

PHYSIQUE

Thermodynamique

Résumé
de cours

LICENCE
BUT

Exercices
corrigés

Pascal Clavier



Chapitre 1

Bases de la thermodynamique

A. Etats de la matière

1. Le corps pur et les différents états physiques

Un corps pur est unique et caractérisé par une formule chimique bien définie.

Corps pur simple : exemple H_2 , Fe, O_2 ... Corps pur composé : H_2O , CO_2 ...

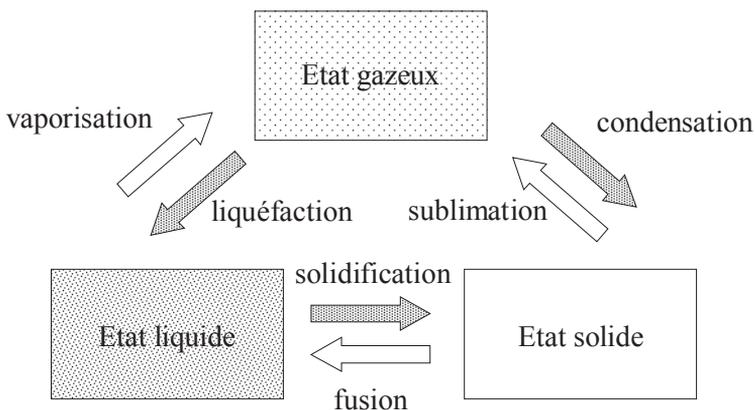
Ce corps pur peut exister sous différents états physiques :

– phase solide : l'état solide est un état compact et ordonné. Le solide a une forme propre (structure en réseau cristallin). La distance entre deux molécules voisines est de l'ordre de grandeur de la taille d'une molécule.

– phase liquide : l'état liquide connaît une agitation beaucoup plus importante. Le liquide prend la forme du récipient qui le contient. La distance entre deux molécules voisines est de l'ordre de grandeur de la taille d'une molécule.

– phase gazeuse : l'état gazeux est lui, fortement désordonné et les molécules vibrent et se déplacent intensément. La distance moyenne entre deux molécules voisines est de l'ordre d'une dizaine de fois la taille d'une molécule.

2. Passage entre les trois états de la matière



Remarque : La liquéfaction est aussi appelée « condensation liquide ».

Attention à ne pas confondre les mots *évaporation* et *ébullition*.

Evaporation : c'est une vaporisation qui ne concerne que la surface de séparation entre le liquide et l'atmosphère ; elle a lieu à toute température et dépend de la pression partielle de vapeur d'eau au-dessus de la surface de l'eau, celle-ci doit être **inférieure** à la *pression de vapeur saturante* pour **la température considérée**, pour que l'évaporation puisse se produire.

Ebullition : c'est une vaporisation rapide qui s'effectue au sein du liquide par formation de petites bulles de vapeur qui viennent ensuite crever à la surface.

3. Etat condensé - état fluide

L'état solide et l'état liquide peuvent être regroupés sous le nom de phase condensée, leur volume varie peu sous l'influence de la température ou de la pression, donc indilatable et incompressible.

L'état fluide peut regrouper l'état gazeux et l'état liquide car ils sont déformables. Ils diffèrent cependant par leur compressibilité : le gaz est compressible, le liquide est incompressible.

B. Système thermodynamique

1. Définitions

Un système thermodynamique Σ est constitué par un grand nombre de particules microscopiques, délimitées par une surface fermée, à travers laquelle peuvent s'effectuer des échanges d'énergie et de matière. Le milieu extérieur fait parti de l'univers qui n'appartient pas au système Σ .

On distingue :

- le système isolé : aucun échange d'énergie et de matière avec l'extérieur ;
- le système fermé : possibilité d'échange d'énergie mais pas de matière avec l'extérieur ;
- le système ouvert : échange d'énergie et de matière avec l'extérieur.

Convention de signe :

- tout ce qui est reçu par le système est compté positivement ;
- tout ce qui est cédé par le système est compté négativement.

2. Etat d'un système

Les propriétés macroscopiques d'un système peuvent être décrites à l'aide de grandeurs (ou variables) d'état comme le volume, la pression, la température.

On distingue :

– Les variables d'état extensives (additives). Ces variables sont proportionnelles à la quantité de matière présente dans le système, masse, volume, nombre de molécules par unité de volume, etc.).

– Les variables d'état intensives (non additives). Ces variables sont indépendantes de la quantité de matière, pression, température, masse volumique, etc.

Les variables d'état sont liées entre elles par une équation appelée "Equation d'état" du type $f(P, V, T, \dots) = 0$.

La variation d'une fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi mais uniquement de l'état initial et de l'état final.

Un système est à l'équilibre thermodynamique lorsque, toutes ses propriétés macroscopiques ne varient plus, il n'y a ni échange d'énergie et de matière avec le milieu extérieur. Dans ce cas, on a un équilibre mécanique, thermique et chimique.

3. Transformations (ou évolutions)

On parle de transformation thermodynamique lorsqu'un système passe d'un état d'équilibre initial (E.i) à un état d'équilibre final (E.f).

On distingue :

La transformation quasi statique : le système passe par une suite d'états d'équilibres de E.i à E.f de façon lente. Ces états sont infiniment voisins entre eux.

La transformation réversible : c'est une transformation quasi-statique renversible, c'est-à-dire que l'on passe de l'état initial à l'état final par une suite d'états d'équilibres et que l'on revient à l'état initial en repassant par les mêmes états d'équilibres.

La transformation irréversible : elle se traduit par une brusque rupture d'un état d'équilibre initial. Il n'est alors pas possible de définir la température T et la pression P du système à chaque instant. On ne connaît précisément que leurs valeurs dans l'état initial et final. En réalité une transformation réversible est un modèle limite du fait de l'existence :

- forces de frottements ;
- transfert de matière, diffusion ;
- réaction chimique ;
- non uniformité des variables intensives...

Les transformations réelles sont irréversibles.

Transformations particulières :

- Isobare : la pression du système est constante au cours de l'évolution.
- Isochore : le volume du système est constant au cours de l'évolution.
- Isotherme : la température du système est constante au cours de l'évolution.
- Adiabatique : il n'y a pas de transfert thermique du système avec l'extérieur. Le système est thermiquement isolé.

– Monotherme : le système est contact avec un thermostat (la température du milieu extérieure reste constante).

– Monobare : le système est contact avec un pressostat (la pression du milieu extérieure reste constante).

– Cyclique : l'état final et l'état initial coïncide.

Remarque : transformation isotherme ou adiabatique ?

– Si la durée des transferts thermiques est très petite devant la durée de la transformation, alors celle-ci peut être modélisée par une transformation isotherme.

– Si la durée des transferts thermiques est très grande devant la durée de la transformation, alors celle-ci peut être modélisée par une transformation adiabatique.

C. Le gaz parfait

1. Définition

Un gaz parfait est constitué de molécules ponctuelles sans interaction à distance entre elles. Les atomes ou molécules du gaz sont assimilés à des masses ponctuelles, leur volume est donc négligeable devant le volume qu'elles occupent.

Les gaz réels tendent vers le modèle du gaz parfait lorsque la pression tend vers zéro.

2. Approche cinétique

Le système est homogène, la densité de molécules n^* est uniforme ($n^* = \frac{N}{V}$)

avec N , le nombre de particules et V le volume du système.

La distribution des vitesses est homogène et isotrope.

a) Pression cinétique

La pression cinétique est due aux chocs des molécules sur la paroi enveloppant le système. Les atomes de masse m percute donc un élément de surface dS ce qui engendre une force normal à cet élément de surface, un calcul donne :

$$\overline{dF} = \frac{1}{3} n^* m v^{*2} \overline{dS}$$

v^* est la vitesse quadratique moyenne.

On définit ainsi la pression cinétique P : $\overline{dF} = P \overline{dS}$

$$P = \frac{1}{3} n^* m v^{*2}$$

b) Température cinétique

Une augmentation de la température entraîne un accroissement de l'agitation thermique et par conséquent de l'énergie cinétique microscopique moyenne des molécules :

$$\langle e_c \rangle = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

k_B : constante de Boltzmann = $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$.

La température T est en Kelvin (K), en degré Celsius : $\theta(^{\circ}\text{C}) = T - 273,15$.

c) Energie interne U

L'énergie interne U macroscopique est l'énergie mesurée dans le référentiel par rapport auquel le système est au repos.

$$U(T, V) = E_c + E_p$$

E_c : énergie cinétique microscopique ;

E_p : énergie d'interaction entre les particules.

Pour un gaz parfait à l'équilibre thermodynamique ($E_p = 0$), l'énergie interne correspond à l'énergie cinétique microscopique, soit :

$$U = \frac{3}{2} N k_B T$$

L'énergie interne ne dépend que de la température. C'est la première loi de Joule.

Pour un fluide quelconque : $dU(T, V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$

On définit la capacité thermique à volume constant : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

C'est une grandeur extensive d'unité : J.K^{-1} .

3. Equation d'état du gaz parfait (GP)

Pression cinétique : $P = \frac{1}{3} n \cdot m v^2 \Rightarrow P = n \cdot k_B T$ or $n \cdot = \frac{N}{V} = \frac{n N_A}{V}$

n quantité de matière et N_A le nombre d'Avogadro.

$$PV = n N_A k_B T$$

Soit $R = N_A k_B$ la constante des gaz parfaits, $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Il vient :

$$PV = nRT$$

P : pression du gaz (en Pa) ;

V : volume occupé par le gaz (en m^3) ;

T : température du gaz (en K) ;

n : quantité de matière de gaz (en mol).

On pose : $r = \frac{R}{M}$ (en $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ; M = masse molaire en kg.mol^{-1} , alors :

$$PV = mrT$$

Rappel : le produit PV s'exprime en joules.

Autres relations :

Volume molaire : $V_m = \frac{RT}{P}$ à $T = 273 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$, $V_m = 22,4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Masse volumique : $\rho = \frac{PM}{RT}$ en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Mélange de GP

Loi de Dalton : un mélange de gaz parfait est aussi un gaz parfait. La pression partielle d'un gaz parfait dans un mélange est la pression qu'il exercerait seul si il était dans le même volume et à la même température que le mélange.

La pression p d'un mélange de gaz parfait est la somme des pressions partielles p_i de chaque gaz le constituant :

$$p = \sum_{i=1}^{i=n} p_i$$

On définit $x_i = \frac{n_i}{n}$ la fraction molaire du gaz i dans le mélange, avec n_i le nombre de moles du gaz i et n le nombre total de moles de gaz ($n = \sum_i n_i$).

$$p_i = x_i p$$

4. Les gaz réels

Contrairement au gaz parfait, il n'existe pas un modèle unique et satisfaisant qui permet de caractériser les propriétés du gaz réel.

Un des modèles les plus connus est celui de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

a et b sont des constantes positives.

a traduit les interactions attractives entre molécules. Si $b = 0$, alors :

$$P = \frac{nRT}{V} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

La pression cinétique du gaz réel se décompose entre la pression cinétique du gaz parfait $\left(\frac{nRT}{V} \right)$ et la pression moléculaire $\left(-\frac{n^2 a}{V^2} \right)$.

b est le covolume, c'est le volume molaire minimal ou propre. Si $a = 0$, alors :

$$P(V - nb) = nRT$$

L'énergie interne d'un gaz de Van der Waals U_{vdw} se met sous la forme :

$$U_{vdw}(T, V) = U_{GP}(T) - \frac{n^2 a}{V}$$

5. Coefficients thermoélastiques

a) Coefficient de dilatation isobare α

On l'associe à la variation relative du volume, en fonction de la température, à pression constante.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

α s'exprime en K^{-1} .

b) Coefficient de compressibilité isotherme χ_T

On l'associe à compressibilité d'un gaz (donc de son volume) en fonction de la pression, à température constante.

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

χ_T s'exprime en Pa^{-1} .

Le volume diminue lorsque la pression augmente, le signe $-$ permet d'avoir χ_T positif.

c) Coefficient de compression isochore β

Il permet d'accéder à la variation relative de pression sous l'effet d'une variation de température à volume constant.

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

β s'exprime en K^{-1} .

D. Fonction d'état - Différentielles

1. Fonction d'état

C'est une fonction de variables d'état du système, elle traduit le relation entre ces variables.

Soit F_i et F_f les valeurs de la fonction d'état entre l'état initial et l'état final du système étudié, la variation $\Delta F = F_f - F_i$ est indépendante de la nature qui conduit de l'état initial à l'état final.

Au cours d'un cycle : $\Delta F_{\text{cycle}} = 0$.

2. Dérivées partielles - Différentielles

a) Dérivées partielles

Soit la fonction $f(x, y)$, la dérivée partielle de f par rapport à x à y constant se

note : $\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y$ elle est obtenue en considérant y comme une constante. De même,

on aura $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$ dérivée partielle de f par rapport à y à x constant.

Propriété mathématique des dérivées partielles :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_y}$$

$$\text{Si } f(P, V, T) = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1$$

En appliquant cette relation, il vient pour les coefficients thermodynamiques :

$$\alpha = P \cdot \beta \cdot \chi_T$$

b) Différentielles

Soit la fonction $f(x, y)$, on appelle la différentielle de f, la quantité :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

Si par exemple : $df = A(x, y) dx + B(x, y) dy$, alors :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = A(x, y) \text{ et } \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = B(x, y)$$

Relation de Cauchy :

$$\left(\frac{\partial A(x, y)}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial B(x, y)}{\partial y}\right)_x \text{ où}$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \right)_x = \frac{\partial}{\partial x} \left(\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \right)_y = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

Si et seulement si cette relation est vérifiée, alors df est une différentielle totale exacte et donc son évolution est indépendante du chemin suivi.

On la notera avec un d droit sinon un δ .

δ est l'opérateur d'une quantité élémentaire.

Cas de 3 variables :

$$df = A(x, y, z) dx + B(x, y, z) dy + C(x, y, z) dz$$

Alors :

$$\left(\frac{\partial A}{\partial y}\right)_{x,z} = \left(\frac{\partial B}{\partial x}\right)_{y,z} ; \left(\frac{\partial A}{\partial z}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{y,z} ; \left(\frac{\partial B}{\partial z}\right)_{x,y} = \left(\frac{\partial C}{\partial y}\right)_{x,z}$$