

Introduction

La thermodynamique est née au XIXe siècle lors de l'apparition des machines thermiques. A l'époque, on essayait de comprendre le lien entre l'énergie thermique fournie par la combustion (du bois, du charbon,..) et l'énergie mécanique développée par les machines. De nos jours, le champ d'application de la thermodynamique est extrêmement vaste : moteurs, centrales électriques thermiques, machines frigorifiques...

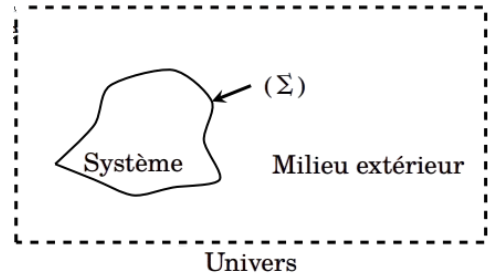
L'objet de cette leçon est de définir les notions de base de la thermodynamique.

I] Systèmes thermodynamiques

1. Définition

Soit une surface fermée Σ . Un **système thermodynamique** se définit comme l'**intérieur** de Σ .

Tout ce qui ne fait pas partie du système est appelé **milieu extérieur**. L'ensemble du système et du milieu extérieur est appelé **univers**



Remarque : La seule contrainte est que la surface soit fermée, cette surface peut être réelle (comme les parois d'un récipient ou la surface d'un morceau de fer) ou fictive (comme la mer entre 10 et 12 km de profondeur sur un carré de 5 km de côté), fixe ou mobile.

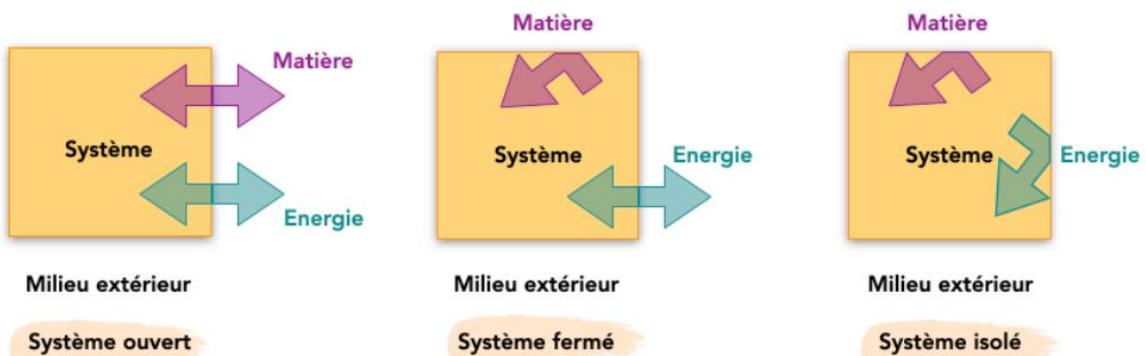
2. Système fermé et isolé

• Un système est dit **fermé** s'il n'échange aucune matière avec le milieu extérieur (aucune matière ne traverse Σ). Dans le cas contraire, le système est dit **ouvert**.

Exemples : L'air à l'intérieur d'un ballon, ou les voyageurs à l'intérieur d'un train en marche.

• Un système est dit **isolé** s'il n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur, il est donc totalement « coupé » du milieu extérieur. Un système isolé est nécessairement fermé.

Exemple : Un cosmonaute en sortie.



II] Description des systèmes thermodynamiques à l'échelle microscopique

L'échelle microscopique correspond aux particules élémentaires du système (les atomes, molécules...). A cette échelle, la matière est discontinue et les ordres de grandeur de distances typiques sont $10^{10} - 10^9 \text{ m}$.

1. Agitation thermique

Les particules microscopiques sont constamment en mouvement, même lorsque la matière est immobile à l'échelle macroscopique : on parle d'**agitation thermique**.

- Dans un solide, les particules microscopiques vibrent autour de leur position d'équilibre.
- Dans un liquide ou un gaz, les particules se déplacent en s'entrechoquant continuellement : leur mouvement est appelé **mouvement brownien**.

2. Libre parcours moyen

★

Le **libre parcours moyen** est la distance moyenne l_p parcourue par une particule entre deux chocs successifs.

Remarque : Ordres de grandeur de libre parcours moyen.

Pour un liquide, le libre parcours moyen typique est la taille d'un atome : $l_p = 10^{-10} \text{ m}$.

Pour un gaz, on se propose de déterminer un ordre de grandeur du libre parcours moyen dans les conditions normales de température ($T = 273 \text{ K}$) et de pression ($P = 10^5 \text{ Pa}$) :

Assimilons les molécules du gaz à des sphères de rayon : $r \simeq 2 \times 10^{-10} \text{ m}$.

3. Nombre de paramètres pour décrire un système microscopique

Pour **décrire microscopiquement un système thermodynamique de N particules**, il faut connaître **les positions et vitesses de chacune**, soit $6N$ paramètres. A cela, il faut ajouter les éventuelles rotations et vibrations (cf. : *cours de MP*). Il faut donc au moins $6N$ paramètres.

Un système thermodynamique étant composé d'un très grand nombre de particules, on l'analyse à l'échelle microscopique avec des statistiques.

Ordre de grandeur : Pour décrire microscopiquement l'état d'une mole de gaz parfait monoatomique, il faut : $6 \times N_A = 6 \times 6,02 \times 10^{23}$ paramètres.

4. Vitesse moyenne et vitesse quadratique moyenne

On suppose que la distribution des vitesses microscopique à l'équilibre est isotrope, en en déduit que le que la moyenne du vecteur vitesse à l'équilibre est nulle :

$$\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i = \vec{0}$$

Dans ce cadre, la vitesse pertinente pour décrire l'état microscopique est la vitesse quadratique moyenne v^* :

$$v^* = \sqrt{\langle \vec{v}^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i^2}$$

5. Température cinétique d'un gaz parfait monoatomique ★

En thermodynamique statistique, on démontre que l'énergie cinétique moyenne d'une particule de gaz parfait monoatomique est donnée par :

$$\langle \mathcal{E}_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

- $k_B = 1,38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, la constante de Boltzmann.
- T , la température cinétique en Kelvin.

Remarque : Ce résultat vient du théorème d'équipartition de l'énergie (hors programme).

Théorème d'équipartition de l'énergie : Dans un système à l'équilibre à la température T , l'énergie cinétique moyenne par molécule associée à un degré de liberté quadratique ξ vaut :

$$\langle \mathcal{E}_\xi \rangle = \frac{1}{2} k_B T$$

Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique, il y a trois degré de liberté quadratique :

$$\langle \mathcal{E}_c \rangle = \frac{1}{2} m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \Rightarrow \langle \mathcal{E}_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

6. Energie interne
a. Définition

L'énergie interne U (exprimé en J) d'un système est la somme des énergies cinétiques des particules et des énergies potentielles d'interaction entre ces particules, on définit également l'énergie interne molaire U_m en $J \cdot mol^{-1}$:

$$U = \mathcal{E}_{c,micro} + \mathcal{E}_{p,micro} \quad (en J)$$

$$U_m = \frac{U}{n} \quad (en J \cdot mol^{-1})$$

b. Cas des gaz parfaits

Dans le cas d'un gaz parfait, il n'y a pas d'interaction entre les particules en dehors des chocs, d'où $U = \mathcal{E}_{c,micro}$.

Comme l'énergie cinétique microscopique dépend uniquement de la température, on en déduit que **l'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température** (première loi de Joule) :

$$U_{GP} = f(T)$$

c. Gaz parfaits monoatomiques

Pour un échantillon de N particules de **gaz parfait monoatomique**, on peut exprimer l'énergie cinétique microscopique $\mathcal{E}_{c,micro}$:

$$\mathcal{E}_{c,micro} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 = N \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \vec{v}_i^2 = N \langle \mathcal{E}_c \rangle = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

On en déduit :

$$U = \frac{3}{2} n R T \quad et \quad U_m = \frac{3}{2} R T$$

7. Capacité thermique

a. Définition

On définit la capacité thermique à volume constant d'un système fermé et la capacité thermique molaire à volume constant :

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} \quad (\text{en } J \cdot K^{-1})$$

$$C_{V_m} = \frac{\partial U_m}{\partial T} \quad (\text{en } J \cdot K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

La capacité thermique molaire caractérise l'énergie à apporter à **1 mol** du système pour augmenter sa température de **1 K**.

b. Cas des gaz parfait

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que la température, à partir de la définition de la capacité thermique, il vient :

$$dU = C_V dT$$

En intégrant entre un état initial **I** et final **F** d'une transformation :

$$\int_I^F dU = \Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT$$

Si de plus, la capacité thermique est indépendante de la température (on parle de gaz parfait idéal) :

$$\Delta U = C_V \Delta T$$

c. Gaz parfaits monoatomiques

Dans le cas des gaz parfaits monoatomiques, il vient :

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{3}{2} nRT \right) = \frac{3}{2} nR \quad \text{et} \quad C_{V_m} = \frac{dU_m}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{3}{2} RT \right) = \frac{3}{2} R$$

Remarque : Cas des gaz parfaits diatomiques.

Pour un gaz parfait diatomique, il faut prendre en compte deux degrés de liberté quadratiques en plus due au termes de rotation. L'énergie cinétique moyenne d'une particule à deux atomes s'exprime alors :

$$\langle \mathcal{E}_c \rangle = \frac{5}{2} k_B T$$

Pour un échantillon de **N** particules à deux atomes, l'énergie interne de **n** moles de **gaz parfait diatomique** est donnée par :

$$U = \mathcal{E}_{c,micro} = N \langle \mathcal{E}_c \rangle = \frac{5}{2} nRT \quad \text{et} \quad U_m = \frac{5}{2} RT$$

Enfin, la capacité thermique à volume constant s'exprime :

$$C_V = \frac{5}{2} nR \quad \text{et} \quad C_{V_m} = \frac{5}{2} R$$

III] Paramètres d'état thermodynamique1. Quelle échelle pour la thermodynamique ?

L'échelle **macroscopique** est accessible directement aux humains. Son ordre de grandeur est de l'ordre du mètre. A cette échelle, la matière paraît continue.

L'échelle **mésoscopique** est intermédiaire, à la fois très petite devant l'échelle macroscopique et très grande devant l'échelle microscopique. Son ordre de grandeur est de quelques dizaines de micromètres. A cette échelle la matière apparaît encore comme continue.

La **thermodynamique** étudie les **systèmes macroscopiques** en les décrivant à l'aide de **paramètres d'état**.

2. Paramètres d'état intensif et extensif

Un paramètre d'état est dit **extensif** si il est proportionnelle à la masse du système, et **intensif** si il n'en dépend pas.

<i>Grandeurs extensives</i>	<i>Grandeurs intensives</i>
Le volume V (en m^3)	La pression P (en Pa)
La masse m (en kg)	La température T (en K)
Le nombre de particules N	La masse volumique ρ (en $kg.m^3$)
La quantité de matière n (en mol)	L'énergie interne molaire U_m (en $J.mol^{-1}$)
L'énergie interne U (en J)	

3. Grandeurs molaires et massiques

A une grandeur extensive X , on associe les grandeurs massique x et molaire X_m définies par :

$$x = \frac{X}{m} \quad \text{et} \quad X_m = \frac{X}{n}$$

- A connaître : le volume massique.

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$$

- A connaître : le volume molaire.

$$V_m = \frac{V}{n}$$

Ordres de grandeurs :

Pour l'eau liquide à température et pression ambiante ($M = 18 \times 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$) :

$$\bullet \rho = 1,0 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3} \quad \bullet v = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3.\text{kg}^{-1} \quad \bullet V_m = 1,8 \times 10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$$

De même, pour l'air à température et pression ambiante ($M = 0,8 \times M_{N_2} + 0,2 \times M_{O_2} = 29 \times 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$) :

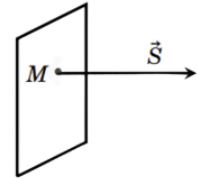
$$\bullet \rho = 1,3 \text{ kg.m}^{-3} \quad \bullet v = 0,77 \text{ m}^3.\text{kg}^{-1} \quad \bullet V_m = 24 \text{ L.mol}^{-1}$$

4. Pression

★

On définit la **pression** comme la force exercée \vec{F} par unité de surface \vec{S} sur la paroi par le fluide, soit :

$$\vec{F} = P\vec{S}$$



La pression est donc homogène à une **force surfacique**, $M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$, on l'exprime en pascal **Pa**.

Application : Calculer une pression à l'équilibre mécanique

Un récipient de forme cylindrique (de section S) contenant un gaz est délimité par un piston mobile sans frottement de masse m . L'extérieur du récipient est de l'air à la pression $P_0 = 1,0 \times 10^5 \text{ Pa}$. On choisit un axe vertical ascendant (Oz) pour d'écrire le problème.

- 1) Donner à l'équilibre la pression P_1 dans le récipient. On appliquera le PFD sur le piston.
- 2) Comment se simplifie le résultat pour un piston de masse négligeable devant les pressions et surfaces du problème.
- 3) On ajoute une masse m' au dessus du piston. Que vaut la pression P_2 dans le récipient ?

Remarques :

- Il existe de nombreuses unités dérivées de pression, souvent utilisées car plus commodes :

- Le bar : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.
- L'atmosphère, définie comme la pression atmosphérique moyenne au niveau de la mer, à $1 \text{ atm} = 1013 \text{ hPa} = 1,013 \text{ bar}$.

- Un manomètre mesure la pression dans un compartiment **par rapport** à la pression extérieure (atmosphérique). Donc s'il indique 1 bar, la pression dans le compartiment est en réalité de 2 bar.

5. Température

La température, notée T , se mesure en **K** (kelvin, échelle absolue), mais est parfois repérée par une valeur θ exprimée en degrés Celsius, de symbole $^{\circ}\text{C}$, avec :

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

IV] Equation d'état thermodynamique1. Equation d'état des phases condensées

a. Equation d'état mécanique

Dans le diagramme de Clapeyron de l'eau, on constate que la pression et la température ont très peu d'influence sur le volume massique de la phase liquide. Cette propriété expérimentale se retrouve pour tous les corps en phase condensée (solide ou liquide).

On dira que les phases condensées sont **peu compressibles** (faible influence de P sur v) et **peu dilatables** (faible influence de T sur v). On propose donc un premier modèle d'équation d'état pour les phases condensées en général :

$$v(T, P) = Cte$$

b. Equation d'état thermique, énergie interne

L'énergie interne d'une phase condensée indilatable et incompressible **ne dépend que de la température** :

$$U_{PC} = f(T)$$

De plus, sa capacité thermique C peut presque toujours être considérée indépendante de la température. Au cours d'une transformation, on a donc à l'image du gaz parfait :

$$\Delta U = C\Delta T = mc\Delta T$$

Remarques :

- Le volume d'une phase condensée indilatable et incompressible étant constant par définition, on omet généralement le mot « isochore » et l'indice V dans la capacité thermique.
- La capacité thermique d'une phase condensée est souvent supérieure à celle d'un gaz. L'usage est de donner les valeurs massiques ($c = C/m$), Voici deux OdG :

$$\bullet c_{eau} = 4,18 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\bullet c_{cuivre} = 385 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

2. Equation d'état des gaz parfaits

c. Modèle du gaz parfait

À l'échelle macroscopique, un gaz parfait est décrit par son équation d'état :

$$PV = nRT \quad \text{avec} \quad \left\{ \begin{array}{l} P \text{ la pression en Pa.} \\ V \text{ le volume en m}^3. \\ n \text{ la quantité de matière en mol.} \\ T \text{ la température en K.} \\ R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ la constante des gaz parfaits.} \end{array} \right.$$

Application :

1) Écrire l'équation d'état d'un gaz parfait sous forme molaire (en divisant par n), puis massique (en divisant par m).

2) En déduire le volume molaire, le volume massique et la masse volumique d'un gaz parfait en fonction notamment de la température et de la pression. Dépendent-ils de la nature du gaz ?

Remarques :

- Cette équation d'état est d'autant plus pertinente pour décrire le comportement réel d'un gaz que la pression est faible et la température supérieure à la température de liquéfaction.

V] Corps pur diphasé à l'équilibre thermodynamique

1. Vocabulaire

Une phase est une **région d'un système dans laquelle toutes les variables thermodynamiques intensives** (définies localement) **varient de manière continue**.

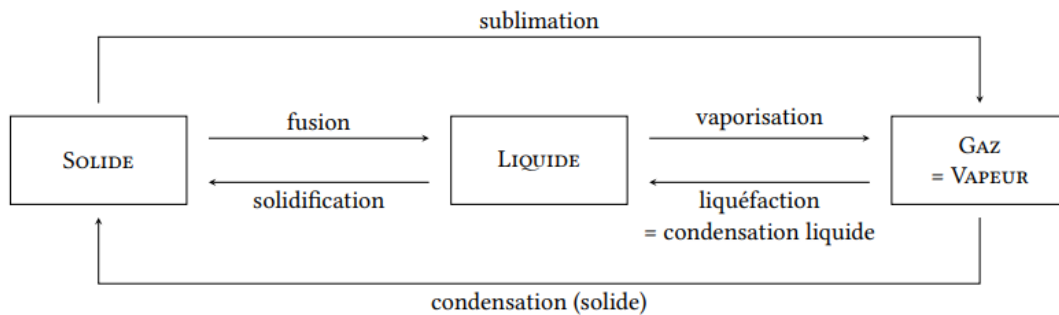
On appelle **transition de phase** ou **changement d'état** la transformation thermodynamique au cours de laquelle tout ou partie du système évolue d'une phase à une autre.

Le liquide sans vapeur est appelé **liquide pur**, celui en équilibre avec sa vapeur, **liquide saturant**.

La vapeur sans liquide est appelée **vapeur sèche** ou **vapeur surchauffée**, celle en équilibre avec son liquide, **vapeur saturante** ou **saturée**.

La pression de coexistence liquide-vapeur est appelée **pression de vapeur saturante**, elle dépend uniquement de la température : $P_{sat} = f(T)$.

La température de coexistence liquide-vapeur est appelé **température de saturation**, qui dépend uniquement de la pression : $T_{sat} = f(P)$.



Expérience : La sublimation du diiode, lien : <https://www.youtube.com/watch?v=jX9pskbKSw0>

2. Diagramme de phases (P,T)

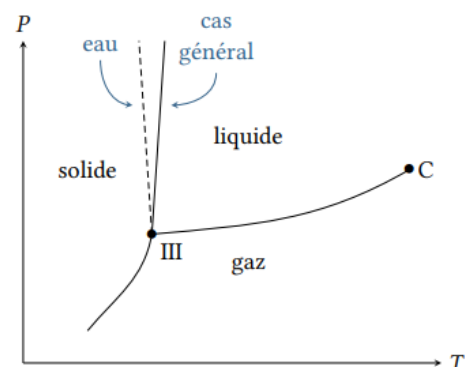
On appelle diagramme de phase une représentation graphique qui cartographie la ou les phase(s) stable(s) d'un corps pur en fonction de deux variables d'état intensives.

Le diagramme (P, T) indique la pression en ordonnée et la température en abscisse. Chaque diagramme est porteur d'informations partielles sur le corps pur en question : par exemple, le diagramme (P, T) ne renseigne pas sur la masse volumique du fluide.

Les changements d'états dans le diagramme (P, T) se traduisent par des lignes appelées courbes de saturation. Ces courbes traduisent la dépendance de la pression et la température lorsqu'un corps pur est en équilibre stable sous deux phases.

Le diagramme présente trois zones et deux points particuliers :

- Basse pression, haute température : **gaz**.
- Haute pression, basse température : **solide**.
- Pression et température « intermédiaire » : **liquide**.



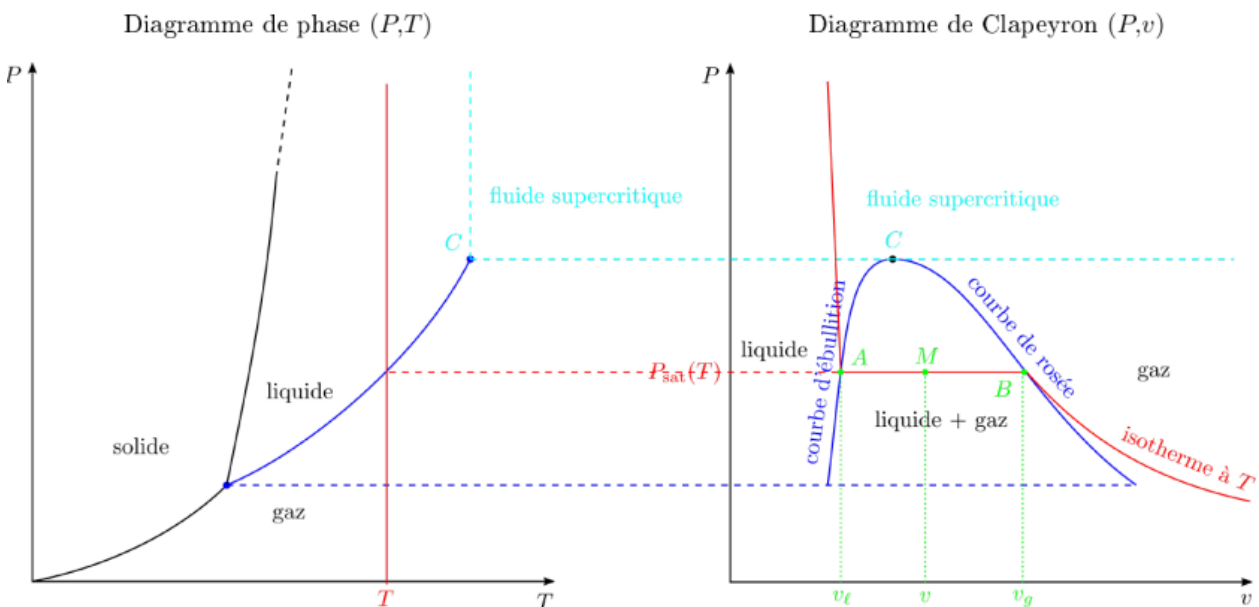
- Le point triple, souvent noté (III), qui donne l'unique couple (P_{III}, T_{III}) pour lequel les trois phases coexistent de façon stable.
- Le point critique, noté (C), au delà duquel les phases liquide et gaz sont indiscernables et ne forment plus qu'une unique phase appelée fluide supercritique.

Expériences :

- Point triple du tertiobutanol ($(CH_3)_3OH$) : <https://www.youtube.com/watch?v=BLRqpJN9zeA>
- Opalescence critique du CO_2 : <https://www.youtube.com/watch?v=P9EftqFYaHg>

3. Diagramme de Clapeyron (P, v)

Un **diagramme de Clapeyron** représente des points d'équilibre thermodynamique d'un système en coordonnées ($P, v = \frac{1}{\rho}$), les axes sont généralement gradués en échelle logarithmique.



Du diagramme (P, T) au diagramme (P, v).

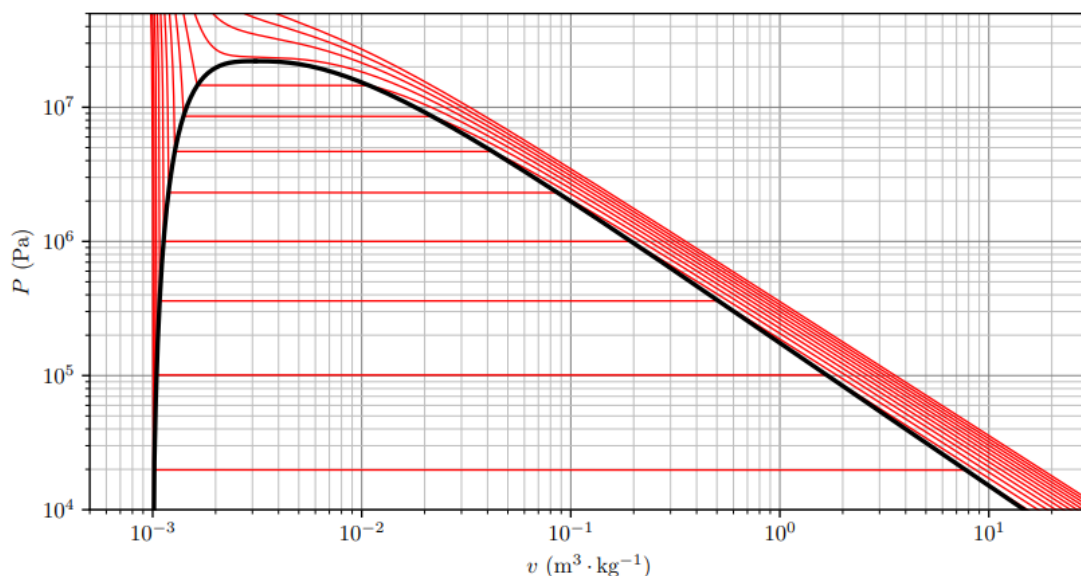


Diagramme de Clapeyron de l'eau. Courbe de saturation en trait noir, courbes isothermes en traits rouges.

Ce diagramme présente **3** domaines : liquide L , vapeur V et équilibre liquide-vapeur $L + V$.

Comme $\rho_L > \rho_V$ alors $v_L < v_V$, on en déduit que le domaine liquide est à gauche tandis que le domaine vapeur est à droite.

La courbe séparant les domaines L et $L + V$ est appelée **courbe d'ébullition** (physiquement sur cette courbe il y a une petite bulle de gaz dans du liquide). La courbe séparant les domaines $L + V$ et V est appelée **courbe de rosée** (physiquement sur cette courbe il y a une petite goutte de liquide dans la vapeur). La réunion des deux courbes précédentes est appelé **courbe de saturation**, dont le sommet est le **point critique**, les deux phases étant indiscernables toutes leurs fonctions d'état massiques sont égales.

4. Titre en vapeur et en liquide

★

a. Définition

On appelle titre en vapeur x_V (respectivement titre en liquide x_L), la proportion de la phase vapeur (liquide) dans un système diphasé :

$$x_V = \frac{m_V}{m_L + m_V} = \frac{n_V}{n_L + n_V} \quad \text{et} \quad x_L = \frac{m_L}{m_L + m_V} = \frac{n_L}{n_L + n_V}$$

Le système étant diphasé, il y a bien sûr la relation : $x_V + x_L = 1$

b. Théorème des moments

Démonstration : Pour calculer le titre en un point M dans le domaine $L + V$ du diagramme Clapeyron, on note la masse totale m_t étant répartie entre les deux phases m_V et m_L .

Le volume V est une fonction d'état extensive (additive), on peut écrire :

$$V = V_V + V_L = m_V v_V + m_L v_L = m_t x_V v_V + m_t (1 - x_V) v_L$$

On peut aussi lire directement le volume massique moyen v dans le diagramme : $V = m_t v$

En égalisant les deux expressions : $m_t v = m_t x_V v_V + m_t (1 - x_V) v_L$

En simplifiant par m_t : $v = x_V v_V + v_L - x_V v_L = x_V (v_V - v_L) + v_L$

Finalement, on obtient les expressions suivantes, appelé théorème des moments :

$$x_V = \frac{v - v_L}{v_V - v_L} \quad \text{et} \quad x_L = 1 - x_V = \frac{v_V - v}{v_V - v_L}$$

Remarque : Le théorème des moments est applicable connaissant n'importe quelle fonction d'état additive Z , en pratique : l'enthalpie, l'entropie ou le volume.

Application : Considérons de l'eau en équilibre sous pression de 1 bar avec un volume massique $v = 0,1 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Montrer à partir du diagramme de Clapeyron ci-dessus que le système est diphasé et déterminer le titre en vapeur.