

# Chapitre 1

## Systèmes thermodynamiques. Premier principe

La thermodynamique classique est essentiellement consacrée à la description de systèmes macroscopiques et à l'étude de leur évolution en fonction des échanges d'énergie et de matière avec le milieu extérieur à ces systèmes. Elle est basée sur une approche phénoménologique et s'appuie sur des principes généralement formulés à partir de données expérimentales. Elle n'utilise pas de modèles issus de la structure intime de la matière mais applique des concepts globaux à l'étude de l'état et de l'évolution de ces systèmes.

Ainsi, par exemple, l'état d'un système homogène constitué par un milieu gazeux ou liquide peut être décrit à l'aide de grandeurs telles que la pression  $p$ , le volume  $V$  et la température  $T$ , celui d'un milieu solide à l'aide de ses dimensions caractéristiques (longueur  $l$ , section  $S$ ), sa température  $T$ , son module d'Young  $Y$ , ... , celui d'un matériau paramagnétique par l'induction  $B$ , le moment magnétique  $M$ , la température  $T$ , ...

### 1.1. Caractérisation d'un système.

#### 1.1.1. Etats d'équilibre

On définit généralement un système comme un milieu particulier, distinct du milieu extérieur (frontières) et considéré comme *isolé* s'il ne peut échanger ni matière ni énergie avec l'extérieur, *fermé* s'il ne peut échanger que de l'énergie et *ouvert* s'il peut échanger matière et énergie.

Il est généralement composé de très nombreuses particules élémentaires, ou sous-systèmes, et ne peut donc être défini au niveau macroscopique que par des grandeurs représentant des *moyennes statistiques* et dont on néglige les fluctuations, comme les grandeurs citées ci-dessus.

Il est essentiel de noter que la caractérisation d'un système à l'aide de grandeurs macroscopiques ne peut se faire que si le système ne voit pas son état (défini par ces grandeurs) évoluer au cours du temps et que la valeur de chaque paramètre du système reste la même en chaque point, tant que les

conditions extérieures ne changent pas. De tels états sont des *états d'équilibre* du système. Le processus durant lequel un système thermodynamique évolue sous l'influence de paramètres extérieurs et passe d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre est appelé un *processus de relaxation* pendant lequel le système est généralement *hors d'équilibre*; le processus peut d'ailleurs être différent selon le paramètre ou le sous-système considéré (Troisième Partie) mais ne peut généralement pas être décrit dans le cadre de la thermodynamique classique.

Cependant, si l'on considère des processus dont la vitesse est considérablement inférieure à la vitesse du processus de relaxation du système, on peut admettre qu'à n'importe quelle étape du processus, le système a le temps de se mettre à l'équilibre correspondant, si bien que l'évolution du système peut être représentée par une succession d'états d'équilibre infiniment proches les uns des autres : ces processus sont appelés des *processus réversibles* puisqu'en inversant l'évolution du processus, les paramètres repassent par les mêmes valeurs. Bien entendu, l'évolution de la quasi-totalité des systèmes réels s'effectue selon des processus irréversibles au cours desquels ces systèmes sont hors d'équilibre, l'évolution réversible restant le cas idéal.

Les états d'équilibre peuvent être d'ailleurs de différentes sortes : équilibre mécanique pour un système fluide à pression constante, équilibre thermique pour un système à température constante, équilibre chimique pour un système à composition constante, ...

### 1.1.2. Grandeurs et équations d'état

Traditionnellement et selon son étymologie, la thermodynamique s'intéresse aux milieux soumis à des échanges thermiques et mécaniques, mais l'évolution de tout système dans lequel interviennent d'autres types d'échange d'origine électrique, magnétique, chimique, etc...est également susceptible d'être étudiée par des méthodes thermodynamiques. Toutefois, l'essentiel des systèmes considérés ici sont des systèmes dits thermoélastiques (solides, liquides, gaz) qui sont très sensibles aux échanges d'énergie et qui donnent lieu à de très nombreuses applications.

Ainsi, dans des conditions d'équilibre, un système, comme on l'a indiqué au début de ce chapitre, peut généralement être décrit à l'aide d'un petit nombre de variables (ou grandeurs) usuelles. Parmi ces grandeurs, certaines dépendent de la quantité de matière du système, telles que le volume  $V$ , la masse  $M$ , l'énergie  $E$ , ... Ce sont des grandeurs globales ou *variables extensives*. D'autres n'en dépendent pas, comme la température  $T$  et la pression  $p$ . Ce sont des grandeurs locales ou *variables intensives*.

Il est également important de signaler que certains systèmes peuvent être composés de plusieurs phases (solide, liquide ou gazeuse) : ce sont des *systèmes hétérogènes* par opposition aux *systèmes homogènes* composés d'une seule phase et qui constituent la plupart des systèmes étudiés ici.

### Notion de température et de pression

Indépendamment des notions qualitatives de « chaud » et de « froid », on sait que la *température* est liée au degré d'énergie interne d'un milieu, c'est-à-dire au degré d'énergie moyen des particules élémentaires le composant. Les échelles de température usuelles (Celsius, Fahrenheit, ...) sont basées sur les propriétés physiques d'un corps, utilisé comme « thermomètre », en équilibre avec le milieu étudié, et gradué par rapport à des points de repère fixes bien déterminés (fusion, ébullition, point triple). Bien entendu, il est nécessaire de disposer d'une échelle de température absolue que l'on peut définir facilement à partir du *modèle du gaz parfait* exposé ci-après.

Au sein d'un fluide, la force par unité d'aire s'exerçant normalement sur un élément de surface provient d'un champ de forces extérieur (pesanteur, champ magnétique, ...), et aussi de la résultante des forces internes créées par le mouvement des particules élémentaires voisines : elle est définie comme la *pression* (pression hydrostatique ou pression cinétique, selon la provenance) ; elle est indépendante de l'orientation de la surface et constitue donc une grandeur scalaire. Le modèle du gaz parfait en donne également une représentation correcte.

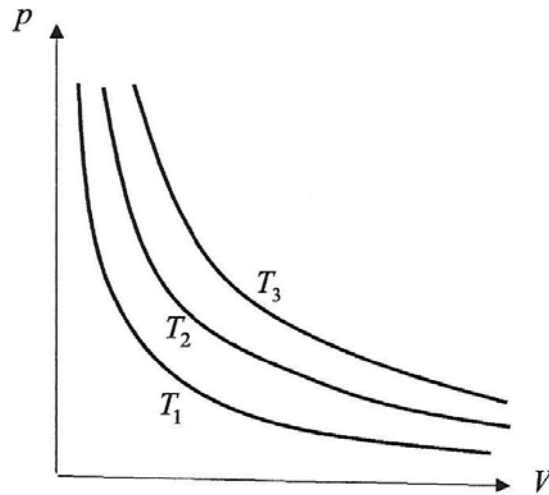
### Equation d'état

Bien entendu, les grandeurs, extensives ou intensives, permettant de caractériser l'état d'un système ne sont pas indépendantes mais sont reliées par une (ou plusieurs) relations appelées *équations d'état*. L'exemple le plus simple est constitué par les systèmes gazeux pour lesquels l'expérience a montré que la pression  $p$ , la température  $T$  et le volume  $V$  sont reliées par une relation, soit :

$$f(p, V, T) = 0 \quad (1)$$

Compte tenu de cette relation, la connaissance de deux de ces grandeurs suffit à déterminer l'état d'un système.

Pour un milieu liquide ou solide, l'équation d'état dépend très souvent du cas particulier envisagé, ainsi, celle d'une tige métallique de longueur  $l$ , soumise à une tension  $F$  et à une température  $T$  est :  $f(F, l, T) = 0$ . Pour ces milieux, parfois la relation  $\rho = Cte$  (milieu incompressible) peut tenir lieu de relation d'état. Si d'autres phénomènes interviennent, ils doivent être pris en compte dans l'équation d'état (milieux magnétiques par exemple ...).



**Fig.1.** Diagramme de Clapeyron ( $T_3 > T_2 > T_1$ )

Pour s'en tenir aux milieux thermoélastiques, la relation (1) doit être explicitée et la représentation graphique des états d'un système peut être assurée par un diagramme correspondant : ainsi, les courbes de la figure 1 représentent les isothermes ( $T = Cte$ ) d'un gaz dans un diagramme  $p, V$  (diagramme de Clapeyron) ; l'expérience montre ainsi que, pour des températures élevées et des pressions faibles, les isothermes sont approximativement représentées par des hyperboles  $pV = Cte$  et donc que l'équation  $T = T(p, V)$  peut représenter l'équation d'état du gaz considéré ; dans ce cas, celui-ci est considéré comme un gaz parfait.

### 1.1.3. Modèle du gaz parfait

#### Energie interne. Température

On considère un système gazeux de volume  $V$ , contenant  $N$  particules élémentaires indépendantes de masse  $m_e$  et assimilées à des points matériels animés d'une vitesse moyenne  $\bar{v}$ . En l'absence d'influence du milieu extérieur, le système se trouve dans un état d'équilibre statistique et peut être caractérisé par une *énergie interne*  $E$  représentant la somme des énergies cinétiques moyennes de toutes les particules, soit :

$$E = N \left( \frac{1}{2} m_e \bar{v}^2 \right) \quad (2)$$

Chaque particule possède trois degrés de liberté (de translation) et, en coordonnées cartésiennes, on peut écrire :  $E = N \frac{1}{2} m_e (\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2})$ . Si aucune direction particulière n'est privilégiée (milieu isotrope), on peut définir l'énergie cinétique moyenne dans chaque direction comme proportionnelle à une même grandeur statistique (macroscopique) appelée *température absolue*  $T$ , soit :

$$\frac{1}{2} m_e \overline{v_x^2} = \frac{1}{2} m_e \overline{v_y^2} = \frac{1}{2} m_e \overline{v_z^2} = \frac{1}{2} kT \quad (3)$$

Le facteur de proportionnalité  $k$  est la *constante de Boltzmann* égale à  $1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$  (Annexe 1).

L'énergie de translation moyenne d'une particule élémentaire est donc :  $\varepsilon_t = \frac{3}{2} kT$  et l'énergie interne du système :

$$E = \frac{3}{2} NkT \quad (4)$$

En particulier, pour une mole de gaz, on a :  $E = \frac{3}{2} N_A kT = \frac{3}{2} \mathcal{R}T$ , où  $\mathcal{R} = N_A k$  est la constante universelle des gaz, égale à  $8,31 J \cdot K^{-1} \cdot mole^{-1}$ .

La température absolue caractérise ainsi le degré d'énergie d'un gaz, considéré comme *parfait*. A  $T = 0 K$ , on a une énergie interne nulle.

### Pression. Equation d'état

En ce qui concerne la pression  $p$  s'exerçant sur une paroi, elle est par définition égale à la quantité de mouvement transférée à cette paroi lors de la réflexion des particules élémentaires du gaz par unité de temps et par unité de surface : ainsi, si  $\overline{v_x}$  représente la composante normale à la paroi de la vitesse moyenne d'une particule incidente et  $-\overline{v_x}$  celle d'une particule réfléchie (réflexion spéculaire), le transfert de quantité de mouvement correspondant est égal à  $2m_e \overline{v_x}$  ; si, d'autre part,  $n$  est la densité numérique des particules, le nombre de collisions avec la paroi par unité de surface et par unité de temps est égal à  $\frac{n \overline{v_x}}{2}$ . On a donc :

$$p = 2m_e \overline{v_x} \frac{n \overline{v_x}}{2} \sim \rho \overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \rho \overline{v^2} \quad (5)$$

Comme, d'après (2) et (4), on a  $\overline{v^2} = \frac{3kT}{m_e}$ , on déduit de (5)

$$p = nkT = \frac{N}{V}kT,$$

ou  $pV = NkT$ , (6)

soit, pour une mole :  $pV = \mathcal{R}T$ , (7)

et pour  $\nu$  moles :  $pV = \nu \mathcal{R}T$ ,

où, pour une masse de gaz  $m$ , on a :  $\nu = \frac{m}{M}$ .

Pour cette masse  $m$ , on peut donc aussi écrire :

$$pV = mRT,$$

où  $R = \frac{\mathcal{R}}{M}$  est la constante du gaz considéré.

L'expression (7) constitue l'équation d'état des gaz parfaits.

L'unité d'énergie est le Joule ( $J$ ), l'unité de température le Kelvin ( $K$ ), l'unité de pression le Pascal ( $Pa$ ).

### Mélanges de gaz parfaits

La notion de gaz parfait peut être étendue à un mélange de gaz puisque les particules sont considérées comme indépendantes. Pour un mélange (homogène) à  $i$  composants, on a ainsi :  $N = \sum_i N_i$  et  $pV = \sum_i N_i kT$ . En

appelant  $p_i$  la pression partielle du composant  $i$ , définie comme s'il occupait seul le volume  $V$ , on a :  $p_i V = N_i kT$ . On déduit de ces relations que la pression du mélange est la somme des pressions partielles :  $p = \sum_i p_i$  (loi de

Dalton). La masse molaire apparente  $M$  du mélange est définie comme la moyenne des masses molaires des constituants, soit :

$$NM = \sum_i N_i M_i, \text{ d'où : } M = \sum_i \xi_i M_i,$$

où  $\xi_i$  représente la densité numérique  $\frac{N_i}{N}$ , ou la fraction molaire  $\frac{\nu_i}{\nu}$  du composant  $i$ .

### Gaz de molécules possédant de l'énergie interne

En toute rigueur, seuls les gaz monoatomiques (ne contenant que de l'énergie de translation) peuvent être considérés comme parfaits. Toutefois, pour les gaz polyatomiques dont les molécules possèdent également de

l'énergie de rotation et de vibration, on peut définir des températures propres à chaque mode d'énergie et qui peuvent être différentes selon le temps de relaxation propre à chaque mode (Deuxième Partie). A l'équilibre, ces températures sont égales à la température de translation. En outre, attribuant à chaque molécule une énergie  $\frac{1}{2}kT$  pour chaque degré de liberté de chaque mode, on obtient une énergie totale dont la valeur est un multiple de  $\frac{1}{2}kT$ .

Ainsi, pour une molécule diatomique possédant trois degrés de liberté de translation, deux de rotation et deux de vibration, on a :

$$\varepsilon = \frac{3}{2}kT + \frac{2}{2}kT + \frac{2}{2}kT = \frac{7}{2}kT.$$

Bien entendu, ceci est approximatif et dépend, en particulier du niveau de température considéré (Deuxième Partie). Il reste que l'énergie interne d'un gaz parfait même polyatomique ne dépend que de la température.

En particulier, pour les molécules diatomiques, aux températures « ordinaires », outre l'énergie de translation, seule l'énergie de rotation est active et donc  $\varepsilon = \frac{5}{2}kT$  et  $E = \frac{5}{2}NkT$ .

## 1.2. Evolution et transformation des systèmes

Sous l'effet d'échanges avec le milieu extérieur, les systèmes évoluent et voient donc leurs grandeurs caractéristiques changer : ils peuvent ainsi passer d'un état d'équilibre à un autre état d'équilibre descriptible par une équation d'état. La transformation est dite *ouverte* si l'état final est différent de l'état initial et *fermée* (ou *cyclique*) si ces deux états sont les mêmes.

La transformation est *isotherme* si elle s'opère à température constante, *isochore* à volume constant, *isobare* à pression constante et *adiabatique* si le système n'échange pas de chaleur avec l'extérieur.

Si la transformation est rapide, c'est-à-dire de durée inférieure au temps de relaxation du système, elle ne peut être décrite à l'aide d'une équation d'état puisque le système est hors d'équilibre pendant la transformation : celle-ci est dite *irréversible* (compression ou détente rapides d'un gaz par exemple). Si, comme on l'a indiqué précédemment, elle s'opère par une suite d'états d'équilibre, elle est dite quasi-statique et si les états intermédiaires sont infiniment proches les uns des autres, la transformation est *réversible* : elle est alors descriptible à l'aide des formes différentielles de l'équation d'état.

Ainsi, pour un système thermoélastique homogène dont l'équation d'état  $f(p, V, T) = 0$  peut aussi s'écrire :  $V = V(p, T)$ ,  $p = p(V, T)$ ,  $T = T(p, V)$ , on a les formes différentielles suivantes :

$$\begin{aligned} dV &= \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \\ dp &= \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV \\ dT &= \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp \end{aligned} \quad (8)$$

Bien entendu, il existe des relations entre les dérivées partielles du système précédent (Problème 1). On obtient ainsi 6 relations du type suivant

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = -1 \quad (9)$$

Ce sont les relations de Reech.

L'intérêt de ces dérivées partielles est, en particulier, qu'elles sont reliées à des *coefficients thermoélastiques* accessibles expérimentalement. On définit ainsi les coefficients suivants :

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p : \text{coefficient de dilatation thermique isobare } (K^{-1}) \\ \chi &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T : \text{coefficient de compressibilité isotherme } (Pa^{-1}) \\ \beta &= \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V : \text{coefficient de compression isochore } (K^{-1}) \end{aligned}$$

On peut ainsi réécrire les formes différentielles (8) et les relations de Reech à l'aide de ces coefficients. On a ainsi par exemple, pour la relation (9) :

$$\frac{\alpha}{\beta\chi} = p$$

Ces relations sont particulièrement simples dans le cas d'un gaz parfait (Problème 1).