

Introduction à la thermodynamique

Sommaire

I Système thermodynamique	2
I/A Échelles de description	2
I/B Grandeurs d'état	3
I/C Grandeurs usuelles	4
II Équilibre thermodynamique	5
II/A Équilibre de systèmes	5
II/B Conditions d'équilibres	6

Capacités exigibles

- | | |
|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ☐ Identifier un système ouvert, un système fermé, un système isolé. ☐ Définir l'échelle mésoscopique, en expliquer la nécessité et citer quelques ordres de grandeur de libres parcours moyens. ☐ Préciser les paramètres nécessaires à la description d'un état microscopique et d'un état macroscopique sur un exemple. | <ul style="list-style-type: none"> ☐ Calculer une pression à partir d'une condition d'équilibre mécanique. ☐ Déduire une température d'une condition d'équilibre thermique. ☐ Citer quelques ordres de grandeur de volumes molaires ou massiques dans les conditions usuelles de pression et de température. |
|--|--|

L'essentiel

Définitions

☐ T1.1 : Système thermodynamique	2
☐ T1.2 : Libre parcours moyen	2
☐ T1.3 : Échelles de description	2
☐ T1.4 : Grandeur d'état	3
☐ T1.5 : Grandeurs intensives et extensives	3
☐ T1.6 : Équation d'état	4
☐ T1.7 : Grandeurs massique et molaire	4
☐ T1.8 : Température	4
☐ T1.9 : Pression	4
☐ T1.10 : Énergie totale	4
☐ T1.11 : Énergie interne	5
☐ T1.12 : Capacité thermique à vol. constant	5
☐ T1.13 : Équilibre thermodynamique	5
☐ T1.14 : Équilibre entre deux systèmes	6
☐ T1.15 : Condition d'équilibre	6

Ordres de grandeur

☐ T1.1 : Molécules de quelques systèmes	2
☐ T1.2 : Distances intermoléculaires	2
☐ T1.3 : Libre parcours moyen	2
☐ T1.4 : v et V_m eau et air	4

Propriétés

☐ T1.1 : Fonction d'état	3
☐ T1.2 : Énergie interne	5
☐ T1.3 : Équilibres thermique et mécanique	6

Interprétations

☐ T1.1 : Nécessité de la thermodynamique	2
☐ T1.2 : Grandeurs intensives et extensives	3
☐ T1.3 : Énergie interne	5

Applications

☐ T1.1 : Échelles de description	3
☐ T1.2 : Équilibre mécanique	6

Remarques

☐ T1.1 : Paramètres micro et mésoscopique	3
☐ T1.2 : Ni intensif ni extensif	4

Exemples

☐ T1.1 : Grandeurs d'état d'un appartement	3
☐ T1.2 : Grandeurs intensives et extensives	3
☐ T1.3 : Capacité thermique à vol. constant	5
☐ T1.4 : Équilibres entre deux systèmes	6

Erreurs communes

☐ T1.1 : Équilibre et isolement	6
☐ T1.2 : Piège équilibre mécanique	6

I Système thermodynamique

I/A Échelles de description

♥ Définition T1.1 : Système thermodynamique

On appelle **système thermodynamique**, souvent noté Σ , tout système physique constitué d'un **très grand nombre de particules microscopiques**, séparé de l'**extérieur** par une **surface de contrôle**, matérielle ou fictive. Selon le type d'échanges on dit qu'il est :

Type	Échange de matière	Échange d'énergie
Ouvert	✓	✓
Fermé	✗	✓
Isolé	✗	✗

Ordre de grandeur T1.1 : Molécules de quelques systèmes

Estimez le nombre de molécules dans : 1) Un verre d'eau ; 2) La salle de classe.

1) Soit $m_{\text{eau}} \approx 200 \text{ g}$ et $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

$$n = \frac{m}{M} = 11 \text{ mol} \quad \text{soit} \quad N = nN_A = 6,7 \times 10^{24} \text{ molécules d'eau}$$

2) Surface $S = 50 \text{ m}^2$ et hauteur $h = 3,0 \text{ m}$ donc volume $V = 150 \text{ m}^3$; avec $\theta = 20^\circ\text{C} \Leftrightarrow T = 293 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, soit avec la loi du gaz parfait

$$n = \frac{PV}{RT} \approx 6 \times 10^3 \text{ mol} \quad \text{soit} \quad N = nN_A = 3,7 \times 10^{27} \text{ molécules}$$

Interprétation T1.1 : Nécessité de la thermodynamique

Il y a un nombre bien trop élevé de particules à étudier ! Même les meilleures simulations de dynamique n'atteignent que 10^{12} molécules : il faudrait dix millions de millions d'ordinateurs superpuissants pour décrire un litre d'eau.

De plus, seule une infime fraction de cette information est réellement intéressante : on ne veut que quelques critères pour décrire et quantifier des phénomènes (changements d'état, transferts thermiques...)

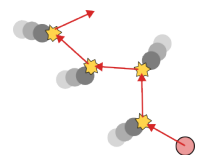
Selon la taille du système étudié, on voit la matière avec un point de vue **continu**, où la matière est décrit par son comportement global (par exemple la mécanique), ou **discontinu** (ou **discret**), où la matière est vue comme la somme de ses constituants élémentaires (par exemple l'architecture de la matière). Ceci est caractérisé par la **distance entre les molécules**, ou par le **libre parcours moyen** :

Ordre de grandeur T1.2 : Distances intermoléculaires

◇ Dans un liquide ou un solide : $d \approx 10^{-10} \text{ m}$ ◇ Dans un gaz : $d \approx [10^{-8} ; 10^{-7}] \text{ m}$

Définition T1.2 : Libre parcours moyen

Le **libre parcours moyen** d'une particule, noté ℓ^* , est la distance moyenne qu'elle parcourt entre **deux collisions successives**.



Ordre de grandeur T1.3 : Libre parcours moyen

◇ Dans un liquide ou un solide : $\ell^* \approx 10^{-10} \text{ m}$ ◇ Dans un gaz : $\ell^* \approx 1 \mu\text{m}$

♥ Définition T1.3 : Échelles de description

On peut étudier un système selon différentes tailles caractéristiques, appelées **échelles**. On a deux extrêmes :

◇ **Microscopique** : celle des particules élémentaires du système, de l'ordre de 10^{-10} m . À cette échelle, la matière est discontinue, et caractérisée par une collection de positions et de vitesses individuelles.

- ◇ **Macroscopique** : c'est notre échelle, d'ordre de grandeur de 1 m. La matière paraît continue, et peut être décrite par des **paramètres d'état** (voir plus loin).

On introduit entre les deux une nouvelle échelle :

- ◇ **Mésoscopique** : c'est l'échelle intermédiaire, de l'ordre de 10^{-5} m. Elle est :
- ▷ **Ni trop petite** : contient un grand nombre de particules, on peut y définir des **valeurs moyennes** ;
 - ▷ **Ni trop grande** : quasi-ponctuelle à l'échelle macroscopique, peut rendre compte des **inhomogénéités**.

Application T1.1 : Échelles de description

Déterminer pour la salle de cours un volume macroscopique, microscopique et enfin mésoscopique.

- ◇ **Macro** : toute la salle, 150 m^3 ◇ **Micro** : cube de côté $0,1 \mu\text{m}$ ◇ **Méso** : cube de côté 1 mm

I/B Grandeurs d'état

♥ Définition T1.4 : Grandeur d'état

- ◇ **Grandeur d'état** : paramètre qui permet de caractériser l'état d'un système ;
- ◇ **Variable d'état** : grandeur d'état parmi l'ensemble restreint des grandeurs indépendantes qui caractérisent complètement le système.
- ◇ **Fonction d'état** : grandeur d'état obtenue à partir des variables d'état.

♥ Propriété T1.1 : Fonction d'état

Une fonction d'état ne dépend **que de l'état actuel du système**, *via* les variables d'état ; ainsi, **elle ne dépend pas du chemin suivi**.

Exemple T1.1 : Grandeurs d'état d'un appartement

On s'intéresse à l'air contenu dans une pièce d'appartement. Pour le caractériser totalement, on utilise :

- ◇ Son volume V ; ◇ Sa pression P ; ◇ Sa température T ; ◇ Sa quantité de matière n .

Remarque T1.1 : Paramètres micro et mésoscopique

Certains paramètres d'état ne correspondent ainsi qu'à une vision microscopique, alors que d'autres ne peuvent être définis que sur un **grand nombre de molécules**.

- ◇ **Paramètres micro** : vitesse des molécules, libre parcourt moyen, nombre de molécules ;
- ◇ **Paramètres méso/macro** : température, pression, volume, vitesse globale.

♥ Définition T1.5 : Grandeurs intensives et extensives

Soit deux systèmes Σ_1 et Σ_2 identiques, avec une grandeur d'état X telle que $X_{\Sigma_1} = X_{\Sigma_2}$.

Extensive

X **proportionnelle** à la quantité de matière :

$$X_{\Sigma_1 \cup \Sigma_2} = X_{\Sigma_1} + X_{\Sigma_2} = 2X_{\Sigma_1}$$

Intensive

X **indépendante** de la quantité de matière :

$$X_{\Sigma_1 \cup \Sigma_2} = X_{\Sigma_1} = X_{\Sigma_2}$$

Interprétation T1.2 : Grandeurs intensives et extensives

- ◇ **Extensive** : caractérise l'ensemble du système ; ◇ **Intensive** : caractérise un point du système.

Exemple T1.2 : Grandeurs intensives et extensives

En ouvrant la porte entre deux pièces, on augmente le volume mais pas la température ! On peut définir la température en un point, mais pas le volume en un point. On a d'autres exemples :

- ◇ **Extensive** : masse, volume, charge électrique, énergie

◇ **Intensive** : température, pression, masse volumique, concentration

Remarque T1.2 : Ni intensif ni extensif

Il existe des grandeurs ni intensives ni extensives, par exemple V^2 ou $\sqrt{m}$, mais elles sont très occasionnelles.

Définition T1.6 : Équation d'état

Une relation reliant des grandeurs d'état entre elles s'appellent une **équation d'état**, telle qu'il existe une fonction f telle que $f(\text{var}) = 0$.

Lorsqu'il existe une équation d'état, alors l'une des grandeurs devient une fonction d'état, puisqu'elle peut se déduire des trois autres via l'équation d'état.

♥ Définition T1.7 : Grandeurs massique et molaire

À une grandeur extensive X , on associe les grandeurs **intensives** suivantes :

Massique x $x = \frac{X}{m}$

Molaire X_m $X_m = \frac{X}{n}$

♥ Ordre de grandeur T1.4 : v et V_m eau et air

◇ À température et pression ambiantes pour l'eau liquide, de $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\rho = 1,0 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \quad V_m = \frac{V}{n} = \frac{M}{\rho} = 1,8 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

◇ À température et pression ambiantes pour l'air, de $M(\text{air}) = 29 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$\rho = 1,23 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho} = 0,77 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \quad V_m = \frac{V}{n} = \frac{M}{\rho} = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

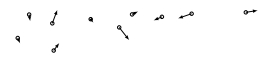
I/C Grandeurs usuelles

Les particules sont constamment en mouvement, même lorsque la matière est immobile à l'échelle macroscopique : on parle d'**agitation thermique**. Il n'y a pas de mouvement d'ensemble, chaque mouvement est désordonné.

Définition T1.8 : Température

La **température T** est une grandeur qui mesure l'**énergie d'agitation thermique** moyenne des particules microscopiques.

Unité kelvins de symbole K , avec $\theta[^\circ\text{C}] = T - 273,15 \text{ K}$



Lorsque les particules frappent la paroi à cause de l'agitation thermique, celle-ci subit une force, d'autant plus grande que la surface l'est. La particule fait alors demi-tour : elle a donc subi une force dirigée vers l'intérieur. Par action-réaction, elle a exercé une force **dirigée vers l'extérieur** : c'est la **pression**.

♥ Définition T1.9 : Pression

La pression P se relie à la force $\vec{F}$ exercée sur une surface S de normale $\vec{n}$ par :

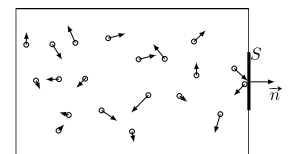
$$\vec{F} = PS\vec{n} \Rightarrow P = \frac{F}{S}$$

Unités

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

et

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$



La thermodynamique permet une nouvelle approche des systèmes, en se basant sur des études énergétiques plus poussées que nous ne l'avons fait jusque-là en mécanique. Notamment, on traite les échanges de chaleur avec la thermodynamique. Il faut pour ça un nouveau « type » d'énergie :

♥ Définition T1.10 : Énergie totale

L'énergie totale d'un système a deux composantes :

◇ **Macroscopique** : c'est l'énergie mécanique $\mathcal{E}_m$;

◇ **Microscopique** : c'est l'énergie interne $\mathcal{U}$.

$$\mathcal{E}_{\text{tot}} = \mathcal{E}_m + \mathcal{U}$$



Interprétation T1.3 : Énergie interne

Même en considérant un système macroscopiquement au repos ($\mathcal{E}_c = 0$), il a de l'énergie interne. Une partie de l'énergie interne provient justement du mouvement microscopique des molécules, traduit par **l'agitation thermique** : chacune possédant une énergie cinétique, le système total a nécessairement une contribution cinétique à son énergie interne.

Le reste de l'énergie provient des **interactions internes**. On admet qu'elles sont **conservatives**, et on y associe donc une **énergie potentielle microscopique**. Ainsi,



♥ Définition T1.11 : Énergie interne

L'énergie interne $\mathcal{U}$ est la somme des énergies cinétiques et potentielles microscopiques :

$$\mathcal{U} = e_c + e_p \quad \text{avec} \quad e_c = \sum_i e_{c,i} = \sum_i \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad \text{et} \quad e_p = \sum_i e_{p,i}$$



♥ Propriété T1.2 : Énergie interne

L'énergie interne est une **fonction d'état**, et dépend en général de n , T et V :

$$\mathcal{U} = \mathcal{U}(n, T, V)$$

Unité

J



♥ Définition T1.12 : Capacité thermique à vol. constant

On appelle **capacité thermique à volume constant** d'un système fermé la grandeur :

$$C_V = \left(\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial T} \right)_{V, n}$$

extensive

Unité

 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

Massique

$$c_V = \frac{C_V}{m}$$

en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$

Molaire

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{n}$$

en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

La capacité thermique représente l'**aptitude** d'un système à **absorber ou restituer** de la **chaleur** au cours d'une transformation pendant laquelle sa **température varie**.



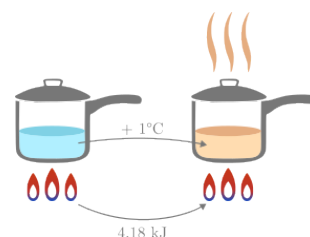
♥ Exemple T1.3 : Capacité thermique à vol. constant

Par exemple, la capacité thermique massique de l'eau liquide est

$$c_{V,\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

donc pour élever de $\Delta T = 1 \text{ K} = 1^\circ \text{C}$ la température de 1 kg d'eau, il faut apporter une énergie $\Delta \mathcal{U} = m \cdot c_v \cdot \Delta T = 4,18 \text{ kJ}$.

C'est de là que vient la définition de la calorie : c'est l'énergie à apporter à 1 g d'eau liquide pour $\Delta T = 1 \text{ K}$ sous 1 bar, soit 4,18 J !



II Équilibre thermodynamique

II/A Équilibre de systèmes

Herbert CALLEN, l'un des fondateurs de la thermodynamique moderne, définit l'équilibre de la manière suivante :

« Un système est dit dans un état d'équilibre thermodynamique si son état n'évolue pas si il est brusquement isolé de l'environnement extérieur ou coupé en deux par une paroi quelle qu'elle soit. »

Cette définition est « claire » sur le plan conceptuel, mais pas la plus utile en pratique... À notre niveau, il vaut mieux retenir et utiliser une caractérisation en termes de variables d'état.



♥ Définition T1.13 : Équilibre thermodynamique

Un système est dans un état d'**équilibre thermodynamique** lorsque toutes ses **variables d'état** sont **uniformes** (dans l'espace) et **constantes** (dans le temps).

♥ Attention T1.1 : Équilibre et isolement

Équilibre $\neq$ isolé

Un système peut être à l'équilibre tout en continuant à échanger de la matière ou de l'énergie avec l'extérieur. Par exemple, l'air contenu dans une pièce aérée se renouvelle sans cesse donc c'est un système ouvert, mais la température et la pression ne varient pas à l'équilibre.

C'est même **l'échange permanent qui permet souvent l'équilibre** (sinon à 44 personnes dans une salle, elle chauffe !)

Définition T1.14 : Équilibre entre deux systèmes

Deux systèmes sont dits **en équilibre l'un avec l'autre** si ils sont **individuellement** à l'équilibre et si les échanges d'énergie entre les deux systèmes sont terminés ou se compensent.

Exemple T1.4 : Équilibres entre deux systèmes

De l'eau contenu dans un verre posé sur une table depuis longtemps est en équilibre thermodynamique avec l'air de la pièce. La température dans l'eau et dans l'air est la même, il n'y a donc pas de transfert thermique, et il n'y a pas plus d'échange d'énergie mécanique. **Exemple de non-équilibre** : un glaçon sorti du congélateur.

II/B Conditions d'équilibres

♥ Définition T1.15 : Condition d'équilibre

L'équilibre thermodynamique se caractérise par 3 types d'équilibres :

- 1) **Équilibre physico-chimique** : composition est **constante** (pas de transformation) ;
- 2) **Équilibre thermique** : température est **uniforme** et **constante** ;
- 3) **Équilibre mécanique** : pas de mouvement de matière à l'échelle du système

♥ Propriété T1.3 : Équilibres thermique et mécanique

- ◇ Deux systèmes sont en équilibre thermique si leurs **échanges thermiques se compensent** :

Deux systèmes en équilibre thermique ont même température : $T_{\text{syst}} = T_{\text{ext}}$

- ◇ Deux systèmes sont en équilibre mécanique si et seulement si la paroi les séparant est **immobile** :

$$\sum \vec{F}_{i \rightarrow \text{paroi}} = \vec{0}$$

♥ Attention T1.2 : Piège équilibre mécanique

La plupart du temps, **l'équilibre mécanique impose** $P_{\text{int}} \neq P_{\text{ext}}$!

♥ Application T1.2 : Équilibre mécanique

Un récipient est séparé de l'extérieur par un piston mobile de masse m . On appelle P_0 la pression extérieure. Déduire de la condition d'équilibre mécanique la pression P_1 dans le récipient.

- ◇ **Système** = {piston} de masse m , $\mathcal{R}_{\text{labo}}$ galiléen et repère cartésien.

- ◇ **Forces** : $\vec{P} = -mg\vec{u}_z$ $\vec{F}_{\text{int}} = P_1 S \vec{u}_z$ $\vec{F}_{\text{ext}} = -P_0 S \vec{u}_z$

- ◇ **Équilibre** : $\sum_i \vec{F}_i = \vec{0} \Leftrightarrow P_1 S = P_0 S + mg$

$$\Leftrightarrow P_1 = P_0 + \frac{mg}{S}$$

