

THERMODYNAMIQUE

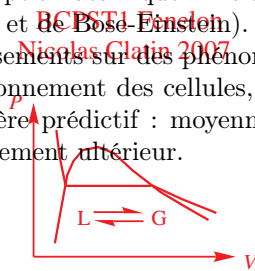
chapitre 1

Description d'un système thermodynamique

La thermodynamique est la branche de la physique qui étudie l'aspect énergétique des systèmes physiques. Cette science est née avec l'apparition des machines à vapeur, dont la modélisation a nécessité l'introduction des notions d'énergie et d'échange d'énergie. Le terme *thermodynamique* a été créé en 1849 par Thomson (plus tard anobli sous le nom de Lord Kelvin); il signifie littéralement : *la force de la chaleur*.

La thermodynamique dite classique est une science phénoménologique. Elle se base sur une étude expérimentale des systèmes, sans faire aucune hypothèse sur leur structure à l'échelle atomique. Elle est née dans la première moitié du 19^e siècle avec Carnot, Clausius, Kelvin, et a été achevée à la fin du 19^e siècle avec Nernst et Planck. La thermodynamique statistique a été énoncée par Boltzmann vers 1875. Elle considère les phénomènes de façon statistique à partir de leur description atomique. Elle a été complétée par la théorie statistique quantique au 20^e siècle (théories de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein).

La thermodynamique a apporté des éclaircissements sur des phénomènes aussi divers que le magnétisme, la physique des très basses températures, le fonctionnement des cellules, la structure des planètes ou des étoiles, etc. Son intérêt majeur réside dans son caractère prédictif : moyennant une connaissance approfondie d'un système, elle est capable de *prédire* son comportement ultérieur.



Plan du chapitre.

1. Système thermodynamique
 - 1.1 Définition
 - 1.2 Système ouvert, fermé, isolé
 - 1.3 Phases
 - 1.4 Description d'un système
 - 1.5 Paramètres intensifs et extensifs ; variance
2. Équilibre d'un système thermodynamique
 - 2.1 État d'équilibre et état stationnaire
 - 2.2 Équilibre thermique
 - 2.3 Équilibre mécanique
 - 2.4 Équilibre chimique
3. Mesure de la température
 - 3.1 Thermomètre à liquide
 - 3.2 Échelle absolue de température

certains droits réservés
ne peut pas être vendu

1 Système thermodynamique.

1.1 Définition.

On appelle **système thermodynamique** le système physique qui est l'objet de l'étude. Il est délimité par une surface de séparation avec le reste de l'univers, appelé **milieu extérieur**.



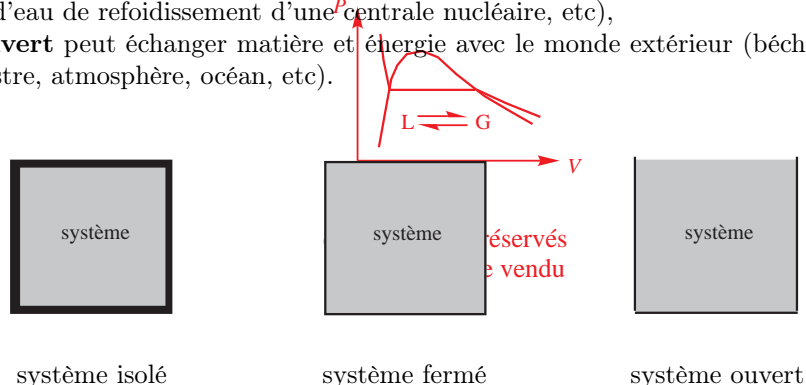
En thermodynamique classique, on étudie uniquement des objets macroscopiques, sans faire d'hypothèse sur leur comportement à l'échelle atomique. On obtient donc des informations sur le comportement global moyen d'un très grand nombre d'atomes.

La surface de séparation entre le système et le monde extérieur peut être réelle (une paroi) ou fictive (comme dans le cas d'une particule de fluide).

1.2 Système ouvert, fermé, isolé.

On classe les systèmes thermodynamiques en trois catégories, en fonction des échanges possibles de matière et d'énergie avec le monde extérieur :

- un système **isolé** ne peut échanger ni matière ni énergie avec le milieu extérieur (cas d'une bouteille thermos fermée ou de l'univers dans son ensemble), BCPST1 Penelton Nicolas Clatin 2007
- un système **fermé** peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur (ballon de réaction fermé, circuit d'eau de refroidissement d'une centrale nucléaire, etc),
- un système **ouvert** peut échanger matière et énergie avec le monde extérieur (bêcher de dosage, cellule, manteau terrestre, atmosphère, océan, etc).

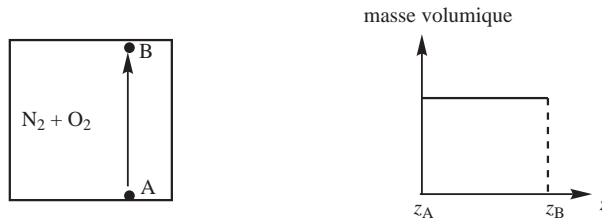


Le seul système réellement isolé est l'univers, puisqu'il n'a pas de monde extérieur. Les autres ne sont qu'approximativement isolés (le contenu d'une thermos finit pas devenir froid). Les systèmes fermés sont les systèmes réels les plus simples à étudier ; ils ne sont cependant pas du tout appropriés à la biologie ou à la géologie ! En première année, on considèrera très majoritairement des systèmes fermés ; les systèmes ouverts seront abordés en seconde année.

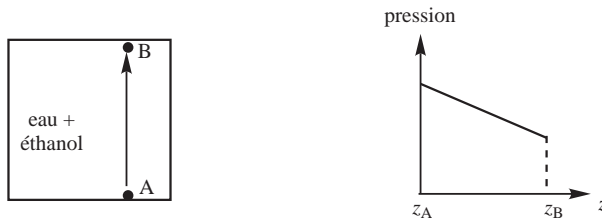
1.3 Phases.

La matière existe sous trois états physiques : solide, liquide ou gazeux. On appelle **phase physique** un volume de matière (corps pur ou mélange) dont les *toutes* les propriétés physiques et chimiques varient continûment (ou éventuellement ne varient pas) en son sein.

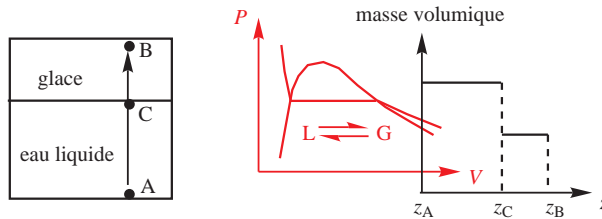
Prenons un mélange gazeux de O_2 et N_2 . Si on parcourt le mélange d'un bord à l'autre, on n'observe pas de variation de pression, ni de masse volumique, ni de température. Il constitue une phase physique.



De même, un mélange liquide d'eau et d'éthanol constitue une phase physique : sa température n'y varie pas, la pression varie continûment avec la profondeur selon la loi de la statique des fluides, la masse volumique est constante.

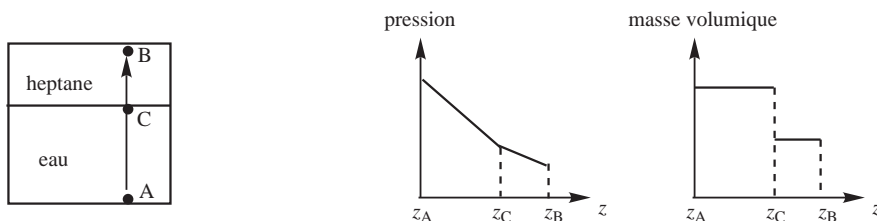


Prenons maintenant le cas d'eau surmontée de glace ; il comporte deux phases différentes. En effet, la masse volumique de l'eau liquide est différente de la masse volumique de l'eau solide ; la grandeur masse volumique présente donc une discontinuité à l'interface liquide-solide.



certains droits réservés
 ne peut pas être vendu

À noter que, d'une phase à l'autre, toutes les propriétés ne présentent pas nécessairement de discontinuité. Ainsi, pour deux liquides non miscibles comme l'eau et l'heptane, il y a continuité de la pression à l'interface, mais discontinuité de la masse volumique.



Les roches sont généralement constituées de plusieurs phases physiques. Ainsi le granit comporte-t-il des domaines de quartz, de feldspath et de mica, qui constituent autant de phases solides.

Si un système thermodynamique est constitué d'une unique phase, on parle de **système homogène**. Dans le cas où plusieurs phases coexistent, le système est **hétérogène**. Un système gazeux est toujours homogène ; en effet, à l'état gazeux, les molécules se mélangent toujours.

1.4 Description d'un système.

1.4.1 Variables d'état.

L'état d'un système est décrit par des paramètres, appelé les **variables d'état** ou **paramètres d'état** ou **fonctions d'état** du système : masse, température, pression, volume, indice de réfraction, charge électrique, potentiel électrique, etc. Le choix pertinent des variables d'état dépend de la nature du système :

- gaz : température, pression, volume, nombre de moles ;
- bulle de savon : pression interne, surface, tension superficielle (qui mesure la solidité de l'enveloppe) ;
- ruban de caoutchouc : température, longueur, tension.

Un état du système est défini par une valeur particulière de chacune des variables d'état.

1.4.2 Équations d'état.

Toutes les variables d'état ne sont pas indépendantes les unes des autres ; elles sont reliées entre elles par des relations appelée **équations d'état** du système. Une équation d'état est *explicite* s'il est possible de l'écrire sous la forme d'une relation mathématique ; c'est le cas de l'équation des gaz parfaits : $PV = nRT$. Dans le cas où la relation entre les variables d'état est trop complexe pour pouvoir être modélisée à l'aide de fonctions mathématiques, on dit que l'équation d'état est *implicite*.

Connaissant les valeurs de certaines variables d'état, on peut calculer les valeurs des autres variables d'état à l'aide des équations d'état. Il suffit donc de connaître un petit nombre de variables d'état pour que l'état du système soit entièrement déterminé. Le nombre minimal de variables d'état à connaître pour qu'un système soit entièrement défini est appelé le nombre de degrés de liberté du système.

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

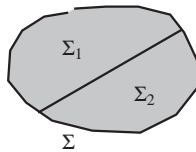
1.5 Paramètres intensifs et extensifs ; variance.

1.5.1 Variables extensives.

Une **grandeur extensive** est définie pour le système dans son ensemble ou pour une de ses parties. Une grandeur extensive Z est **additive** ; si on divise le système Σ en deux sous-systèmes Σ_1 et Σ_2 , la valeur d'une grandeur extensive pour le système total est la somme de ses valeurs dans les deux sous-systèmes :

$$Z_{\Sigma} = Z_{\Sigma_1} + Z_{\Sigma_2} \quad (1)$$

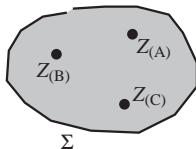
certains droits réservés
ne peut pas être vendu



La masse, la charge électrique, le volume, la quantité de matière, l'énergie cinétique... sont des grandeurs extensives.

1.5.2 Variables intensives.

Une **grandeur intensive** est définie en chaque point du système : température, pression, concentration, masse volumique, etc. Si toutes les variables intensives sont identiques en tout point du système, alors celui-ci est homogène.



Si on réunit deux systèmes homogènes identiques, les variables intensives du système total sont égales à celles des deux systèmes de départ.



1.5.3 Variance.

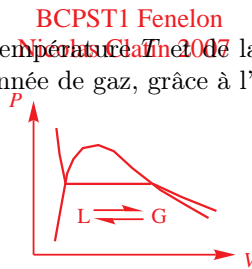
On peut montrer que toute équation d'état peut ne s'écrire qu'en fonction de paramètres intensifs. C'est le cas de l'équation des gaz parfait si on fait apparaître le volume molaire V_m (intensif) :

$$PV = nRT \Leftrightarrow PV_m = RT \quad (2)$$

On appelle **variance** le nombre de variables d'état intensives à fixer pour que le système soit entièrement déterminé. La variance correspond donc au **nombre de degrés de liberté du système**, mais on s'impose de ne travailler qu'avec des variables intensives.

On constate que, pour beaucoup de système fermés (donc à masse donnée), la variance est 2; on parle de **systèmes divariants**. C'est en particulier le cas des fluides homogènes.

Par exemple, pour un gaz, la donnée de la température T et de la pression P (deux paramètres intensifs) permet de déterminer le volume d'une masse donnée de gaz, grâce à l'équation des gaz parfaits.



certains droits réservés
ne peut pas être vendu

2 Équilibre d'un système thermodynamique.

2.1 État d'équilibre et état stationnaire.

Abandonné à lui-même, tout système tend spontanément vers un état particulier, appelé **état d'équilibre**. À l'équilibre, le système vérifie une double condition :

- les **paramètres intensifs** du système sont **définis et constants** au cours du temps **en chaque point** ;
- il n'y a **aucun transfert de matière ou d'énergie** au sein du système ou entre le système et le monde extérieur.

En d'autres termes, il ne se passe plus rien à l'échelle macroscopique. C'est le cas d'un verre d'eau qu'on a laissé assez longtemps en contact avec l'atmosphère : l'eau est immobile (pas de transfert de matière), sa température est la même en chaque point et égale à la température extérieure (pas de transfert d'énergie), la pression est définie en chaque point et obéit à l'équation de la statique des fluides, etc.

À l'échelle atomique, en revanche, il y a mouvement perpétuel des particules.

L'état d'équilibre ne doit pas être confondu avec l'état stationnaire (encore appelé régime permanent). Dans un état stationnaire, les paramètres intensifs en chaque point ne dépendent pas du temps, mais il y a des transferts d'énergie ou de matière ou les deux. C'est le cas de la Terre sur un temps assez court : sa température est en moyenne constante, mais il existe un transfert d'énergie de l'intérieur de la Terre (énergie libérée par les désintégrations radioactives) vers l'espace. C'est aussi le cas d'un lent écoulement d'eau sans tourbillons : la température et la pression sont constantes en chaque point, mais il ne cesse d'y avoir transfert de matière.

2.2 Équilibre thermique.

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

La température est en fait une grandeur qui mesure l'énergie cinétique moyenne d'agitation des particules. Considérons un système gazeux isolé, dans lequel la température est initialement plus élevée d'un côté que de l'autre. Les particules plus rapides et les particules plus lentes sont en déplacement constant dans le système et entrent en collision les unes avec les autres. Au cours de ces chocs, les particules plus rapides sont en moyenne freinées, et les particules plus lentes sont en moyenne accélérées, si bien qu'après un certain temps, l'énergie cinétique moyenne d'agitation des particules est la même partout.



En d'autres termes, on observe une **uniformisation de la température** au sein du système. Ceci se produit de la même façon avec les liquides et avec les solides (dans ce dernier cas, les particules ne sont pas en translation mais vibrent plus ou moins vite autour de leurs positions d'équilibre).

À l'équilibre, la température du système est uniforme et constante; c'est l'**équilibre thermique**.

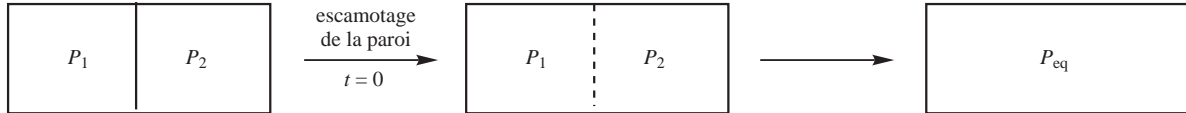
Dans le cas où le système est fermé ou ouvert, il peut y avoir transfert d'énergie entre le milieu extérieur et le système. Au cours des chocs des particules du monde extérieur et des particules du système sur les parois du système, l'énergie cinétique moyenne des particules intérieures et extérieures tend à s'équilibrer.

À l'équilibre thermique, la température d'un système non isolé est égale à la température extérieure :

$$T = T_{\text{ext}} = \text{cte}$$

2.3 Équilibre mécanique.

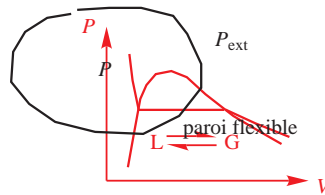
Prenons le cas d'un système gazeux entouré d'une paroi rigide, tel qu'à l'instant initial, la pression soit différente dans deux parties différentes du système. À température donnée, cela correspond à une densité de particules plus grande du côté où la pression est plus forte. L'agitation des molécules tend à uniformiser leur répartition, si bien qu'à l'équilibre, la pression est la même partout.



On observe donc encore une **uniformisation de la pression** au sein du système gazeux. Pour des très faibles épaisseurs de liquide, on a aussi uniformisation de la pression ; pour des épaisseur plus grande, la pression tend à varier avec la profondeur selon l'équation de la statique des fluides.

À l'équilibre, la pression d'un système gazeux est uniforme et constante ; c'est l'**équilibre mécanique**.

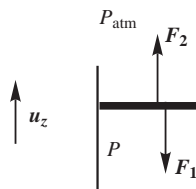
Supposons maintenant que le système gazeux soit séparé du milieu extérieur par une paroi déformable et de masse négligeable. L'équilibre de la paroi, dont on néglige le poids, implique alors que les forces pressantes exercées par le gaz intérieur soient compensées par les forces pressantes extérieures.



À l'équilibre mécanique, la pression d'un système gazeux déformable est égale à la pression extérieure :

$$P = P_{\text{ext}} = \text{cte}$$

L'application de cette relation nécessite beaucoup de prudence quant à la signification de la pression extérieure. Un cas très fréquent est celui où un système gazeux est séparé de l'atmosphère par l'intermédiaire d'un piston idéal, c'est-à-dire qui bouge sans frottement, de surface S . Dans le cas où le piston est sans masse, on est ramené au cas précédent.



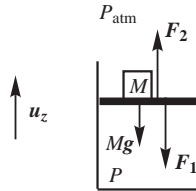
On rappelle que la force pressante exercée par les particules de gaz dont la pression est P sur une paroi plane d'aire S , est normale à la surface et de norme :

$$\|\vec{F}_p\| = P \times S \quad (3)$$

Si \vec{F}_1 et \vec{F}_2 sont les forces pressantes exercées respectivement par le gaz extérieur et le gaz intérieur, l'équilibre du piston s'écrit :

$$\vec{F}_1 + \vec{F}_2 = \vec{0} \Rightarrow -P_{\text{atm}} S \vec{u}_z + P S \vec{u}_z = 0 \Rightarrow P = P_{\text{atm}} \quad (4)$$

Dans le cas où le piston possède une masse, notée M , ou si on pose une masse M au-dessus du piston sans masse, il faut considérer le poids.



L'équilibre du piston s'écrit maintenant :

$$\vec{F}_1 + \vec{F}_2 + M\vec{g} = \vec{0} \Rightarrow -P_{\text{atm}} S \vec{u}_z + P S \vec{u}_z - Mg \vec{u}_z = 0 \Rightarrow P = P_{\text{atm}} + \frac{Mg}{S} \quad (5)$$

À l'équilibre mécanique, la pression du système est encore égale à la pression extérieure, celle-ci prenant en compte toutes les forces qui s'exercent sur la surface de contact S entre le gaz et le monde extérieur :

BCPST1 Fenelon
Nicolas Clatin 2007

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{atm}} + \frac{Mg}{S} \quad (6)$$

2.4 Équilibre chimique.

Comme il sera vu en seconde année, à l'équilibre, les concentrations des différentes espèces tendent à s'uniformiser au sein de chaque phase fluide d'un système. Ceci est dû au phénomène de diffusion.

Si la paroi séparant le système du monde extérieur est poreuse, les concentrations de chaque espèce du système tendent à s'uniformiser avec les concentrations de ces espèces dans le milieu extérieur.

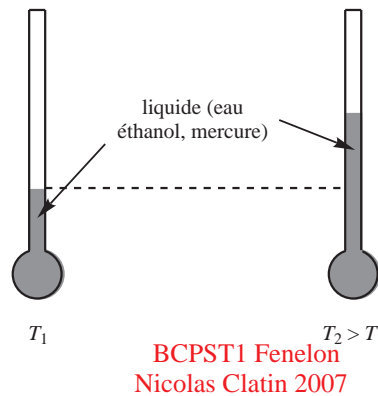
Une cellule vivante est donc par définition un système *hors-équilibre*, puisque les concentrations des espèces chimiques présentes dans le cytosol sont très différentes des concentrations de ces mêmes espèces dans le milieu extérieur.

3 Mesure de la température.

Deux paramètres intensifs sont particulièrement importants : la pression et la température. La pression a été évoquée de façon approfondie dans le chapitre sur la statique des fluides.

3.1 Thermomètre à liquide.

La mesure de la température s'est historiquement faite à l'aide de thermomètres à liquide. Ils utilisent le fait que le volume molaire d'un liquide dépend de la température. On enferme une masse donnée d'un liquide dans un tube muni d'un réservoir à sa base. Lorsque la température augmente, le volume du liquide augmente, et le niveau de liquide dans le tube monte. Sous réserve d'avoir gradué le tube, le niveau atteint par le liquide donne une mesure de la température.

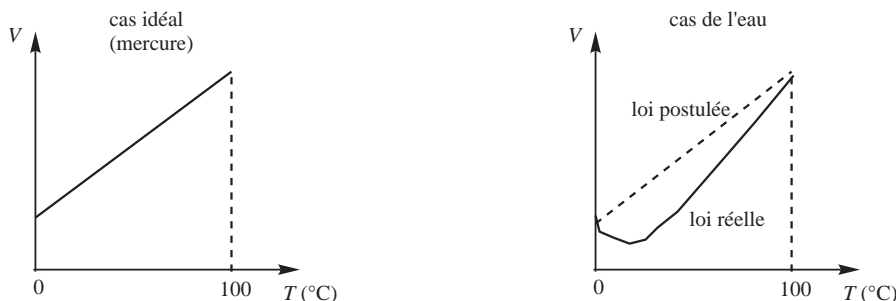


Comment gradue-t-on le tube ? Le plus simple est de déterminer le niveau correspondant à deux valeurs de la température liées à deux phénomènes physiques facilement observables. Celsius, par exemple, a choisi de repérer le niveau atteint par le liquide lorsque le thermomètre est au contact de glace en fusion, donc à la température de fusion de l'eau, et a posé cette température égale à 0°C . Il a fait de même avec de l'eau en ébullition et a posé cette température égale à 100°C . Ces deux hauteurs particulières repérées, il a divisé l'intervalle en 100 unités équidistantes. En d'autres termes, il a postulé une variation affine de la température avec la hauteur de liquide, donc avec le volume du liquide :

$$T = a + bV \quad (7)$$

*certains droits réservés
ne peut pas être vendu*

Cette loi de variation est-elle raisonnable ? Tout dépend du liquide utilisé. Si on prend du mercure, la loi est très bien vérifiée, puisqu'on peut mesurer des températures entre -39°C et 700°C avec une précision de $0,01^\circ\text{C}$. En revanche, dans le cas où le liquide du thermomètre est l'eau, la précision est médiocre ; en effet, la variation n'est pas du tout affine, surtout aux alentours de 0°C , où la variation n'est même pas monotone. Ainsi, à 4°C , un thermomètre à eau indique $-0,36^\circ\text{C}$.



L'échelle de température de Celsius est dite à *deux points fixes* ; elle impose de fixer arbitrairement deux valeurs de la température, en donc en particulier la valeur du 0. Cela a une conséquence très importante :

dans une échelle de température à deux points fixes, le rapport de deux températures n'a pas de sens physique.

Ceci est très facile à mettre en évidence. Dans l'échelle à deux points fixes de Celsius, le rapport entre la température de fusion de l'eau et la température d'ébullition de l'eau est $0/100 = 0$. Le rapport entre ces deux températures dans l'échelle à deux points fixes de Fahrenheit est $32/212 \neq 0$. Si le rapport entre deux grandeurs physiques est différent selon l'échelle utilisée, c'est qu'il est illicite de le faire.

3.2 Échelle absolue de température.

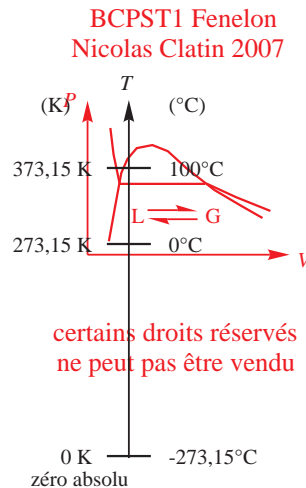
On constate que la température d'un système ne peut pas diminuer indéfiniment. En effet, puisque la température est une mesure de l'énergie cinétique moyenne d'agitation des particules, lorsque celles-ci sont au repos, la température doit être nulle. C'est le **zéro absolu** de température.

On définit la **température absolue** à partir du zéro absolu ; l'unité est le **kelvin** K. Par commodité, on choisit qu'une variation de 1 K corresponde à une variation de 1°C :

$$\Delta T = 1^\circ\text{C} = 1\text{ K} \quad (8)$$

Les échelles de température absolue et celsius sont décalées :

$$T_{(\text{en K})} = T_{(\text{en }^\circ\text{C})} + 273,15 \quad (9)$$



L'échelle absolue de température est une échelle à un seul point fixe (le zéro absolu). Dans cette échelle, le rapport de deux températures a un sens physique.

Le kelvin est précisément défini par :

$$1\text{ K} = \frac{T_t}{273,16} \quad (10)$$

où T_t est la température du point triple de l'eau, qu'on verra dans le chapitre sur les changements d'état, à laquelle les trois phases (solide, liquide et gazeuse) de l'eau sont en équilibre.