

## Chapitre 4 : Caractérisation d'un système thermodynamique

### Table des matières

Introduction.....	2
1. Le système thermodynamique :.....	3
2. Echelle d'étude :.....	3
3. Etat de la matière :.....	4
3.1. Notion de corps pur et de mélange.....	4
3.2. Description des états de la matière :.....	4
3.3. Notion de phase .....	5
3.4. Ordres de grandeur et valeurs à retenir.....	5
4. Paramètres : .....	6
5. Notions de pression et de température :.....	7
5.1. La pression :.....	7
5.2. La température :.....	7
5.2.1. Définition :.....	7
5.2.2. Les échelles de température .....	7
6. Notions d'équilibre :.....	8

## Introduction

La thermodynamique est née avec la première révolution industrielle dans l'Angleterre victorienne et dans la France du XIX<sup>e</sup> siècle du premier au second Empire. Elle est le fondement théorique de toutes les innovations technologiques de ce siècle-là, l'un des plus féconds en la matière.

❖ **Toutes ces innovations technologiques, c'est de la thermodynamique !**

On doit au français Sadi Carnot le premier ouvrage théorique en la matière. Publié en 1824, son livre *De la puissance motrice du feu*, étudiait la conversion de l'énergie thermique en énergie motrice qui est l'une des premières questions théoriques à laquelle répond la thermodynamique.

La thermodynamique étudie en effet les transferts d'énergie lorsqu'un système physique à grand nombre de particules (gaz, liquide, solide) passe d'un premier état d'équilibre à un deuxième état d'équilibre.

Dans un réacteur d'avion, les gaz entrent avec une certaine vitesse, une pression donnée et une température fixée et en ressortent avec d'autres. Ce sont eux qui créent la poussée de l'avion en sortie du réacteur.

Dans ce cas, la thermodynamique étudie comment transformer la « **puissance du feu** » d'un carburant en une « **puissance mécanique** » ou motrice. C'est le principe de base de tous les moteurs d'avion mais aussi de ceux à combustion interne et externe qui vont de la voiture automobile aux locomotives à vapeur.

Les changements d'état dans la matière peuvent être également des sources de transfert énergie. Ainsi, dans la nature une tornade est une immense machine thermodynamique qui fonctionne entre l'atmosphère, les eaux de surface d'une mer chaude et l'eau présente dans l'air. Elle puise « l'énergie thermique » de l'océan qu'elle convertit en puissance mécanique d'une dépression tropicale à travers les changements d'état de l'eau en son sein.

❖ **L'étude des phénomènes météorologiques, c'est aussi de la thermodynamique !**

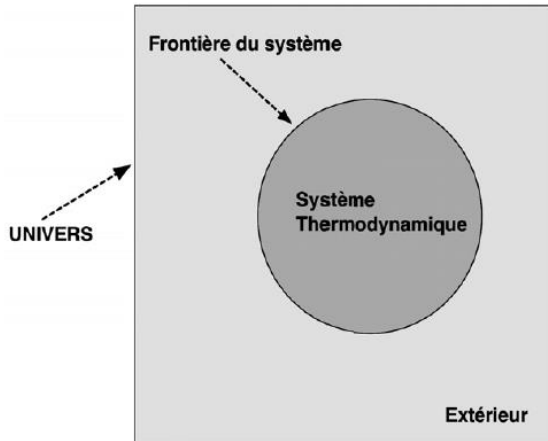
Cette science intervient aussi de façon évidente dans de nombreux processus biologiques : régulation de la température du corps, échanges de matière et d'ions dans les cellules, pompe cardiaque, système circulatoire.

❖ **La biologie, c'est aussi un peu de la thermodynamique !**

## 1. Le système thermodynamique :

La thermodynamique s'attache à décrire le comportement de *systèmes thermodynamiques*.

Un système thermodynamique est constitué d'un très grand nombre de particules (atomes, molécules, ions,...), généralement de l'ordre du nombre d'Avogadro ( $N_A=6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ). Pour définir cet ensemble de particules, il est donc nécessaire de définir une frontière.



**Système**  $\equiv$  portion de l'espace délimitée par une frontière matérielle ou non matérielle.

**Milieu extérieur**  $\equiv$  portion de l'espace à l'extérieur du système précédemment défini.

**Univers**  $\equiv$  ensemble constitué du système et du milieu extérieur

**Système fermé**  $\equiv$  système n'échangeant pas de matière avec le milieu extérieur.

*En revanche un système fermé peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur.*

**Système isolé**  $\equiv$  système n'échangeant pas de matière et pas d'énergie avec le milieu extérieur.

**Système ouvert**  $\equiv$  système échangeant de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

## 2. Echelle d'étude :

**Echelle macroscopique**  $\equiv$  domaine observable expérimentalement. L'état du système thermodynamique se traduit alors par des grandeurs mesurables : masse, température, pression. A cette échelle la matière paraît continue.

**Echelle microscopique**  $\equiv$  domaine qui correspond aux particules élémentaires, c'est-à-dire les diverses molécules au sein du fluide. Une mole d'un système contient  $N_A$  particules. La description microscopique complète du système nécessite de connaître la position de chaque particule (soit trois coordonnées) et le vecteur vitesse de chaque particule (soit trois composantes) à chaque instant. Cette description purement mécanique nécessite donc la connaissance de  $6 \times N_A$  fonctions du temps ! A cette échelle, la matière est discontinue, et il faut raisonner en moyenne : c'est le domaine de la **thermodynamique statistique**.

**Echelle mésoscopique**  $\equiv$  échelle intermédiaire entre l'échelle macroscopique et l'échelle microscopique, c'est-à-dire l'échelle intermédiaire entre celle de la mole (macroscopique) et celle de la molécule (microscopique). Dans certaines situations nous pouvons être amenés à devoir raisonner en petit volume élémentaire (infiniment petit)  $dV$  contenant un certain nombre de particules du système.

Il y a alors dans ce volume  $dV$  suffisamment de particules pour qu'un équilibre s'y établisse et conduise à définir une température, une pression, une composition localement.

Cette échelle intermédiaire, nous permet de garder une description continue de la matière et non entité par entité.

Exemple : notion de masse volumique

- À l'échelle macroscopique :

On définit la masse volumique à l'échelle macroscopique :  $\rho = \frac{m}{V}$

m étant la masse du système étudié et V son volume. Mais cela n'a de sens que si la matière est uniformément répartie, sinon ce n'est qu'une moyenne sur l'ensemble du volume du système.

- À l'échelle mésoscopique :

Il faut reprendre la définition de l'échelle macroscopique mais en choisissant un volume suffisamment petit pour que la matière soit répartie uniformément, ce volume est appelé volume élémentaire et noté dV et il contient la masse élémentaire dm:

$$\rho = \frac{dm}{dV}$$

- À l'échelle microscopique :

La masse volumique serait discontinue puisque l'essentiel de la matière est concentrée au niveau des noyaux. À cette échelle, cette notion n'a pas d'intérêt.

Ces trois échelles d'étude sont tout à fait complémentaires. En effet, les paramètres macroscopiques (Température ou pression) ne sont en réalité qu'une traduction à l'échelle macroscopique ou mésoscopique de grandeurs microscopiques.

### 3. Etat de la matière :

#### 3.1. Notion de corps pur et de mélange

**Corps purs**  $\equiv$  corps composé d'un constituant unique caractérisé par une formule chimique définie.

*On oppose au corps pur la notion de mélange*

**Corps purs simples**  $\equiv$  corps pur composé de molécules constituées d'un seul élément

*Par exemple : 5 moles de O<sub>2</sub>, 1m<sup>3</sup> de N<sub>2</sub> ...*

**Corps purs composés**  $\equiv$  corps pur composé de molécules constituées de plusieurs éléments

*Par exemple : 3 tonne de H<sub>2</sub>O, 1 cm<sup>3</sup> de CO<sub>2</sub> ...*

#### 3.2. Description des états de la matière :

**Etat solide**  $\equiv$

- ✓ Les particules (atomes, molécules, ions) sont régulièrement distribuées dans l'espace.
- ✓ Les interactions entre les particules sont grandes.
- ✓ Les distances interparticulaires sont très faibles.
- ✓ Cohésion et rigidité de l'édifice

*Les solides ont un volume propre  
Les solides ne peuvent pas s'écouler*

**Etat liquide**  $\equiv$

- ✓ Les particules sont en mouvement désordonné mais peuvent quand même se regrouper selon un ordre local.
- ✓ Les interactions entre les particules sont plus faibles que dans un solide.
- ✓ Les particules peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres.
- ✓ Les distances interparticulaires sont plus grandes que dans un solide.

*Les liquides ont un volume propre  
Les liquides peuvent s'écouler*

**Etat gazeux** ≡

- ✓ Pas d'ordre du tout et une agitation incessante des particules
- ✓ Les interactions entre les particules sont très faibles (voire nulles).
- ✓ Les molécules de gaz occupent tout le volume disponible.

*Les gaz n'ont pas de volume propre*

*Les gaz peuvent s'écouler*

**phase condensée** ≡ état soit solide, soit liquide

- ✓ Les interactions inter particulaires sont fortes
- ✓ Leur volume varie peu sous l'influence de la température (peu dilatable) et quasiment pas sous l'influence de la pression (infiniment peu compressible).

*Une phase condensée a un volume propre*

*Une phase condensée est **quasi-indilatable***

*Une phase condensée est **incompressible***

**Etat fluide** ≡ état soit liquide, soit gazeux

*Un état fluide peut s'écouler*

*Un état fluide est **déformable***

### 3.3. Notion de phase

**Phase** ≡ toute partie d'un système dont les grandeurs intensives caractéristiques de la phase (par exemple la masse volumique) sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace. À l'interface de deux phases, même à l'équilibre, les grandeurs intensives caractéristiques changent brutalement (la masse volumique, l'indice de réfraction par exemple).

*Remarque :* Deux grandeurs intensives sont particulières et ne présentent pas de discontinuité au passage d'une phase à une autre : la température et la pression.

Propriété : Un changement d'état est toujours synonyme de changement de phase. Par exemple le passage de l'état liquide à l'état gazeux s'accompagne par un changement brutal de masse volumique.

Il existe deux types de mélange :

- **Homogènes** : solution aqueuse contenant des solutés, mélange gazeux. Ils sont constitués une seule phase.

- **Hétérogènes** : un glaçon dans de l'eau liquide, deux liquides non miscibles. Ils sont constitués de plusieurs phases.

### 3.4. Ordres de grandeur et valeurs à retenir

Masse volumique de l'air à pression atmosphérique et température ambiante :  $1 \text{ kg/m}^3$  ou  $1 \text{ g/L}$

Masse volumique de l'eau à pression atmosphérique et température ambiante :  $1000 \text{ kg/m}^3$  ou  $1 \text{ kg/L}$

Ordres de grandeurs des masses volumiques des phases condensées (liquide et solide) :  $1.10^3 \text{ kg/m}^3$  (retenir le **facteur 1000 entre les phases condensées et la phase gazeuse**),  $1.10^4 \text{ kg/m}^3$  pour les métaux solides les plus lourds.

## 4. Paramètres :

**Paramètre d'état**  $\equiv$  ou variable d'état : grandeur macroscopique susceptible d'être modifiée lors de la transformation du système.

$T, p, V, m \dots$

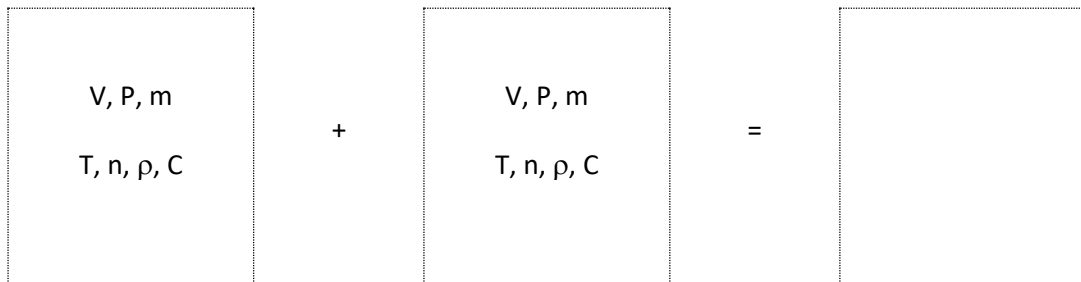
### A retenir :

**Grandeur extensive**  $\equiv$  grandeur **additive** proportionnelle à la quantité de matière

**Grandeur intensive**  $\equiv$  grandeur **non additive** indépendante de la quantité de matière.

### Capacité 2 : Utilisation des propriétés d'additivité pour savoir si le paramètre est intensif ou extensif :

Soit 2 systèmes caractérisés par  $V, P, T, \rho, C, m$  et  $n$  ; Regroupons les pour n'en obtenir qu'un seul :



Conclusion :

On ne peut ajouter que des grandeurs extensives.

Propriété des produits ou quotients de grandeurs extensives et intensives :

- ✓ intensif / intensif = intensif
- ✓ intensif  $\times$  extensif = extensif
- ✓ extensif / intensif = extensif
- ✓ extensif / extensif = intensif

## 5. Notions de pression et de température :

### 5.1. La pression :

On peut la voir comme une force de contact rapportée à la surface sur laquelle elle s'applique.

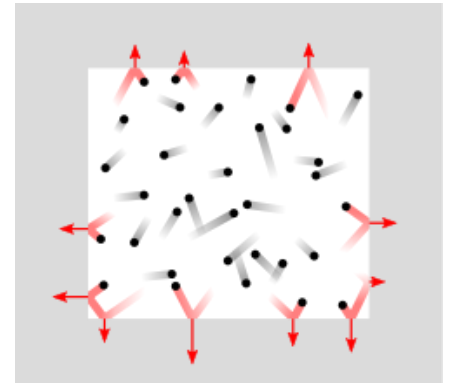
Du point de vue de la thermodynamique, la pression est une grandeur intensive.

Son unité dans le SI est le pascal (Pa), mais nous avons vu qu'il existe de nombreuses autres unités (bar, atm, mm de Hg).

Elle traduit, à l'échelle macroscopique, les chocs des particules microscopiques sur une paroi, en supposant qu'elles n'interagissent pas entre elles.

En effet, en moyennant les forces exercées par les entités chimiques sur la paroi (description microscopique), on peut définir la pression qu'elles exercent sur cette paroi (description macroscopique).

En tout point d'un fluide, on peut mesurer une pression qui est égale à la force exercée par le fluide sur un élément de surface immergé dans le fluide.



### 5.2. La température :

#### 5.2.1. Définition :

La température peut se définir de plusieurs manières :

- comme le résultat de l'agitation thermique des particules , plus précisément de leur énergie cinétique (la théorie cinétique des gaz),
- par l'équilibre des transferts thermiques entre plusieurs systèmes : c'est le **principe zéro de la thermodynamique**

#### Température et principe zéro de la thermodynamique :

Il existe pour tout système, une grandeur commune appelée **température** qui s'**uniformise** au sein du système lorsque l'**équilibre thermique** est atteint. Deux systèmes de températures différentes mis en contact voient ainsi leur température respective évoluer vers une valeur commune.

#### 5.2.2. Les échelles de température

**Échelle de température à deux points fixes : échelle Celsius (température notée  $\theta$ , en degré Celsius  $^{\circ}\text{C}$ ) :**

La température se mesure grâce à une échelle affine centésimale. Pour définir une échelle affine il faut choisir deux valeurs fixes. Le plus simple est de choisir des valeurs de températures pour des phénomènes physiques reproductibles :

- température de fusion de l'eau à pression atmosphérique :  $0^{\circ}\text{C}$
- température d'ébullition de l'eau à pression atmosphérique :  $100^{\circ}\text{C}$

La différence entre les deux températures permet de définir un degré. Cette échelle est celle de Celsius.

### Échelle de température absolue (température notée T, en Kelvin K)

C'est une échelle absolue de température, à un seul point fixe : le point triple de l'eau (point où coexistent les trois états) que l'on a fixé à 273,16 K.

L'origine de l'échelle de température absolue 0 K, correspond à la température la plus basse pouvant être atteinte, en l'absence totale d'agitation.

L'unité du système international d'unités (SI), d'utilisation scientifique et définie à partir du **zéro absolu**, est le kelvin.

### Correspondance des deux échelles :

$$T_{\text{en Kelvin}} = \theta_{\text{en } ^\circ\text{Celsius}} + 273,15$$

## 6. Notions d'équilibre :

Un système est en équilibre thermodynamique lorsque ses variables d'état sont définies et constantes au cours du temps et que tout échange de matière et d'énergie avec le milieu extérieur a cessé.

L'existence d'un état d'équilibre thermodynamique impose notamment la valeur de certaines variables d'état :

- en présence d'une paroi mobile ou déformable, égalité des pressions  $p$  à l'intérieur et  $p_{\text{ext}}$  à la frontière extérieure du système (**équilibre mécanique**) ;
- en présence d'une paroi diatherme (qui permet les échange thermique), égalité des températures  $T$  à l'intérieur et  $T_{\text{ext}}$  à l'extérieur du système (**équilibre thermique**).

L'équilibre mécanique est généralement atteint plus rapidement que l'équilibre thermique.

Hors équilibre, les grandeurs d'état ne sont pas forcément toutes définies.

### A retenir :

Lorsqu'un système et le milieu extérieur sont

A l'**équilibre mécanique**, alors  $p = p_{\text{ext}}$

*Les résultantes des forces exercées sur les parties mobiles du système sont nulles*

A l'**équilibre thermique**, alors  $T = T_{\text{ext}}$ .

*Le flux thermique échangé entre le système et le milieu extérieur est nul.*



## FORMULAIRE

### Etat de la matière :

CRITERES MACROSCOPIQUES	Solide	liquide	gazeux
Volume propre	OUI	OUI	NON
Forme propre	OUI	NON	NON
	Phase condensé		état fluide

### Grandeur macroscopique :

**Grandeur extensive**  $\equiv$  grandeur **additive** proportionnelle à la quantité de matière

**Grandeur intensive**  $\equiv$  grandeur **non additive** indépendante de la quantité de matière.

### Échelle de température absolue (température notée $T$ , en Kelvin, K)

$$T_{\text{en Kelvin}} = \theta_{\text{en } ^\circ\text{Celsius}} + 273,15$$

### Equilibre mécanique et thermique :

Lorsqu'un système et le milieu extérieur sont

A l'équilibre mécanique, alors  $p = p_{\text{ext}}$

*Les résultantes des forces exercées sur les parties mobiles du système sont nulles*

A l'équilibre thermique, alors  $T = T_{\text{ext}}$ .

*Le flux thermique échangé entre le système et le milieu extérieur est nul.*