est basée sur la dilatation de l'alcool qui circule dans un tube gradué. Cependant, on ne peut que comparer les températures.



*Figure 15 - Thermomètre de Galilée*

En 1654, le Grand-Duc de Toscane Ferdinand II de Médicis (1610 – 1670) fabriqua un thermomètre qui portait **50** graduations. En hiver, il allait à la 7<sup>ème</sup> graduation ; en été, il allait à la 40<sup>ème</sup> graduation ; quand il faisait fondre de la glace, il allait à la 13<sup>ème</sup> graduation. Cependant, c'était un système de mesure toujours relatif.

En 1702, l'astronome Ole Christiansen Rømer (1644 – 1710) fabriqua au Danemark un thermomètre à alcool. La température de l'eau bouillante était à la 60<sup>ème</sup> graduation et la glace allait à la 7<sup>ème</sup> graduation et demie. Cependant, ce système de mesure était aussi relatif.

En 1717, le savant allemand Daniel Gabriel Fahrenheit (1686 – 1736) remplaça l'alcool des thermomètres par du mercure. De plus, c'est à cette période que les premières notations de la température en degrés apparurent, notamment avec le degré Fahrenheit ( $^{\circ}\text{F}$ ). Avec son système, la glace fondante est à **32**  $^{\circ}\text{F}$ , la température normale du sang est à **96**  $^{\circ}\text{F}$  et le point d'ébullition de l'eau est à **212**  $^{\circ}\text{F}$  (le tout sous pression atmosphérique normale).

En 1730, René-Antoine Ferchault de Réaumur (1683 – 1757), physicien et naturaliste français, construit un thermomètre à « esprit de vin » (soit à éthanol). Le point de congélation de l'eau était à **0** tandis que le point d'ébullition de l'alcool était à **80** (il ne possédait pas d'unités).

En 1741, le physicien suédois Anders Celsius (1701 – 1744) fit construire un thermomètre à mercure et établira l'échelle de température de Celsius (utilisant le degré Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ )). Le point d'ébullition de l'eau était à **0**  $^{\circ}\text{C}$  et le point de congélation de l'eau à **100**  $^{\circ}\text{C}$ , ce qui est dans le sens inverse de l'échelle centigrade qui est le plus utilisé.

En 1745, Carl von Linné (1707 – 1778) présenta à l'académie suédoise un thermomètre à mercure qui marquait l'inverse des températures données par Celsius, dans le sens connu pour la grande majorité des personnes.

La Révolution française en 1789 a donné au monde moderne le système métrique et la Commission des poids et mesures décida comme définition du degré thermométrique en 1794 que « *le degré thermométrique serait la centième partie de la distance entre le terme de la glace et celui de l'eau bouillante.* ».

Enfin, au XIX<sup>ème</sup> siècle, la définition de température absolue d'un corps a mené à la création de l'échelle Kelvin, introduisant la notion de température minimale pour tous les corps. Cette température minimale est le « zéro absolu » ou « zéro kelvin », valant **–273,15**  $^{\circ}\text{C}$ .

#### 4) Raisons d'une échelle de température absolue :

On considère trois gaz différents dont on représente l'évolution de leur pression en fonction de la température lors d'un refroidissement. On réalise deux calibrations : une à **100**  $^{\circ}\text{C}$  et une à **0**  $^{\circ}\text{C}$ . Leurs températures de condensations sont toutes différentes durant le refroidissement. Cependant, à force de diminuer la température, les trois évolutions des gaz convergent en un même point de température pour une pression nulle qui vaut **–273,15**  $^{\circ}\text{C}$ .

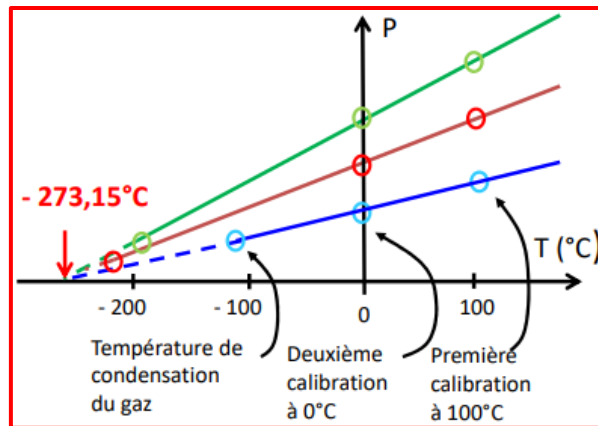


Figure 16 - Evolution de la pression en fonction de la température pour trois gaz différents

C'est grâce à ce zéro absolu que l'échelle de température de Kelvin est créée, la définissant comme la somme de la température en degrés Celsius avec le zéro absolu et la variation de température en Kelvin est identique à celle en Celsius :

$$T_{(K)} = T_{(^{\circ}C)} + 273.15 ; \Delta T_{(K)} = \Delta T_{(^{\circ}C)}$$

L'unité légale de la température est le Kelvin. Son point de référence est le point triple de l'eau, qui correspond au point du diagramme de phase de l'eau (représentation graphique des phases de l'eau en fonction de la température et de la pression) où les phases solide, liquide et gaz coexistent.

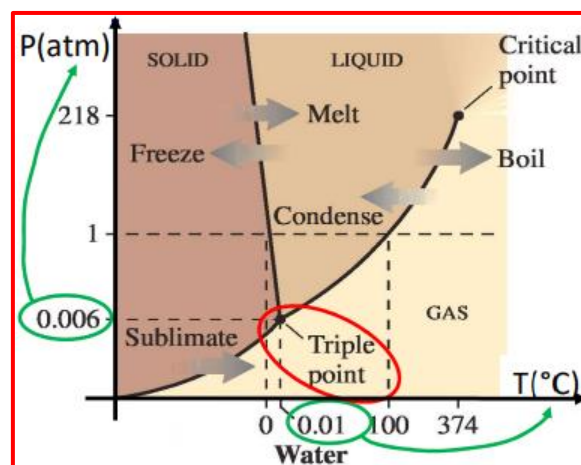


Figure 17 - Diagramme de phases de l'eau et représentation du point triple

Ce point correspond à une pression de  $P = 0.006 \text{ atm} = 610 \text{ Pa}$  et une température de  $T = 0.01 \text{ }^{\circ}\text{C} = 273.16 \text{ K}$ . On donne alors la définition d'un Kelvin comme :

$$1 \text{ K} = \frac{1}{273.16 \text{ }^{\circ}\text{C}}$$



### 5) Mesure de température au XXI<sup>ème</sup> siècle :

À notre époque, on utilise toujours des matériaux dont les propriétés évoluent en fonction de la température pour la mesurer. En exemples, on peut donner :

- La dilatation du mercure ou de l'alcool, qui donne une température en mesurant une longueur. La précision est faible ( $\Delta T = 0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ) et dépend de la taille de l'instrument de mesure.
- Le thermocouple, utilisant deux matériaux différents  $a$  et  $b$  pour mesurer deux températures  $T_1$  et  $T_2$  par la mesure d'une différence de potentiel électrique. La précision dépend aussi de la précision du voltmètre utilisé.
- La résistance au platine, qui est variable en fonction de la température mesurée ( $25 \text{ } \Omega$  au point triple,  $100 \text{ } \Omega$  à  $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $138.5 \text{ } \Omega$  à  $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ). La mesure est de très haute précision ( $\Delta T < 0.01 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ).
- Le pyromètre optique (ou infrarouge), permettant de mesurer des températures supérieures à  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$  (métallurgie, fonderies, verreries, etc...). Il permet de mesurer l'énergie émise dans l'infrarouge.

On peut alors se demander ce qui diffère entre un objet à  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  et ce même objet à  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## IV- Physique microscopique :

Pour poser certaines définitions qui suivront, il faut passer par l'approche de la Physique microscopique un instant.

### 1) Température dans un gaz, approche microscopique – Vitesse quadratique moyenne :

On considère un gaz contenu dans une enceinte. Chaque atome ou molécule de ce gaz possède sa propre vitesse  $\vec{v}$  (que l'on prendra dans cet exemple en deux dimensions, donc ayant deux composantes  $v_x$  et  $v_y$ ).

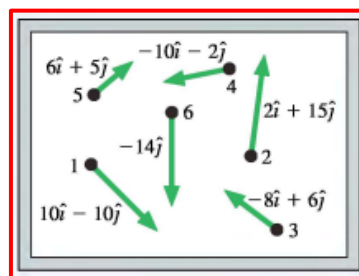


Figure 18 - Schéma de la situation et composantes des vitesses de quelques atomes et molécules

Si on calcule la moyenne des vitesses  $\langle \vec{v} \rangle$  des atomes / molécules de ce gaz, au vu du nombre de molécules dans un gaz quelconque, elle est nulle puisqu'il existe toujours une autre vitesse qui la compense :

$$\langle \vec{v} \rangle = \begin{pmatrix} \langle v_x \rangle \\ \langle v_y \rangle \end{pmatrix} = \vec{0}$$

La vitesse n'est donc pas exploitable pour ce système. Cependant, en mettant les composantes de la vitesse au carré ( $v_x^2$  et  $v_y^2$ ), on obtient des valeurs moyennes qui ne sont plus nulles. En calculant la moyenne de la vitesse au carré et en la mettant à la racine, on obtient la « vitesse quadratique moyenne » qui n'est pas nulle, donc est exploitable :

$$v = \sqrt{\langle \|\vec{v}\|^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (v_x^2 + v_y^2)}$$

Ces calculs permettent de construire une distribution statistique des vitesses sous la forme d'un histogramme représentant le pourcentage d'atomes / molécules à une plage de vitesse donnée pour une température donnée. La vitesse avec le pourcentage de particules le plus élevé est dite « la plus probable ».

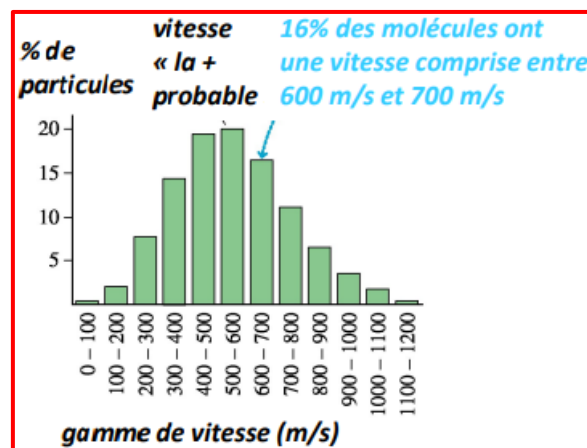


Figure 19 - Histogramme des vitesses des molécules de diazote à une température de 20 °C

Si on fait varier la température du système, les probabilités des vitesses vont aussi évoluer, s'étendant plus si la température est haute et ayant un profil plus piqué si la température est basse : la vitesse des molécules et la température sont intimement liées.

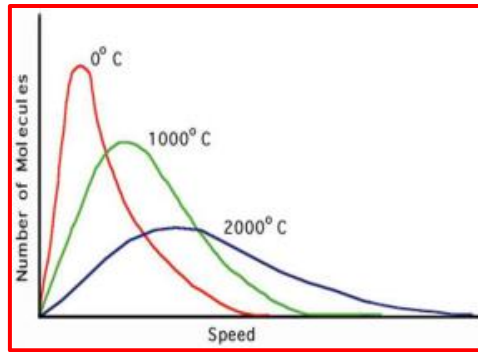


Figure 20 - Evolution des courbes des histogrammes de vitesse en fonction de la température de mesure

On peut aussi définir, grâce à la vitesse moyenne, l'énergie cinétique moyenne  $\langle E_c \rangle$  d'un atome ou molécule :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

(avec  $k_B = 1.380\,649 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$  la constante de Boltzmann (du nom de Ludwig Boltzmann (1844 – 1906)))

## 2) Pression dans un gaz, approche microscopique – Vitesse quadratique moyenne :

La pression est liée au nombre et à la puissance des chocs des particules sur une surface. On cherche à calculer la pression générée dans l'enceinte précédente contenant le même gaz. On regarde d'abord la collision d'une molécule  $k$ , de masse  $m$  et de vitesse  $v_k$  sur une surface infinitésimale  $dS$  de l'enceinte. La particule se trouve à une distance  $dl$  avant le choc, le tout permettant de définir un volume  $dV = dl \, dS$  dans lequel on regarde la situation. Lors du choc, une force  $F$  est transmise par la molécule sur la paroi et, en réaction, une force  $F_{ext}$  est transmise de la paroi à la molécule. Cette dernière possède une vitesse initiale  $\vec{v}_{ki} = v_{kix}\vec{e}_x - v_{kiy}\vec{e}_y + v_{kiz}\vec{e}_z$  avant choc et une vitesse finale  $\vec{v}_{kf} = -v_{kfx}\vec{e}_x - v_{kfy}\vec{e}_y + v_{kfz}\vec{e}_z$  après choc, les deux étant de même norme ( $\|\vec{v}_{ki}\| = \|\vec{v}_{kf}\|$ ).

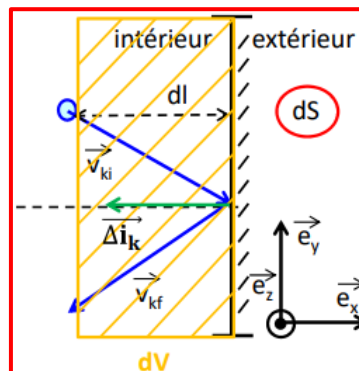


Figure 21 - Schéma de la situation

Pour étudier mathématiquement le choc, on pose le théorème du centre d'inertie :

$$\frac{d(m\vec{v}_k)}{dt} = \sum \vec{F}_{ext,k}$$

On calcule donc la variation d'inertie  $d(m\vec{v}_k)$  d'une molécule  $k$  pendant le choc :

$$d(m\vec{v}_k) = m d\vec{v}_k = m(\vec{v}_{kf} - \vec{v}_{ki})$$

Des vecteurs vitesses définis précédemment (et que  $\|\vec{v}_{ki}\| = \|\vec{v}_{kf}\|$ ), on a donc :

$$d(m\vec{v}_k) = m(-v_{kx}\vec{e}_x - v_{ky}\vec{e}_y + v_{kz}\vec{e}_z - (v_{kx}\vec{e}_x - v_{ky}\vec{e}_y + v_{kz}\vec{e}_z)) = m(-v_{kx}\vec{e}_x - v_{kx}\vec{e}_x)$$

$$\Leftrightarrow d(m\vec{v}_k) = -2mv_{kx}\vec{e}_x$$

En un temps  $dt$ , il y a  $N_k$  particules de vitesse  $v_k$  frappant la surface  $dS$  de l'enceinte. Elles sont donc contenues dans le volume  $dV$  défini précédemment et se dirigent forcément de gauche à droite pour qu'il y ait choc. On obtient alors comme nombre de particules à la bonne vitesse :

$$N_k = \frac{n'_k}{2} dS dl$$

(avec  $n'_k$  le nombre de particules de vitesse  $v_k$  par unité de volume, ce qui correspond à la moitié des particules qui peuvent avoir le choc).

On cherche la force de pression  $\vec{F}_{pression,k}$  (qui est opposée à la force extérieure  $\vec{F}_{ext,k}$  que la paroi applique à la particule) en utilisant le théorème du centre d'inertie pour les  $N_k$  particules de vitesse  $v_k$  qui frappent la surface  $dS$  :

$$\frac{d(m\vec{v}_k)}{dt} = \sum \vec{F}_{ext,k} \Leftrightarrow -\frac{2mN_k v_{kx}\vec{e}_x}{dt} = -\vec{F}_{pression,k}$$

$$\Leftrightarrow \frac{2m \frac{n'_k}{2} dS dl v_{kx}\vec{e}_x}{dt} = \vec{F}_{pression,k}\vec{e}_x$$

$$\Leftrightarrow \vec{F}_{pression,k} = mn'_k v_{kx} dS \frac{dl}{dt} = mn'_k v_{kx}^2 dS$$

(avec  $\vec{F}_{pression,k} = F_{pression,k}\vec{e}_x$  car la force de pression est normale par rapport à la surface et  $\frac{dl}{dt} = v_{kx}$ ).

La pression  $P_k$  exercée par la force de pression  $\overrightarrow{F_{pression,k}}$  sur la surface  $dS$  est donc :

$$P_k = \frac{F_{pression,k}}{dS} = mn'_k v_{kx}^2$$

On peut maintenant déterminer la pression  $P$  de l'ensemble du gaz. Cependant, du fait de la distribution des vitesses, plusieurs vitesses  $v_k$  sont possibles. La pression  $P$  du gaz est donc la somme des pressions  $P_k$  de chaque force de pression considérée :

$$P = \sum_k P_k = \sum_k mn'_k v_{kx}^2 = mn' \overline{v_x^2}$$

(avec  $\sum_k n'_k v_{kx}^2 = n' \overline{v_x^2}$ ,  $\overline{v_x^2}$  la vitesse moyenne au carré des particules suivant l'axe  $Ox$  et  $n' = \frac{N}{V}$  le nombre de molécules sur tout le volume de l'enceinte). Le milieu est considéré isotrope, donc les composantes des vitesses de chaque particule sont égales et valent toutes le tiers de la vitesse  $v_k$  de chaque particule ( $v_{kx}^2 = v_{ky}^2 = v_{kz}^2 = \frac{1}{3} v_k^2$ ). On a finalement :

$$P = \frac{1}{3} mn' \overline{v^2}$$

Il est donc possible de relier des grandeurs microscopiques, comme la pression  $P$  et la température  $T$ , à des grandeurs microscopiques, comme la vitesse des particules  $v$ . Les résultats obtenus ( $\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T \Leftrightarrow \overline{v^2} = \frac{3k_B T}{m}$  et  $P = \frac{1}{3} mn' \overline{v^2}$ ) ne sont valables que dans l'approximation du gaz parfait.

## **V- Variables et équations d'état :**

### **1) Les modèles :**

Le système précédent est caractérisé par sa pression  $P$  et sa température  $T$ , mais on peut se demander si d'autres grandeurs sont nécessaires et comment les relier entre elles. Des équations précédentes, on peut obtenir la loi des gaz parfaits :

$$P = \frac{1}{3} mn' \overline{v^2} = \frac{1}{3} m \frac{N}{V} \frac{3k_B T}{m} = \frac{Nk_B T}{V} \Leftrightarrow \boxed{PV = Nk_B T}$$

Cette équation est mieux connue sous une autre forme :

$$PV = nRT$$

(avec  $n$  le nombre de moles du gaz parfait et  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  la constante des gaz parfaits). Ces variables d'état ( $P$ ,  $V$  et  $T$ ) sont reliées entre elles et forment une équation d'état, définie comme :

$$f(P, V, T) = 0$$

Pour le gaz parfait, on peut tracer différents diagrammes pour représenter graphiquement les variables d'état comme le diagramme d'Amagat (du nom d'Emile Amagat (1841 – 1915)), montrant l'évolution du produit  $PV$  en fonction de la pression  $P$ , et le diagramme de Clapeyron (du nom d'Emile Clapeyron (1799 – 1864)), montrant l'évolution de la pression  $P$  en fonction du volume  $V$ .



Figure 22 - Diagramme d'Amagat (à gauche) montrant une évolution isotherme et diagramme de Clapeyron (à droite) montrant différentes isothermes

La représentation de certaines évolutions similaires est donc différente selon le diagramme utilisé (pour le diagramme d'Amagat, si le produit  $PV$  est constant, alors le produit  $nRT$  est constant si  $n$  est constant (système fermé), donc on obtient une droite pour une isotherme (température constante)) ; pour le diagramme de Clapeyron, on suit l'équation  $P = \frac{nRT}{V}$ , donc si  $T$  est constant, l'évolution ne dépend que de  $V$  et on obtient des hyperboles). Or, en réalité, on observe d'autres diagrammes qui diffèrent de ceux du gaz parfait.

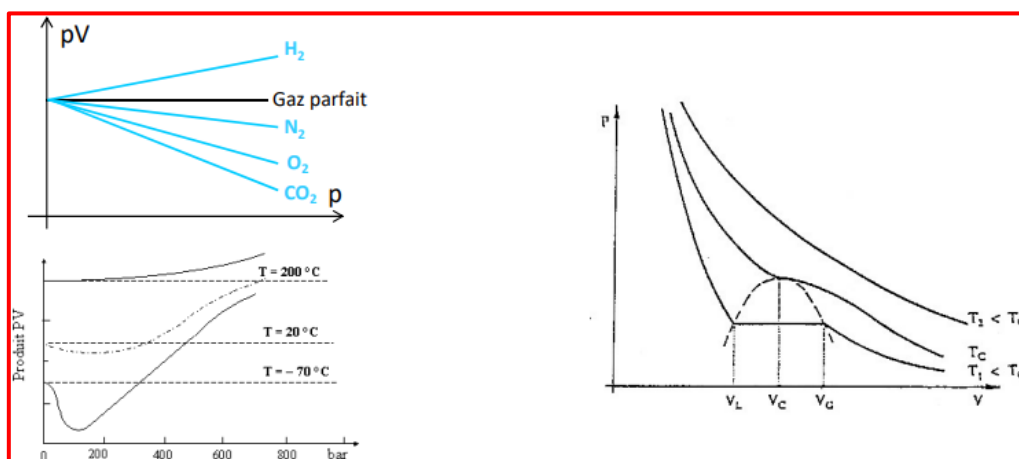


Figure 23 - Diagrammes d'Amagat (à gauche) pour différents gaz et une pression inférieure à 3 bars (en haut) et pour un seul gaz à très haute pression (en bas), et diagramme de Clapeyron réel



Les isothermes sont différentes que dans le cas du gaz parfait, devenant des droites affines ou des courbes quelconques en fonction de la pression pour le diagramme d'Amagat ou des isothermes faisant apparaître des plateaux pour le diagramme de Clapeyron, définissant des changements d'états.

## 2) Explication des différences entre les diagrammes :

Le gaz parfait est un cas théorique de gaz très dilué dans lequel les particules en mouvement sont « libres » de se déplacer, ne se gênent pas, n'interagissent pas entre elles. L'énergie du gaz est uniquement son énergie cinétique ( $\langle E_c \rangle = \sum \frac{1}{2} m \overline{v^2}$ ) et le volume des particules est négligeable devant le volume de l'enceinte du gaz.

Dans le monde physique réel, les gaz sont denses, composés de beaucoup de particules en mouvement et qui interagissent entre elles (par exemple de façon électrique avec la molécule d'eau, composée d'un atome d'hydrogène plus électronégatif et de deux atomes d'hydrogène peu électronégatifs) : on parle alors de gaz réels. L'énergie de ces gaz est la somme de l'énergie cinétique des particules et de l'énergie potentielle d'interaction. Il faut alors tenir compte du volume des particules.

L'équation du gaz parfait n'est donc pas adaptée pour l'étude du gaz réel. Afin d'en déduire une équation d'état qui permet de l'étudier, on s'affranchit des approximations faites pour le gaz parfait :

- On considère les particules comme ayant un volume non nul, appelé « covolume »  $b'$  et écrit  $b$  dans le cas d'une mole de gaz, que l'on doit soustrait au volume  $V$  total du gaz :  $V \rightarrow V - nb$ .
- Le gaz est moins dilué, donc il existe des interactions entre les molécules, ce qui modifie la pression  $P$  du gaz :  $P \rightarrow P + \frac{an^2}{V^2}$  (avec  $a$  une constante qui dépend du gaz). Si la pression peut augmenter, alors il est possible au gaz de se liquéfier.

Cela permet d'écrire l'équation de Van der Waals (1870, du nom de Johannes Diderik van der Waals (1897 – 1923)) pour les gaz réels :

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

On garde les mêmes variables d'état mais en les corrigeant par des constantes  $a$  et  $b$ . Cette équation ne correspond pas encore tout à fait à la réalité.

### 3) Le modèle du gaz parfait :

Les variables d'état  $P$  et  $T$  du gaz parfait dépendent surtout de la vitesse  $v$  des particules qui le compose. Pour un même volume  $V$ , si  $v$  augmente, la pression  $P$  et la température  $T$  du gaz parfait augmentent aussi.

De l'équation des gaz parfaits ( $PV = nRT$ ), on peut obtenir différentes lois qui donnent la valeur d'une des variables d'état par rapport à une autre et en prenant constante la troisième :

- La loi de Boyle – Mariotte (des noms de Robert Boyle (1627 – 1691) et Edme Mariotte (1620 – 1684)) donnant la pression  $P$  en fonction du volume  $V$  à température  $T$  constante (isotherme) :

$$P = nRT \frac{1}{V}$$

Elle permet d'obtenir une famille d'isothermes dont la température  $T$  augmente en montant en diagonale.

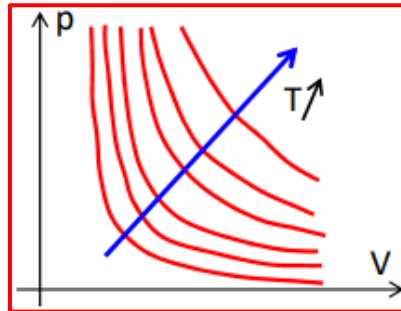


Figure 24 - Représentation graphique de la loi de Boyle - Mariotte

- La loi de Gay-Lussac (du nom de Joseph Louis Gay-Lussac (1778 – 1850)) donnant le volume  $V$  en fonction de la température  $T$  à pression  $P$  constante (isobare) :

$$V = \frac{nR}{P} T$$

Elle permet d'obtenir une famille d'isobares formant des droites affines passant par l'origine et dont la pression augmente en descendant en diagonale.

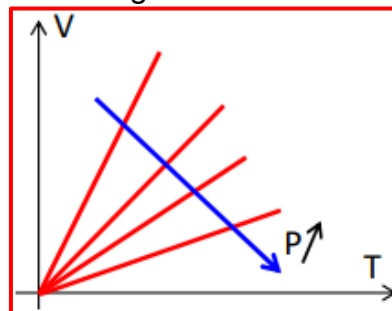


Figure 25 - Représentation graphique de la loi de Gay-Lussac

- La loi de Charles (du nom de Jacques Charles (1746 – 1823)) donnant la pression  $P$  en fonction de la température  $T$  à volume  $V$  constant (isochore) :

$$P = \frac{nR}{V} T$$

Elle permet d'obtenir une famille d'isochores formant des droites affines passant par l'origine et dont le volume augmente en descendant en diagonale.

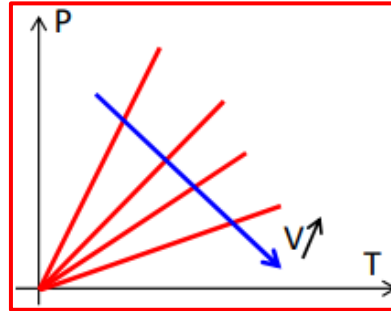


Figure 26 - Représentation schématique de la loi de Charles

Du modèle du gaz parfait a aussi été établi la loi d'Avogadro (du nom de Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro, nommé simplement Amedeo Avogadro (1776 – 1856)), définissant le nombre de molécules par mole de gaz. L'énoncé est : « Des volumes égaux de gaz moléculaires, dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent le même nombre de molécules. Dans les conditions normales de température ( $T = 273.15\text{ K}$ ) et de pression ( $P = 101\,325\text{ Pa}$ ), on définit ce nombre comme le nombre d'Avogadro :  $N_A = 6.022 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ . ». Dans les conditions normales, une mole de ce gaz occupe un volume de  $0.0224\text{ m}^3$ .

#### 4) Mélange de gaz parfaits – Loi de Dalton :

On considère deux gaz parfaits  $A$  et  $B$  de quantités de matières respectives  $n_A$  et  $n_B$  et de pressions respectives  $P_A = \frac{n_A RT}{V}$  et  $P_B = \frac{n_B RT}{V}$  contenus dans deux volumes égaux  $V$  à une même température  $T$ . On mélange ces deux gaz dans les mêmes conditions de  $V$  et  $T$ , donc leurs quantités de matières s'additionnent pour donner la quantité de matière du gaz total  $n = n_A + n_B$ . La pression totale  $P$  du mélange des deux gaz à même température et dans un même volume vaut donc la somme des pressions dites « partielles » de chaque gaz pris séparément, donnant la loi de Dalton (du nom de John Dalton (1766 – 1844)) :

$$P = P_A + P_B = \frac{(n_A + n_B)RT}{V}$$

On peut généraliser cette loi à un nombre  $N$  de gaz que l'on souhaite mélanger :

$$P = \sum_{i=1}^N P_A$$

### 5) Loi de l'Hydrostatique si la masse volumique n'est plus une constante :

La loi de l'Hydrostatique ( $\frac{dP}{dz} = -\rho(z)g$ ) peut être différente si la masse volumique  $\rho$  du système étudié n'est pas constante de l'altitude  $z$ . En effet, si le fluide étudié est un gaz parfait, on peut réécrire la masse volumique comme :

$$\rho(z) = \frac{m}{V} = \frac{m}{\frac{nRT}{P(z)}} = P(z) \frac{M}{RT}$$

(avec  $M = \frac{m}{n}$  la masse molaire des molécules du gaz parfait). En injectant cette expression dans l'équation d'origine, on obtient :

$$\frac{dP}{dz} = -\frac{gM}{RT} P(z)$$

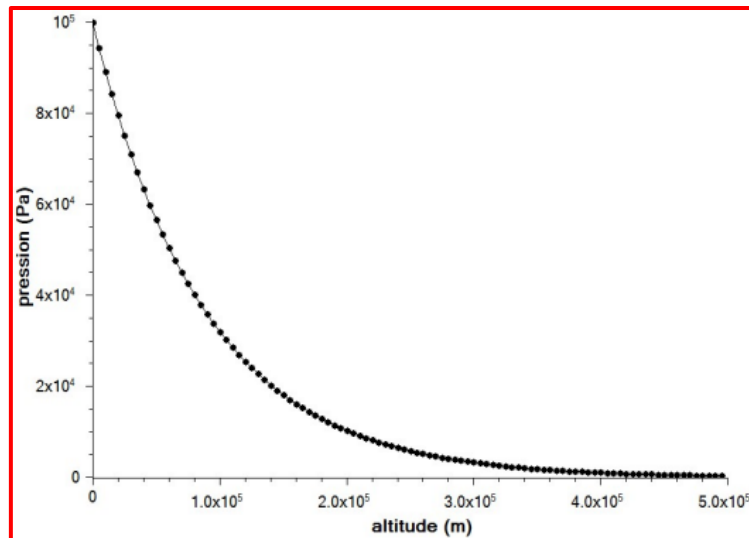
C'est une équation différentielle du premier ordre sans second membre, donc on a (en réarrangeant puis en intégrant l'altitude de  $z_0$  à  $z$ , donc de  $P(z_0)$  à  $P(z)$ ) :

$$\frac{dP}{P(z)} = -\frac{gM}{RT} dz \Leftrightarrow \int_{P(z_0)}^{P(z)} \frac{dP}{P(z)} = -\frac{gM}{RT} \int_{z_0}^z dz$$

$$\Leftrightarrow \ln P(z) - \ln P(z_0) = \ln \frac{P(z)}{P(z_0)} = -\frac{gM}{RT} (z - z_0) \Leftrightarrow \frac{P(z)}{P(z_0)} = e^{-\frac{gM}{RT}(z-z_0)}$$

$$\Leftrightarrow P(z) = P(z_0) e^{-\frac{gM}{RT}(z-z_0)}$$

On obtient une équation qui décroît de façon exponentielle.



*Figure 27 - Evolution de la pression de l'air en fonction de l'altitude*

## **VI- Vocabulaire :**

Le milieu que l'on cherche à étudier est appelé « système ». Il doit être défini correctement, c'est-à-dire que l'on doit connaître sa nature et ses limites. Tout ce qui n'est pas le système est appelé « milieu extérieur ». Il correspond à tous l'univers moins le système. On ne considère uniquement que le milieu extérieur qui a une influence sur le système, il doit donc être défini pour chaque cas.

Pour caractériser le système, il doit être macroscopique. On peut alors le définir à des grandeurs physiques mesurables ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $m$ , etc...) que l'on appelle « variables d'état ». La Thermodynamique étudie les échanges d'énergie et de matière entre le système et le milieu extérieur. Ces échanges d'énergie peuvent être de plusieurs natures : chaleur et travail. Pour cela, on introduit des fonctions d'état qui permettent aux variables d'état d'évoluer : énergie, entropie, etc... Elles ne dépendent que de l'état du système. Elles sont reliées aux variables d'état.

Un « thermostat » est un système dont la température reste constante, quelque soient les quantités de chaleur échangées, qu'il reçoit ou fournit au milieu extérieur. Un « pressostat » est un système dont la pression reste constante, quelque soient les quantités de chaleur échangées, qu'il reçoit ou fournit au milieu extérieur.

## **VII- Classement des variables d'état et des systèmes :**

Les variables d'état sont réparties en deux catégories : intensives et extensives. Une variable est « intensive » si sa valeur ne dépend pas de la taille du système, comme la température  $T$  ou la pression  $P$ . Une variable est « extensive » si sa valeur dépend d'une caractéristique du système, comme la quantité de matière  $n$  ou le volume  $V$ .

Les systèmes sont séparables en deux catégories, suivant qu'ils peuvent échanger ou non de la matière et/ou de l'énergie avec le milieu extérieur : les systèmes ouverts et les systèmes fermés (aux échanges de matière, d'énergie ou les deux). En voici quelques exemples :

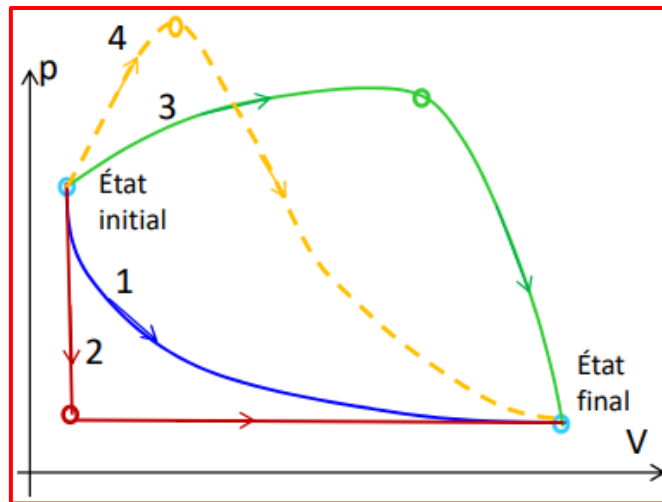
- La matière solide d'une bougie allumée est un système ouvert pour l'échange de matière, car elle est consommée et se disperse dans le milieu extérieur (la pièce), et un système ouvert pour l'échange d'énergie car il apporte de la chaleur au milieu extérieur.
- Le gaz d'un moteur à explosion est un système ouvert pour l'échange d'échange de matière, car du gaz s'échappe après combustion, et un système ouvert pour l'échange d'énergie car le moteur chauffe (énergie « inutile ») et met un objet en mouvement (énergie « utile »).
- Le liquide dans une bouteille thermos est un système fermé pour l'échange de matière, car le liquide ne peut pas s'échapper, et un système fermé pour l'échange d'énergie car le liquide reste au chaud et la paroi de la bouteille thermos est froide.
- L'air dans une chambre à air est un système fermé pour l'échange de matière, car l'air ne peut pas s'échapper, et un système ouvert aux échanges d'énergie car la paroi n'est pas isotherme, elle chauffe.

## **VIII- Transformations :**

### **1) Définition :**

L'évolution d'un système entre deux états d'équilibre est appelée « transformation ». Cela entraîne une modification du milieu extérieur et du système, ce qui influence l'état de ce dernier, donc des valeurs de ses variables d'état, et la transformation est décomposable en plusieurs états intermédiaires entre l'état initial et final. On les représente généralement avec un diagramme de Clapeyron.





*Figure 28 - Diagramme de Clapeyron entre l'état initial et final d'une transformation et possibles chemins empruntables pour la réaliser*

Il existe plusieurs chemins possibles pour aller d'un état initial à un état final. Chaque courbe pleine représentée dans le diagramme plus haut représente des chemins où se trouvent tous les états intermédiaires pour aller de l'état initial à l'état final, certains étant représentés par des points. Ce sont des états d'équilibre avec l'extérieur. La courbe en pointillée correspond à un chemin où on ne peut pas placer d'états intermédiaires en équilibre pour aller de l'état initial à l'état final.

## 2) Transformation quasi-statique :

Une transformation est dite « quasi-statique » lorsque l'évolution du système est très lente. Cela lui permet d'avoir le temps de se mettre en équilibre à chaque étape, donc il faut qu'à chaque instant, l'état du système est infiniment proche d'un état d'équilibre (par exemple dans le cas de l'effusion d'un gaz à travers un orifice minuscule).

Le système n'a pas besoin d'être en équilibre avec le milieu extérieur pour que la transformation soit quasi-statique. Il lui suffit juste d'être en équilibre avec lui-même.

## 3) Transformation réversible / irréversible :

Une transformation est dite « réversible » si le système est toujours en équilibre avec le milieu extérieur, donc que la transformation est constituée d'une succession d'états d'équilibre infiniment voisins, et que l'on peut revenir à un état antérieur en repassant par le même chemin.

Pour représenter ce genre de transformation, on prend la détente d'un gaz dans une enceinte fermée et dont le dessus peut se déplacer en fonction de la masse qu'elle supporte. On prend au début une masse de **30 kg** divisés en **100** masses de **0.3 kg**, puis on enlève une masse et on attend que le système revienne à l'équilibre. On continue progressivement jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de masse, c'est-à-dire après **100** étapes, donc **100** états intermédiaires en équilibre avec le milieu extérieur.

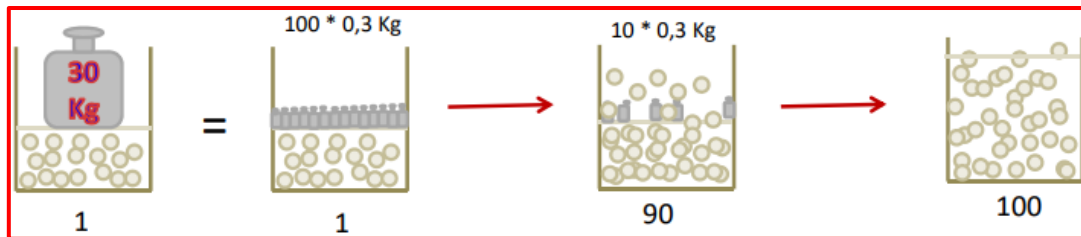


Figure 29 - Schéma de la situation

Chaque étape fait varier infiniment la pression  $P$  et le volume  $V$  du système ( $P \rightarrow P + dP$  et  $V \rightarrow V + dV$ ). L'ensemble de ces étapes mises sur un diagramme de Clapeyron permet d'observer une progression isotherme, quasi-statique et réversible.

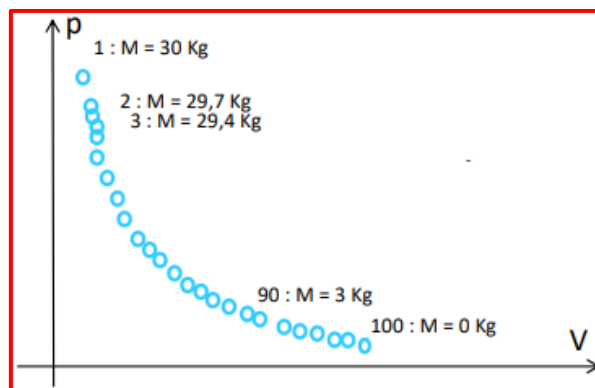


Figure 30 - Représentation des 100 états de la transformation précédente

Puisque la transformation est réversible, cela veut dire que l'on peut retourner à l'état initial en repassant par les mêmes états intermédiaires. De ce fait, le système doit être en équilibre avec le milieu extérieur à chaque instant.

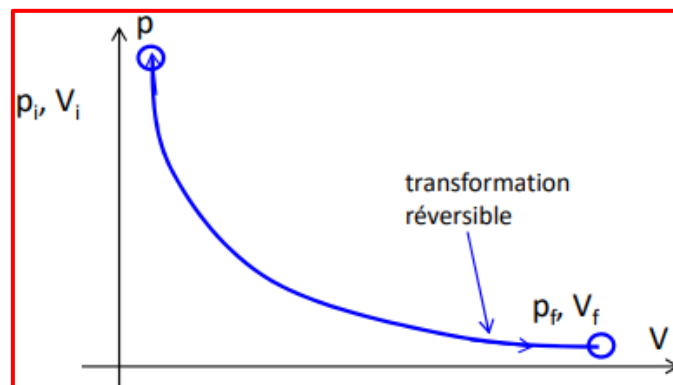


Figure 31 - Représentation du chemin de la transformation précédente et représentation de sa réversibilité

Une transformation réversible est nécessairement quasi-statique mais sa réciproque est fausse (notamment à cause de la notion d'entropie qui sera vue plus tard).

Une transformation est dite « irréversible » lorsque le chemin qu'elle suit n'est pas le même dans un sens ou dans un autre. Seules les transformations réversibles et les états d'équilibre seront étudiés dans ce cours.

Il existe trois cas d'équilibre (on devrait plutôt parler de « quasi-équilibre ») pour un système :

- L'équilibre mécanique, où la pression  $P$  du système est environ égale à celle de l'extérieur  $P_{ext}$  lors d'un échange de travail mécanique (volume), via un travail.
- L'équilibre thermique, où la température  $T$  du système est environ égale à elle de l'extérieur  $T_{ext}$  lors d'un échange thermique, via de la chaleur.
- L'équilibre chimique, où le potentiel chimique  $\mu$  est environ égal à celui de l'extérieur  $\mu_{ext}$  lors d'un échange de matière via diffusion (non étudié ici).

Il existe quatre transformations particulières, chacune définie par une variable d'état qui reste constante et pas uniquement dans l'état initial et final :

- La transformation isotherme où la température  $T$  du système reste constante à chaque instant.
- La transformation isobare où la pression  $P$  du système reste constante à chaque instant.
- La transformation isochore où le volume  $V$  du système reste constant à chaque instant.
- La transformation adiabatique où il n'y a aucun échange de chaleur entre le système et le milieu extérieur à chaque instant.

## **IX- Principe zéro de la Thermodynamique :**

Le Principe zéro de la Thermodynamique a été introduit au XX<sup>ème</sup> siècle. Il définit la notion de température  $T$  comme une grandeur utilisable pour caractériser un système et que l'on peut mesurer grâce à un thermomètre. Pour réaliser la mesure, il faut mettre le thermomètre en contact avec le système dont on veut déterminer la température et attendre qu'ils soient en équilibre thermique l'un avec l'autre. Il faut donc que le système soit suffisamment grand par rapport au thermomètre, sinon ce dernier peut faire évoluer la température du système.

Ces observations mènent à l'énoncé du Principe zéro de la Thermodynamique :  
« Deux systèmes en équilibre thermique avec un même troisième sont en équilibre thermique entre eux. ».

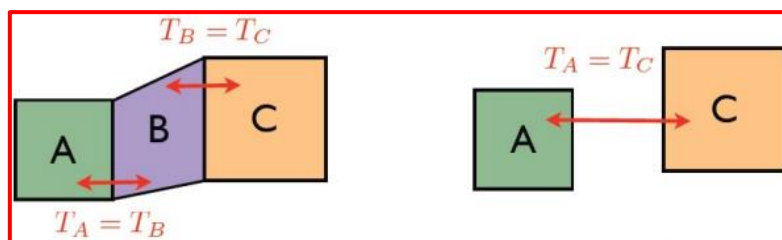


Figure 32 - Représentation schématique du Principe zéro de la Thermodynamique

Si les trois systèmes n'ont pas la même température de départ, en attendant suffisamment longtemps, ils seront à la même température et un équilibre thermique sera atteint. S'il y a une différence de température entre plusieurs systèmes, il y aura un transfert d'énergie entre les systèmes pour atteindre cet équilibre, un échange de chaleur (qui suit un gradient de température).