

La thermodynamique (du grec « thermos » : chaud et « dynamikos » : puissance, force) est la science qui étudie les transferts d'énergie. Elle est née en 1824 avec l'ouvrage de Sadi Carnot : « Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance », en réponse à l'invention de la machine à vapeur par James Watt dans les années 1780.

Chapitre 0 : Généralités en thermodynamique

I. Système thermodynamique

1. Définitions

Un système thermodynamique (Σ) est un ensemble d'éléments matériels qui, à un instant t , se trouvent à l'intérieur d'une surface fermée réelle ou fictive.

Le milieu extérieur est tout ce qui ne se trouve pas, à l'instant t , à l'intérieur de cette surface i.e tout ce qui n'appartient pas au système thermodynamique.



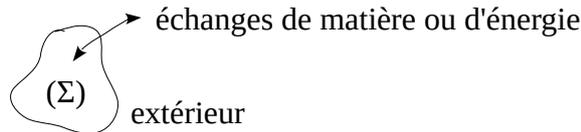
L'ensemble : {système thermodynamique + milieu extérieur} est, par définition, l'univers.

Exemples :

- un gaz dans une enceinte fermée (la surface est alors réelle)
- de l'eau liquide dans un verre (la surface est alors fictive)

2. Système ouvert, fermé et isolé

Au cours de l'évolution d'un système thermodynamique, il peut se produire, à travers la surface définissant ce système thermodynamique, des échanges de matière ou d'énergie (transfert thermique, travail mécanique) avec le milieu extérieur.

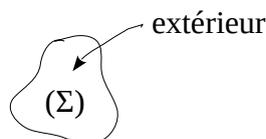


On définit alors :

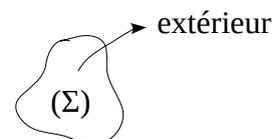
- **système ouvert** : échange de matière (et donc d'énergie) possible avec le milieu extérieur. La surface fermée définissant le système est alors appelée **surface de contrôle**.
- **système fermé** : pas d'échange de matière mais échange d'énergie possible avec le milieu extérieur.
- **système isolé** : pas d'échange de matière ni d'énergie.

3. Conventions thermodynamiques

Par convention, on choisit le signe d'un échange (de matière ou d'énergie) entre le système thermodynamique et le milieu extérieur :



Échange > 0 : de l'extérieur vers (Σ)



Échange < 0 : de (Σ) vers l'extérieur

Par exemple, si le système reçoit un travail mécanique, ce travail sera compté comme positif. Si, par contre, le système fournit un travail mécanique au milieu extérieur, ce travail sera compté comme négatif.

II. Échelle d'étude

Un système thermodynamique est composé d'un très grand nombre de particules élémentaires (atomes, molécules). Il convient donc de définir l'échelle à laquelle on se place pour étudier ce système.

1. Échelle macroscopique

L'échelle macroscopique correspond au domaine observable expérimentalement.

À cette échelle, la matière peut être considérée comme étant continue.
En thermodynamique, les systèmes sont étudiés à l'échelle macroscopique.

2. Échelle microscopique

L'échelle microscopique correspond aux particules élémentaires du système thermodynamique.

À cette échelle, la matière est discontinue puisque constituée d'atomes.
Lorsque l'on se place à cette échelle, on a un problème à N corps en interaction, où N est de l'ordre du nombre d'Avogadro ! L'étude de ce problème constitue le domaine de la physique statistique qui permet d'expliquer la thermodynamique de façon fondamentale.

3. Échelle mésoscopique

L'échelle mésoscopique est une échelle « intermédiaire » entre les échelles macroscopique et microscopique.

Un volume mésoscopique $d\tau$ autour d'un point M d'un système est :

- **>> devant un volume microscopique** (volume d'une particule élémentaire du système)
→ on peut ainsi considérer la matière comme continue (approximation des milieux continus)
- **<< devant un volume macroscopique** (volume total du système par exemple)
→ on peut ainsi définir des grandeurs macroscopiques localement ($p(M)$, $T(M)$, $\rho(M)$, ... etc) comme des moyennes statistiques sur l'ensemble des particules élémentaires du volume mésoscopique.

On justifie la légitimité de la définition de cette échelle mésoscopique sur l'exemple suivant :

$\Sigma = 1 \text{ m}^3$ d'air ambiant → échelle macroscopique

1 molécule de dioxygène ou de diazote → échelle microscopique

Volume $d\tau = 1 \text{ mm}^3$ d'air :

- contient environ 10^{16} molécules (>> échelle microscopique) \Rightarrow moyennes statistiques pour définir une grandeur macroscopique
- 10^9 fois plus petit que le volume total (<< échelle macroscopique) \Rightarrow grandeur macroscopique locale

Exemple : volume mésoscopique $d\tau$ de masse dm autour d'un point M : $\rho(M) = \frac{dm}{d\tau}$

III. Description d'un système thermodynamique

1. Variables d'état

a) Définition

Les variables d'état sont des **grandeurs macroscopiques** qui permettent de décrire l'état d'un système thermodynamique à un instant donné.

Exemples : volume V , pression p , température T , masse volumique ρ , charge électrique q , ... etc

Ce qui est remarquable en thermodynamique, c'est qu'il **suffit d'un nombre fini de variables d'état pour décrire le système** alors que celui-ci est composé d'un grand nombre de particules. Ceci est un fait expérimental : un gaz parfait peut être décrit par la pression, le volume, la quantité de matière et la température.

b) Variables extensives et intensives

On dit qu'une variable d'état est **extensive** si elle est proportionnelle à la quantité de matière du système. Elle est donc additive (si $\Sigma = \Sigma_1 + \Sigma_2$ alors la variable extensive X vérifie $X_\Sigma = X_1 + X_2$).

Exemples : volume V , masse m , quantité de matière n , ... etc

On dit qu'une variable d'état est **intensive** si elle est indépendante de la quantité de matière du système.

Exemples : pression p , température T , densité volumique de particules n^* , masse volumique ρ , ... etc

Le rapport de deux variables extensives est intensif : $\frac{\text{extensif}}{\text{extensif}} = \text{intensif}$.

Remarque : il existe des variables d'état qui ne sont ni extensives ni intensives (la surface délimitant le système thermodynamique par exemple).

c) Variables d'état massique ou molaire

Il est souvent plus pratique de comparer des variables intensives plutôt qu'extensives car les variables intensives ne dépendent pas de la taille du système. Ainsi, on préfère souvent tout ramener à des **variables massiques (i.e par unité de masse) ou molaires (i.e par unité de mol)**.

Soit un système de masse m et de quantité de matière n et X une variable extensive. On notera toujours (dans le cours mais aussi dans les énoncés de concours) :

- **x la grandeur massique** : $x = \frac{X}{m}$.

L'unité de x est : **unité de $X \cdot \text{kg}^{-1}$** .

Exemple : volume massique d'un gaz à T et P ambiantes : $v \approx 1 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ (le volume massique est égal à l'inverse de la masse volumique)

- **X_m la grandeur molaire** : $X_m = \frac{X}{n}$.

L'unité de X_m est : **unité de $X \cdot \text{mol}^{-1}$** .

Exemple : volume molaire d'un gaz à T et P ambiantes : $V_m = 24 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$

2. État d'équilibre d'un système

Un système thermodynamique est dans un **état d'équilibre** lorsque **toutes les variables d'état ne varient plus au cours du temps (= stationnaires)**.

Tous les systèmes thermodynamiques étudiés en classe préparatoire sont dans un état d'équilibre. Un des buts sera d'étudier les variations de certaines grandeurs lorsque le système passe d'un état d'équilibre à un autre.

On ne parlera pas du problème beaucoup plus général de la thermodynamique hors équilibre.

L'équilibre thermodynamique implique équilibre mécanique + équilibre thermique + équilibre chimique.

Remarque : on se limite à l'étude de la thermodynamique physique : il n'y aura pas de réaction chimique présente au sein du système (sauf T7 afin d'expliquer les moteurs thermiques à combustion interne).

3. Équation d'état

Une équation d'état est, par définition, une équation qui relie entre elles les différentes variables d'état qui caractérisent l'état d'un système à l'équilibre.

L'existence de ces équations d'état montre que certaines variables d'état, à l'équilibre, ne sont pas indépendantes.

Exemple : dans le cas du **gaz parfait**, on a : $PV = nRT$ avec $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ la constante des gaz parfaits.

4. Fonction d'état

Une fonction d'état est, par définition, toute fonction mathématique de variables d'état. La valeur de la fonction d'état ne dépend que de l'état d'équilibre du système.

Remarques :

- ceci signifie qu'une fonction d'état ne dépend pas du chemin suivi par le système pour arriver à un état d'équilibre mais seulement de cet état d'équilibre.
- une variable d'état est une fonction d'état et inversement.

5. Système homogène

Un système thermodynamique est dit homogène lorsque les variables d'état intensives ont la même valeur en tout point du système. Dans le cas contraire, le système est dit **hétérogène**.

6. Notion de phase

On appelle phase d'un système thermodynamique toute partie du système pour laquelle les variables d'état intensives sont des fonctions continues de l'espace i.e varient de manière continue d'un point à un autre de la phase.

La notion de phase intègre, par exemple, les états de la matière comme les gaz, liquides et solides.

IV. États de la matière

Pour terminer ce chapitre introductif, on donne ici un autre « classement » des états de la matière utile en thermodynamique.

1. Fluide

Un fluide est un ensemble d'entités microscopiques (atomes, molécules) occupant un certain volume V dont la géométrie s'adapte aux contraintes extérieurs (les parois par exemple).

Concrètement, cet état fluide regroupe les **gaz** (pouvant occuper tout le volume disponible) et les **liquides**.

2. Phase condensée

Une phase condensée est une phase dans laquelle le volume du corps varie peu lors d'une variation de température (indilatable) et de pression (incompressible).

Concrètement, on parlera de phase condensée pour un **liquide** ou un **solide**.

3. Corps pur

Un corps pur est un corps composé d'une seule espèce chimique.

On distingue :

- **corps pur simple monoatomique** : constitué d'atomes identiques ($\text{Cu}_{(s)}$, $\text{Fe}_{(s)}$)
- **corps pur simple polyatomique** : constitué de molécules composées d'atomes identiques ($\text{H}_{2(g)}$, $\text{Br}_{2(l)}$)
- **corps pur composé** : constitué de molécules composées de différents atomes ($\text{H}_2\text{O}_{(l)}$, $\text{NaCl}_{(s)}$)

V. Outil mathématique : fonction de plusieurs variables

On considère ici des fonctions de plusieurs variables : $f(x, y, z, \dots)$. Dans toute la suite, on considère une fonction $f(x, y)$ de deux variables mais toutes les relations seront généralisables aux fonctions d'un nombre quelconque de variables.

Exemple : un cylindre droit de rayon R et de hauteur h a pour volume $V = \pi R^2 h$ qui est une fonction des deux variables R et h : $V = f(R, h)$.

1. Dérivées partielles

Soit $f(x, y)$ une fonction de deux variables indépendantes. La dérivée partielle de f par rapport à x , à y constant, est notée $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$ (se lie « d rond f sur d rond x à y constant ») et correspond à la dérivée de f par rapport à x , la variable y étant considérée comme constante.

Mathématiquement, on a : $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{f(x + \Delta x, y) - f(x, y)}{\Delta x}$.

On a, de même, la dérivée partielle de f par rapport à y à x constant : $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$.

Exemple : $f(x, y) = 5x^2 y + y^2$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 10xy \text{ et } \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 5x^2 + 2y$$

Pour les dérivées partielles secondes, on a :

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

On montre qu'il y a égalité des dérivées partielles secondes croisées : $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}\right)$.

Exemple : $f(x, y) = 5x^2 y + y^2$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y = \left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right)_y = 10y \text{ et } \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_x = \left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right)_x = 2 \text{ et } \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}\right) = 10x$$

2. Différentielle

On appelle différentielle de la fonction $f(x, y)$ la grandeur $df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$.

Du point de vue du physicien, df représente la variation infinitésimale de la fonction f lorsque les variables x et y varient respectivement des quantités infinitésimales dx et dy .