

1. Définitions et généralités :

La Thermodynamique est l'étude des échanges d'énergie ou de matière. La thermodynamique ne délimite a priori pas un champ de phénomènes, mais correspond plutôt à une méthodologie dans l'approche de ceux-ci.

Nous nous concentrerons essentiellement sur des échanges énergétiques entre fluides, ou entre un mécanisme et un fluide, mais d'autres types de phénomènes (déformations de solides, phénomènes électromagnétiques...) peuvent aussi être envisagé sous l'angle de la thermodynamique.

Les objectifs du cours de thermodynamique en classe préparatoire sont notamment de savoir décrire correctement le fonctionnement de machines thermiques usuelles telles que les moteurs thermiques, les climatiseurs, les réfrigérateurs, les pompes à chaleur etc...

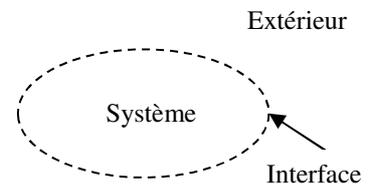
La thermodynamique correspond à des études portant sur des systèmes macroscopiques, mettant en jeu une très grande quantité de particules microscopiques, dont on ne considèrera que les effets moyens, perçus à l'échelle macroscopique.

La thermodynamique est fondée sur deux grands principes, qui posent les règles des échanges énergétiques.

Le premier principe est un principe de bilan énergétique, basé sur la conservation de l'énergie. Le second principe donnera les règles fixant le sens de ces échanges.

Systeme :

Portion de l'espace délimité par une surface fermée, qui peut être réelle ou fictive.



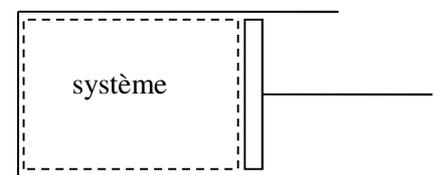
La définition d'un système amène donc à distinguer un intérieur et un extérieur au système.

L'intérieur constitue le système lui-même, l'extérieur correspond au reste de l'univers

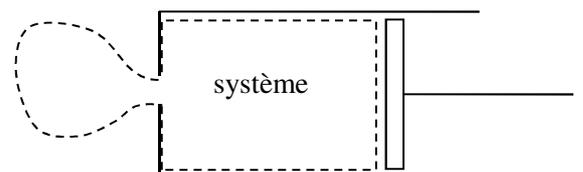
(On ne prend effectivement en compte que la partie de l'extérieur ayant une interaction avec le système).

exemple :

Un cylindre fermé contient un gaz. Le système constitué du gaz est délimité par les parois du cylindre et du piston.



Si l'on ouvre une soupape, une partie du gaz peut s'échapper du cylindre, le système « gaz contenu avant ouverture de la soupape » est alors délimité par une surface fictive.



Systeme isolé :

Systeme qui n'est soumis à aucune influence du milieu extérieur, qui n'a aucun échange avec l'extérieur : ni échange d'énergie, ni échange de matière.

Systeme fermé :

Systeme n'échangeant pas de matière avec l'extérieur, mais pouvant échanger de l'énergie, sous forme de travail mécanique, d'énergie électrique, de transfert thermique (chaleur)...

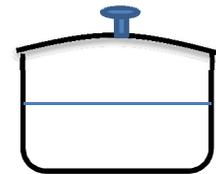
Systeme ouvert :

Systeme échangeant de la matière et de l'énergie avec l'extérieur.

exemple :

Une cocotte-minute est un système fermé avant ouverture de la soupape ; elle devient un système ouvert à la mise en rotation de la soupape.

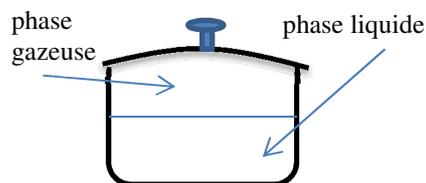
cocotte minute



Phases :

Un système peut se décomposer en parties homogènes nommées *phases*. Le système ne présente pas de discontinuité de ses variables intensives* au sein d'une même phase (masse volumique, indice de réfraction...). On distingue couramment des phases solides, liquides, gazeuses dans les systèmes thermodynamiques.

exemple :



* Une **variable intensive** est une variable décrivant le système dont la valeur ne dépend pas de la taille de l'échantillon considéré pour son évaluation. La température (T), la pression (P), la concentration molaire (C) sont des variables intensives.

Au contraire, le volume, la masse, le nombre de moles, vont dépendre de la taille de l'échantillon. Ce sont des **variables extensives**.

2. Description macroscopique d'un système

2.1 Variables d'état :

La description d'un système nécessite la définition d'un certain nombre de grandeurs physiques mesurables, appelées *variables*.

C'est l'expérience qui permet de déterminer le nombre de variables nécessaires à la définition de l'état d'un système donné, ainsi que le cadre théorique dans lequel s'inscrit l'étude.

Ainsi, la définition de l'état de la vapeur d'eau contenue dans notre cocotte-minute peut se faire au moyen de quelques variables macroscopiques : pression p , température T , volume V , mais on peut aussi considérer dans une étude microscopique la position et la vitesse de chacune des molécules d'eau (on ne prendra alors qu'un point de vue statistique sur ces variables !).

L'état macroscopique d'un système donné est donc fixé par la valeur de quelques variables d'état, permettant à un expérimentateur de reconstituer un système dans un état identique.

Les grandeurs de description des fluides, qui seront notre système le plus courant, se limitent donc à la pression P , la température T , le volume V .

2.11 Volume :

Il définit l'espace occupé par le fluide.

Un volume est exprimé en m^3 . Attention à la conversion : $1,0 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = (0,1 \text{ m})^3 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$.

Remarquons que le comportement sera différent selon l'état du fluide : un fluide à l'état gazeux va se répartir dans l'ensemble du volume disponible d'un récipient, tandis qu'un fluide à l'état liquide aura son volume propre.

2.12 Température :

Elle traduit à l'échelle macroscopique la perception que l'on a d'un état d'agitation thermique de la matière à l'échelle microscopique (mouvement des molécules dans un fluide, vibration des atomes dans un solide...).

Une température doit s'exprimer dans l'échelle légale de température, en Kelvin (K).

L'échelle Celsius, calée sur des points de référence correspondant aux changements d'état de l'eau sous la pression atmosphérique, reste d'usage courant.

Il faut connaître la conversion entre ces deux échelles : $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

La température d'équilibre eau/glace sous la pression atmosphérique est :

$$T_{\text{fusion}} = 0,00 \text{ }^{\circ}\text{C} = 273,15 \text{ K}$$

La température d'équilibre vapeur/eau sous la pression atmosphérique est :

$$T_{\text{vaporisation}} = 100,00 \text{ }^{\circ}\text{C} = 373,15 \text{ K}$$

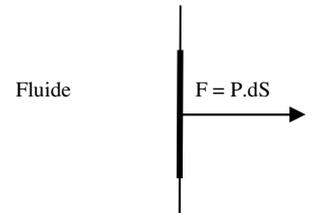
Ces deux échelles de température ont été construites de façon à ce qu'une variation de température $\Delta T = T_f - T_i$ ait la même valeur exprimée en Kelvin ou en degrés Celsius. $\Delta T = 5^\circ\text{C}$ est identique à $\Delta T = 5\text{ K}$.

2.13 Pression :

La pression est toujours mesurée par l'effet qu'elle produit sur un capteur de pression, constitué d'une surface solide sur laquelle s'exercera une **force pressante**, de norme proportionnelle à la pression du fluide à son contact.

Cette force est de direction orthogonale à la surface dS .

$$\vec{dF} = P \vec{dS}$$



Le vecteur surface \vec{dS} représentant la surface élémentaire est de direction orthogonale à cette surface et orienté du fluide vers l'extérieur.

La pression est généralement présentée comme une force exercée par unité de surface.

C'est vrai en norme : $dF = P.dS$ donne $P = dF / dS$.

Mais il ne faut pas identifier la pression à une force : une force est une quantité vectorielle, alors que la pression est une quantité scalaire, qui traduit un état du fluide en un point donné (au même titre que la température par exemple).

La force pressante détectée sur un capteur de pression résulte de l'interaction des molécules du fluide avec la surface du capteur. Nous étudierons plus loin de façon détaillée le cas d'un gaz. Les molécules du gaz vont littéralement bombarder la surface du capteur, et l'effet moyen des chocs perçus se traduira par la force pressante : $\vec{dF} = P \vec{dS}$.

La pression va donc traduire un état d'agitation du fluide (tenant aussi compte des interactions entre les molécules constituant le fluide, ce qui aura beaucoup d'incidence sur le cas des liquides), qui va déterminer la mesure par le capteur.

Dimensionnellement, $P = dF / dS$ renvoie à : pression = force / surface ; mais il est plus juste d'envisager la pression comme une forme d'énergie par unité de volume :

$$\text{pression} = \text{énergie} / \text{volume}$$

On peut voir la pression comme une **énergie volumique** disponible dans le fluide, dépendant de son état, et qui est susceptible de produire une force pressante sur une surface donnée au contact du fluide.

Unités : l'unité légale est le Pascal : $1\text{ Pa} = 1\text{ N.m}^{-2} = 1\text{ J.m}^{-3}$. ($1\text{ J} = 1\text{ N.m}$)
Une unité très usuelle est le bar : $1\text{ bar} = 1\text{ daN.cm}^{-2} = 10^5\text{ Pa}$

Ainsi, dans le domaine technologique, les pressions mises en jeu sont de l'ordre quelques bars à quelques centaines de bar usuellement.

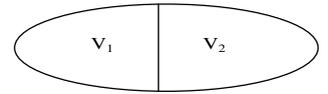
La pression atmosphérique moyenne est $P_{\text{atm}} = 101325\text{ Pa}$ soit environ $1,013\text{ bar} = 1013\text{ mbar}$;
 $P_{\text{atm}} \approx 10^5\text{ Pa} = 1\text{ bar}$.

2.2 Variables extensives et variables intensives.

Variable extensive :

Proportionnelle à la quantité de matière ou au volume de la portion homogène du système considéré.

exemples : V , m , nombre de moles n , charge électrique q , énergie...



Les variables extensives sont additives.

Dans un système Σ_{tot} constitué de deux sous-systèmes Σ_1 et Σ_2 : $X_{\text{tot}} = X_1 + X_2$

Cas d'un corps pur monophasé :

Dans un système homogène, constitué d'une seule phase on peut définir la valeur molaire d'une grandeur extensive X , X_m correspondant à un échantillon de 1 mole pris dans le système.

Pour n moles : $X = n.X_m$.

On notera en minuscule la quantité X relative à une masse-unité de matière : x est la grandeur massique correspondant à x .

Pour une masse m d'échantillon : $X = m.x$

exemple : dans un système comportant deux phases, de volumes massiques respectifs v_1 et v_2 , avec des masses respectives m_1 et m_2 , le volume total sera : $V = m_1.v_1 + m_2.v_2$

Variable intensive :

Indépendante de la quantité de matière considérée.

Le rapport de deux variables extensives conduit à une variable intensive.

exemples : P , T , masse volumique $\rho = m/V$, concentration molaire $c = n / V$,

le volume massique $v = V/m = 1/\rho$, le volume molaire $V_m = V/n$.

Si on réunit deux sous-systèmes Σ_1 et Σ_2 en un système Σ_{tot} , et que les grandeurs intensives de Σ_1 et Σ_2 étaient identiques $Y_1 = Y_2$,

On obtiendra une même valeur pour la grandeur intensive relative à Σ_{tot} : $Y_{\text{tot}} = Y_1 = Y_2$

Par exemple Y peut être la pression P , ou la température T .

Evidemment, on peut se poser la question de la valeur de Y_{tot} si l'on réunit deux sous-systèmes ayant des valeurs intensives Y_1 et Y_2 différentes. Dans ces conditions, Y_{tot} (la température T , la pression P) de l'ensemble n'a pas de signification.

Le système va alors subir une évolution, afin d'arriver à une situation d'équilibre pour laquelle la grandeur intensive se sera uniformisée dans l'ensemble du système Σ_{tot} . Nous verrons que la valeur d'équilibre dépendra des caractéristiques des deux sous-systèmes.

(Il n'y a pas de résultat simple du type « Y_{tot} sera la moyenne de Y_1 et Y_2 ... » !!).

3. Equilibre thermodynamique :

3.1 Définitions :

Un système est en *équilibre thermodynamique* quand toutes ses variables d'état restent constantes au cours du temps et en tout point du système. L'équilibre suppose de plus l'absence de transfert d'énergie ou de matière entre le système et l'extérieur.

- Si le système est isolé :

L'équilibre sera obtenu quand on aura uniformité des variables intensives (P , T , ρ , $c...$) en tout point du système. Une hétérogénéité serait à l'origine de phénomènes de transport de matière ou d'énergie au sein du système, créant un déséquilibre.

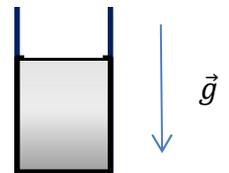
exemple :

Dans un récipient isolé thermiquement (calorifugé) on introduit de l'eau chaude et de l'eau froide. Les deux parties du système n'étant pas à même température, il n'est pas en équilibre. L'état d'équilibre est atteint quand l'ensemble du système est à température uniforme : nous venons d'inventer l'eau tiède...

remarque :

le problème est un peu plus compliqué en présence d'un champ de force extérieur (typiquement le champ de pesanteur) ; la présence de ce champ de force créera un gradient de la grandeur intensive concernée à l'équilibre.

exemple : sucre dans le fond d'un verre d'eau. La différence de densité entre l'eau pure et l'eau sucrée crée en présence de la pesanteur un gradient de concentration dans le verre.



- Si le système n'est pas isolé :

L'équilibre avec le milieu extérieur impose des relations d'équilibre entre les variables d'état du système et des paramètres extérieurs.

3.2 Conditions d'équilibre :

Dans le cas d'un système non isolé, c'est donc l'interaction du système avec l'extérieur, associé à l'uniformité des grandeurs intensives dans le système, qui vont fixer les conditions de l'équilibre.

a) Condition d'équilibre mécanique.

Cette condition suppose l'absence de tout mouvement macroscopique de matière dans le système. Elle impose donc que toute la somme des forces appliquées soit nulle pour toutes les parties mobiles qui seraient situées au sein du système.

Un système sera en interaction mécanique avec l'extérieur lorsque son interface comportera des parties mobiles. La somme des forces appliquées à ces parties mobiles de l'interface doit alors aussi être nulle.

b) Condition d'équilibre thermique.

L'interaction thermique est efficace lorsque les deux parties en interaction sont de températures différentes. Il se produit alors un transfert d'énergie du domaine des températures les plus élevées vers celui où les températures sont les plus faibles.

L'équilibre thermique est atteint lorsque cesse cette interaction thermique.

Ceci suppose donc une température uniforme au sein du système.

De plus, en cas d'interaction thermique avec l'extérieur, l'équilibre thermique impose alors

$$T_{\text{ext}} = T_{\text{sys}}.$$

On définit deux modèles caricaturaux, quant au comportement thermique d'une paroi séparant le système de l'extérieur :

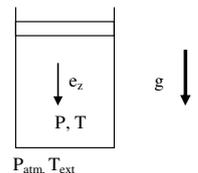
- une paroi **diatherme**, est supposée laisser parfaitement passer les transferts d'énergie par interaction thermique (une telle paroi est parfaitement perméable à la chaleur).
- une paroi **athermane**, est supposée bloquer les transferts d'énergie par interaction thermique (une telle paroi est parfaitement imperméable à la chaleur). On parle aussi de paroi **calorifugée** ou **thermiquement isolante**.

Dans la pratique, les parois de séparation ont en général un comportement intermédiaire : elle transmette les transferts thermiques, mais à un rythme tel que lors d'une transformation rapide, les transferts thermiques n'ont pas le temps de réguler la température et d'assurer l'équilibre thermique de part et d'autre de la paroi pendant le processus d'évolution.

(exemple : pompe à vélo qui a tendance à s'échauffer).

exemple :

Gaz dans un cylindre, de section S fermé par un piston de masse m .
Les parois du cylindre sont supposées diathermes.



L'équilibre thermodynamique se traduit par :

- l'équilibre mécanique : la résultante des forces exercées sur le piston doit être nulle.

Inventaire des forces : poids du piston : $m\vec{g} = mg\vec{e}_z$

force pressante due à la pression atmosphérique : $\vec{F}_{\text{atm}} = P_{\text{atm}} \cdot S\vec{e}_z$

force pressante due au gaz situé dans le cylindre : $\vec{F}_{\text{gaz}} = -P_{\text{gaz}} \cdot S\vec{e}_z$

$$\text{Equilibre mécanique du piston : } \sum \vec{F} = \vec{0}$$

$$\text{Soit en projection sur } (Oz) : P_{\text{atm}} \cdot S - P_{\text{gaz}} \cdot S + mg = 0$$

$$\text{d'où : } P_{\text{gaz}} = P = P_{\text{atm}} + mg/S$$

Un déséquilibre mécanique amènerait un déplacement du piston (s'il est mobile). Le système échangerait alors de l'énergie avec l'extérieur, sous forme d'un travail mécanique. Son état évoluerait. En effet une force exercée sur un objet en déplacement lui communique de l'énergie, par son travail mécanique $W = \int \vec{F} \bullet \overrightarrow{dM}$.

- l'équilibre thermique : $T_{\text{int}} = T = T_{\text{ext}}$

Un déséquilibre thermique entraînerait un échange d'énergie par interaction thermique (si le système n'est pas calorifugé), amenant l'évolution de l'état du système.

Cas d'un système constitué d'une phase condensée :

Dans le cas d'un liquide ou d'un solide, le volume du système ne variera qu'extrêmement peu avec la pression ou la température (modèle du fluide incompressible et indilatable, nous y reviendrons...). Dans ces conditions, l'état du système est décrit par la seule donnée de la température, si l'on considère le volume invariant.

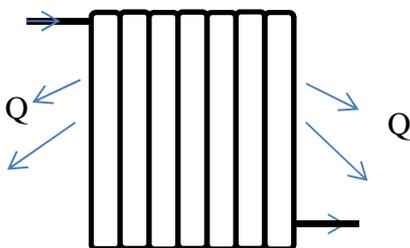
L'équilibre du système avec l'extérieur est donc déterminé par la seule condition d'équilibre thermique : $T_{\text{int}} = T = T_{\text{ext}}$

Cas de l'état stationnaire :

C'est un état hors équilibre particulier. Les variables d'état du système restent constantes, ceci étant réalisé par le fait que l'extérieur impose au système un flux de matière ou d'énergie.

L'état du système n'évolue donc pas (il est *stationnaire*) mais il n'y a pas équilibre du fait d'un échange permanent d'énergie avec l'extérieur, entretenu par un *déséquilibre* entre les grandeurs intensives de l'extérieur et du système.

exemple : radiateur en régime permanent (ou régime stationnaire).



Le radiateur de chauffage central peut, en régime stationnaire, avoir une température invariante. Il est traversé en permanence par un flux d'eau chaude correspondant au circuit de chauffage, et il émet un flux thermique assurant le chauffage de l'habitation.