

Les bases de la thermodynamique

Tout le catalogue sur
www.dunod.com



ÉDITEUR DE SAVOIRS

Jean-Noël Foussard
Edmond Julien
Stéphane Mathé
Hubert Debellefontaine

Les bases de la thermodynamique

Cours et exercices corrigés

3^e édition

DUNOD

Illustration de couverture © pandawild - Fotolia.com

| | |
|--|--|
| <p>Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.</p> <p>Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements</p> | <p>d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.</p> <p>Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).</p> |
|--|--|



© Dunod, 2005, 2010, 2015

5 rue Laromiguière, 75005 Paris
www.dunod.com

ISBN 978-2-10-072131-3

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|-----------|
| Avant-propos | IX |
| Introduction | XI |
| Chapitre 1. Notions fondamentales | 1 |
| 1.1 La notion de système | 1 |
| 1.1.1 Définition | 1 |
| 1.1.2 Les différents types de systèmes | 2 |
| Exercice d'application. Types de systèmes | 3 |
| 1.1.3 Description de l'état d'un système | 3 |
| Exercice d'application. La notion de pression hydrostatique | 5 |
| 1.1.4 Caractère intensif ou extensif d'une variable | 6 |
| 1.1.5 Homogénéité et hétérogénéité d'un système | 7 |
| Exercice d'application. Système homogène et hétérogène | 7 |
| 1.2 Évolution d'un système | 8 |
| 1.2.1 État de repos et état d'équilibre d'un système | 8 |
| Exercice d'application. La notion d'état d'équilibre thermodynamique | 9 |
| 1.2.2 La notion de transformation | 10 |
| 1.3 L'outil mathématique | 13 |
| 1.3.1 Différentielle et forme différentielle | 13 |
| 1.3.2 Fonction d'état et grandeur de transformation | 14 |
| 1.3.3 La notion de fonction homogène | 15 |
| Exercice d'application. Fonction homogène et grandeur intensive | 15 |
| 1.4 Les systèmes thermoélastiques physiques | 16 |
| 1.4.1 Équations d'état | 16 |
| Exercice d'application. Relations entre les coefficients différentiels | 17 |
| 1.4.2 Les coefficients thermoélastiques | 17 |
| 1.5 Le modèle du gaz parfait | 18 |
| 1.5.1 Approche expérimentale du gaz parfait | 18 |
| 1.5.2 Définition du gaz parfait | 20 |
| Exercice d'application. Gaz parfait et coefficients calorimétriques | 22 |
| 1.5.3 Mélange de gaz parfaits | 22 |
| Exercices | 24 |
| Solutions | 30 |
| Chapitre 2. Travail et chaleur | 38 |
| 2.1 L'échange de travail avec l'extérieur | 38 |
| 2.1.1 Préliminaires | 38 |
| 2.1.2 Les travaux mécaniques | 39 |
| Exercice d'application. Système thermoélastique et travail mécanique | 41 |
| 2.1.3 Les autres travaux | 42 |

Les bases de la thermodynamique

| | | |
|-------|--|------------|
| 2.2 | L'échange de chaleur avec l'extérieur | 43 |
| 2.2.1 | La notion de chaleur | 44 |
| 2.2.2 | La notion de source thermique | 45 |
| 2.2.3 | L'échange de chaleur | 45 |
| | Exercice d'application. Relations entre les coefficients calorimétriques | 46 |
| 2.2.4 | Capacités calorifiques d'un corps pur | 47 |
| 2.2.5 | Capacités calorifiques d'un mélange | 48 |
| | Exercice d'application. Capacité calorifique de l'air | 48 |
| | Exercices | 50 |
| | Solutions | 51 |
| | Chapitre 3. Le premier principe | 58 |
| 3.1 | Le premier principe et l'énergie interne | 58 |
| 3.1.1 | Énoncé du premier principe | 58 |
| 3.1.2 | Premier principe et transformation ouverte | 59 |
| 3.1.3 | Conséquence du premier principe | 59 |
| 3.1.4 | La notion d'énergie interne d'un système | 60 |
| | Exercice d'application. Calcul d'une variation d'énergie interne | 61 |
| 3.1.5 | L'énergie interne, fonction d'état | 61 |
| 3.2 | Application au gaz parfait | 62 |
| 3.2.1 | La loi de Joule | 62 |
| 3.2.2 | Conséquences pour le gaz parfait | 64 |
| | Exercice d'application. Compression irréversible d'un gaz parfait | 65 |
| 3.2.3 | Conditions de validité d'une formule | 65 |
| 3.2.4 | La transformation polytropique | 67 |
| | Exercice d'application. Détente d'un gaz parfait | 68 |
| | Exercices | 70 |
| | Solutions | 74 |
| | Chapitre 4. La fonction enthalpie | 84 |
| 4.1 | Cas des systèmes fermés | 84 |
| 4.1.1 | La fonction enthalpie | 84 |
| 4.1.2 | Les cas classiques | 85 |
| | Exercice d'application. Calcul de la variation d'enthalpie d'un système | 86 |
| 4.2 | Introduction aux systèmes ouverts | 87 |
| 4.2.1 | Cas général | 87 |
| 4.2.2 | Cas particulier d'un système ouvert stationnaire | 92 |
| | Exercice d'application. Étude d'un écoulement stationnaire simple | 93 |
| 4.2.3 | La détente de Joule et Thomson | 94 |
| | Exercices | 96 |
| | Solutions | 100 |
| | Chapitre 5. Le deuxième principe | 104 |
| 5.1 | Les insuffisances du premier principe | 104 |
| 5.1.1 | Transformation cyclique monotherme | 104 |
| 5.1.2 | La notion de qualité de l'énergie | 105 |
| 5.1.3 | Le niveau de transfert de la chaleur | 106 |

| | | |
|-------|--|------------|
| 5.2 | Le deuxième principe | 106 |
| 5.2.1 | Relation de définition de l'entropie | 106 |
| | Exercice d'application. Calcul d'une variation d'entropie | 107 |
| 5.2.2 | Bilan entropique d'un système fermé et deuxième principe | 108 |
| 5.2.3 | Bilan entropique des systèmes ouverts en régime stationnaire | 109 |
| 5.2.4 | Conséquences du deuxième principe | 109 |
| 5.2.5 | Spontanéité d'une transformation | 110 |
| | Exercice d'application. Calcul d'une production d'entropie | 111 |
| 5.3 | Entropie et système thermoélastique | 112 |
| 5.3.1 | L'équation fondamentale de Gibbs | 112 |
| 5.3.2 | Entropie et variables d'état | 112 |
| 5.3.3 | Troisième principe et signification physique de l'entropie | 114 |
| 5.4 | Les fonctions dérivées de l'entropie | 118 |
| 5.4.1 | Énergie libre et enthalpie libre | 118 |
| 5.4.2 | Énergie libre par rapport à l'ambiance | 119 |
| 5.4.3 | Enthalpie libre par rapport à l'ambiance | 120 |
| | Exercice d'application. Récupération de l'énergie cinétique du vent | 121 |
| 5.4.4 | Application à l'état d'équilibre d'un système physique | 121 |
| | Exercices | 122 |
| | Solutions | 126 |
| | Chapitre 6. Thermodynamique du corps pur | 132 |
| 6.1 | Notions de base sur le corps pur | 132 |
| 6.1.1 | Changements d'état d'un corps pur | 132 |
| 6.1.2 | Entropie absolue d'un corps pur | 134 |
| | Exercice d'application. Calcul de l'entropie absolue d'un corps pur | 136 |
| 6.1.3 | Enthalpie libre molaire d'un corps pur | 137 |
| 6.1.4 | Le phénomène de vaporisation | 140 |
| 6.1.5 | Le phénomène de l'ébullition | 142 |
| 6.1.6 | Condensation dans un milieu hétérogène en température | 143 |
| 6.2 | Aspect thermodynamique | 143 |
| 6.2.1 | Caractérisation de l'état d'équilibre | 143 |
| 6.2.2 | La notion de variance | 144 |
| 6.2.3 | La relation fondamentale de Clapeyron | 145 |
| 6.2.4 | Représentation graphique | 149 |
| | Exercice d'application. Un peu de magie | 151 |
| | Exercice d'application. Le phénomène de cavitation | 152 |
| 6.2.5 | Les retards aux transitions de phases | 153 |
| | Exercice d'application. Solidification de l'eau liquide en surfusion | 154 |
| 6.2.6 | Transformations allotropiques du corps pur | 155 |
| | Exercices | 156 |
| | Solutions | 161 |
| | Chapitre 7. Les fluides réels | 173 |
| 7.1 | Les isothermes d'Andrews | 173 |
| 7.1.1 | Évolution isotherme d'un fluide réel | 173 |

Les bases de la thermodynamique

| | | |
|-------|--|------------|
| 7.1.2 | La règle des moments | 175 |
| | Exercice d'application. Calcul du titre vapeur d'un mélange diphasique | 175 |
| 7.2 | Équations d'état des fluides réels | 176 |
| 7.2.1 | L'équation de Van der Waals | 176 |
| 7.2.2 | L'équation de Redlich-Kwong | 179 |
| | Exercice d'application. Comportement volumétrique d'une vapeur saturée | 180 |
| 7.2.3 | L'équation de Peng-Robinson | 181 |
| | Exercice d'application. Détermination du comportement volumétrique d'un mélange de fluides réels | 183 |
| 7.3 | Calcul des fonctions thermodynamiques des fluides réels | 184 |
| 7.3.1 | La notion de grandeur résiduelle | 185 |
| 7.3.2 | Expression des grandeurs résiduelles | 187 |
| 7.3.3 | Équations d'état et grandeurs résiduelles | 188 |
| 7.4 | Les diagrammes thermodynamiques | 189 |
| 7.4.1 | Grandeurs relatives à un fluide homogène | 190 |
| 7.4.2 | Le diagramme entropique | 192 |
| 7.4.3 | Le diagramme enthalpique | 198 |
| | Exercices | 202 |
| | Solutions | 205 |
| | Chapitre 8. Les machines thermiques | 216 |
| 8.1 | Notions préliminaires | 216 |
| 8.1.1 | Définitions | 216 |
| 8.1.2 | Les différents types de machines dithermes | 217 |
| 8.2 | Les machines dithermes motrices | 222 |
| 8.2.1 | Généralités | 222 |
| | Exercice d'application. Calcul d'un rendement thermique | 223 |
| 8.2.2 | La machine de référence de Carnot | 224 |
| | Exercice d'application. Machine motrice de Carnot à fluide liquéfiable | 225 |
| 8.2.3 | Cycles de base des installations réelles | 226 |
| | Exercice d'application. Le cycle idéal de Rankine. | 227 |
| | Exercice d'application. Le cycle idéal de Hirn avec simple surchauffe | 229 |
| 8.2.4 | La notion de rendement isentropique | 230 |
| | Exercice d'application. Rendement isentropique d'une turbine | 231 |
| 8.2.5 | Installations à soutirage | 233 |
| 8.3 | Les machines dithermes réceptrices | 235 |
| 8.3.1 | Généralités | 235 |
| 8.3.2 | Les machines réceptrices à fluide liquéfiable | 236 |
| 8.3.3 | Les machines bi-étagées | 239 |
| 8.3.4 | Les machines à cycle inversable | 239 |
| | Exercices | 241 |
| | Solutions | 248 |
| | Bibliographie | 256 |
| | Index | 257 |

AVANT-PROPOS

L'enseignement de la thermodynamique macroscopique rencontre des difficultés inhérentes à la nature même du sujet. C'est en effet l'une des rares disciplines scientifiques qui s'appuie sur un nombre très restreint de principes dont découlent, en toute logique, les différentes lois de la thermodynamique. De ce fait, la démarche thermodynamique est très difficile à faire admettre à un étudiant généralement trop enclin à la réduire à la simple utilisation de formules dont il a, bien souvent, oublié les conditions d'application.

La thermodynamique est partout ! Elle est présente dans la vie courante et dans toutes les branches de l'industrie (chauffage et climatisation des locaux, élaboration de matériaux pour l'électronique, distillation des hydrocarbures, etc.). Cet ouvrage a pour objectif d'exposer les bases fondamentales de thermodynamique que doit maîtriser tout futur ingénieur pour les mettre en œuvre lors de la conception ou de l'amélioration d'un procédé.

L'expérience que nous avons de cet enseignement nous a appris que très souvent l'étudiant reste perdu et surtout passif face à un exposé traditionnel mais nécessaire de cette discipline. Nous avons essayé d'éviter, dans la mesure du possible, cet écueil en adoptant un exposé simple et pratique des différentes notions et des conséquences qui en découlent. Des exemples, en cours de chapitre, illustrent les concepts abordés afin de montrer que la thermodynamique n'a pas qu'un côté théorique. Les notions les plus importantes sont mises en évidence. Des exercices d'application directe des notions étudiées sont proposés en fin de chaque chapitre avec l'arrière-pensée d'apporter au lecteur des compléments d'information et d'attirer son attention sur des points particulièrement importants.

Pour cette troisième édition les chapitres consacrés aux fluides réels et aux machines thermiques ont été réécrits et très largement développés. En parallèle, un ouvrage intitulé *Thermodynamique. Applications aux systèmes physicochimiques* est en cours de publication dans la même collection ; nous y avons traité les thèmes suivants : description des systèmes physicochimiques, potentiel chimique et fugacité, les solutions réelles, grandeurs de réaction, équilibres chimiques. Dans un souci de cohérence, le chapitre « grandeurs de réaction », initialement présent dans les deux premières éditions de l'ouvrage « Thermodynamique : bases et applications », a été réécrit, développé et transféré vers ce nouvel ouvrage.

Remerciements

Cet ouvrage s'inspire directement de l'enseignement de thermodynamique donné aux élèves de 1^{re} année de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse ainsi qu'aux élèves, en 2^e année de ce même institut, suivant la pré-orientation « Ingénierie Chimique et Biochimique et Environnement ». Cet enseignement est le fruit du travail incessant de toute une équipe, encadrée par les auteurs de l'ouvrage, au sein de laquelle les discussions et les remarques enrichissantes ont toujours été fort nombreuses.

Nous tenons également à adresser nos plus vifs remerciements à toute l'équipe des Éditions Dunod pour leur aide et plus particulièrement à Laetitia Hérim pour son suivi attentif et les précieux conseils qu'elle nous a prodigués tout le long de la rédaction et de la mise en forme de cet ouvrage.

INTRODUCTION

Le terme « thermodynamique » vient de deux mots grecs : **thermos** (le feu) et **dynamicos** (la puissance). Cette discipline apparaît donc comme la science qui traite des relations entre les phénomènes thermiques et les phénomènes mécaniques. Si cette conception correspond bien aux travaux primordiaux réalisés aux XVIII^e et XIX^e siècles (machines à vapeur de Newcomen, Watt, Papin et Carnot, moteurs thermiques de Otto, Diesel...), de nos jours ce rôle initial est largement dépassé. Cette science s'applique dans tous les domaines en raison de la portée universelle de ses trois principes. En effet, un énoncé dans un domaine scientifique quelconque qui contredirait les principes de la thermodynamique serait immédiatement mis en défaut. La thermodynamique apparaît donc comme « **la science des transformations de l'énergie, de la matière et des états d'équilibre** ».

Il existe deux approches de la thermodynamique :

- Une approche globale qui repose sur trois principes admis une fois pour toutes et dont on déduit par un raisonnement purement logique les différentes lois de la thermodynamique. Cet aspect, de type phénoménologique, a l'avantage de faire intervenir un très petit nombre de variables. Il est bien adapté à la compréhension des phénomènes mis en jeu dans la plupart des branches industrielles. C'est dans ces conditions que l'on parle de **thermodynamique macroscopique axiomatique**, objet de cet ouvrage.
- Une approche microscopique qui prend en compte chaque particule élémentaire réelle contenue dans le système étudié. Ce point de vue, met en œuvre de nombreuses variables et engendre des calculs mathématiques relativement complexes. Il est principalement réservé à la compréhension du comportement de la matière à l'échelle atomique et à la description de l'état solide. Dans ce deuxième cas on parle de **thermodynamique microscopique** ou de **thermodynamique statistique**. Ce deuxième point de vue n'est nullement incompatible avec le précédent car, par le biais d'hypothèses convenables et d'un traitement statistique des variables, on peut accéder aux grandeurs macroscopiques (pression, température...) utilisées pour décrire les systèmes en thermodynamique macroscopique. Nous ne ferons appel à ce point de vue que dans certains cas particuliers, uniquement dans le but de mieux cerner la réalité des faits abordés.

NOTIONS FONDAMENTALES

1

Comme tout spécialiste, le thermodynamicien utilise des termes auxquels il donne un sens très précis. Il est important de bien assimiler le sens de chacun d'entre eux afin d'appréhender au mieux les lois de la thermodynamique. Nous utiliserons souvent les mots suivants : système, milieu extérieur, état d'équilibre, transformation, réversible, irréversible, etc. L'objectif de ce chapitre est de bien définir ces notions fondamentales.

1.1 LA NOTION DE SYSTÈME

La thermodynamique étudie les échanges de matière et d'énergie qui ont lieu entre un milieu matériel appelé *système* et son environnement appelé *extérieur*. Il n'est pas possible de résoudre un problème de thermodynamique tant que l'on n'a pas défini avec précision ces deux entités.

1.1.1 Définition

La thermodynamique classique s'intéresse à des systèmes macroscopiques dont la définition est donnée ci-dessous.

Définition

Un *système macroscopique* est la portion d'espace, limitée par une surface réelle ou fictive, contenant la matière étudiée. Il est constitué d'un grand nombre de particules (atomes ou molécules).

Remarque

L'expression « grand nombre de particules » a son importance car dans ces conditions il est possible de caractériser le système par les valeurs moyennes, au sens statistique du terme, des variables qui servent à le décrire. Ce sont ces valeurs moyennes qui sont accessibles lors des mesures.

On appelle *extérieur* tout ce qui n'appartient pas au système (figure 1.1). L'ensemble « *système plus extérieur* » constitue l'*univers*, terme qu'il ne faut toutefois pas confondre avec celui utilisé par les astronomes car l'univers thermodynamique a bien souvent des dimensions très limitées (la portion de l'univers astronomique en interaction avec le système).

Il faut toujours définir avec précision la nature et la frontière du système. Par exemple, pour un gaz enfermé dans un cylindre muni d'un piston coulissant, il est

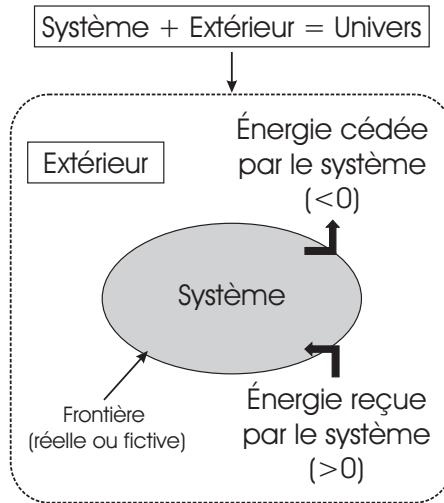


Figure 1.1- La notion de système.

judicieux d'adopter comme système la seule masse gazeuse. Dès lors l'extérieur sera constitué par tout le reste (organes liés au piston et piston lui-même, parois du cylindre, atmosphère environnante, etc.). Bien que faisant partie de l'extérieur, les parois du cylindre et le piston constituent la frontière visible de notre système. La frontière d'un système n'est pas toujours aussi nette ; elle peut parfois être fictive sans que cela ne porte à conséquence, l'essentiel étant de bien définir le système.

1.1.2 Les différents types de systèmes

Lors des échanges entre un système et l'extérieur, on distingue les transferts de matière et les transferts d'énergie. Par convention, celle dite du banquier, tout ce que le système reçoit de l'extérieur est compté positivement, tandis que tout ce qu'il cède à l'extérieur est compté négativement. Ces considérations permettent de définir les deux types de systèmes rencontrés en thermodynamique macroscopique (tableau 1.1).

Tableau 1.1- Différents types de systèmes thermodynamiques.

| Nature du système | Fermé | Ouvert |
|--------------------|-------|--------|
| Échange de matière | Non | Oui |
| Échange d'énergie | Oui | Oui |

Un système fermé qui n'échange pas d'énergie est appelé système isolé. De par sa définition même, l'univers thermodynamique est isolé.

Exercice d'application : Types de systèmes

Pour chacun des systèmes définis ci-après, préciser s'il s'agit d'un système fermé ou ouvert.

1. La matière solide d'une bougie allumée.
2. Un moteur à explosion en fonctionnement.
3. Un réveil matin en train de sonner.
4. L'eau liquide qui bout dans une casserole.
5. L'air contenu dans une chambre à air étanche.

Solution

Il faut bien faire attention à la définition du système qui est donnée.

1. Ouvert, car de la matière solide est consommée et part à l'extérieur.
2. Ouvert, car de l'air et du carburant entrent et les gaz brûlés sortent.
3. Fermé, car il n'y a pas d'échange de matière avec l'extérieur.
4. Ouvert, car de l'eau passe à l'état vapeur et quitte le système.
5. Fermé, car la chambre à air est étanche.

L'étude des systèmes ouverts est délicate et ne sera abordée dans cet ouvrage que dans le cas particulier des écoulements stationnaires (cf. § 4.2). Une classification des systèmes fermés est résumée dans le tableau 1.2.

Tableau 1.2- Classification des systèmes fermés.

| Nature du système | Caractéristique |
|-------------------|--|
| Physique | Sa composition reste constante |
| Chimique | Sa composition varie suite à des réactions chimiques |
| Physicochimique | Sa composition varie suite à des équilibres entre phases |
| Thermoélastique | N'échange avec l'extérieur que des travaux mécaniques |

Nous n'étudierons pas les systèmes pour lesquels les effets de surface ou gravitationnels sont importants, c'est-à-dire les systèmes émulsionnés et les systèmes de type stellaire.

1.1.3 Description de l'état d'un système

Décrire l'état d'un système, c'est préciser la valeur d'un nombre minimum de grandeurs physiques aisément mesurables, les *variables d'état indépendantes*. Ces variables indépendantes permettent de reconstituer expérimentalement et sans ambiguïté l'état macroscopique du système avec un ensemble de propriétés parfaitement définies. Les variables les plus utilisées sont les variables de Gibbs, c'est-à-dire :

Chapitre 1 • Notions fondamentales

- les paramètres physiques comme la température T du système, sa pression P , son volume V , etc. ;
- les paramètres de composition : la quantité de matière ou la masse de chacun des constituants du système.

Le nombre de variables indépendantes nécessaires pour décrire un système dépend de sa nature et du problème étudié. Le choix de ces variables est libre. Lorsque ce choix a été effectué, les valeurs des autres variables sont calculées à partir de relations particulières, appelées équations d'état.

a) La température

L'approche que nous pouvons avoir de la notion de température s'appuie sur nos sensations physiologiques. Au toucher, un corps nous paraît froid, tiède ou chaud. Cependant, cette grandeur physique reste délicate à quantifier car nous ne pouvons pas lui donner une valeur numérique sur le seul critère de notre sensation. Même si sa valeur est directement liée au niveau moyen d'énergie d'agitation des molécules constituant le système, la température est une grandeur essentiellement repérable. Sa détermination repose sur la notion d'équilibre thermique entre l'instrument de mesure et le milieu investi.

Pour repérer une température, il faut disposer d'une grandeur physique facilement mesurable dont la valeur varie avec la température comme, par exemple, le volume d'un liquide (thermomètre à alcool ou à mercure) ou la force électromotrice d'un thermocouple. En outre, il est nécessaire de bâtir une échelle de mesure à l'aide de points fixes et aisément reproductibles. L'échelle en degrés Celsius ($^{\circ}\text{C}$) utilisée dans la vie courante s'appuie sur la fusion de l'eau solide (point 0°C) et sur l'ébullition de l'eau liquide (point 100°C) sous une pression de 1 atmosphère. Une fois ces deux points repérés, on divise tout simplement en 100 parties égales l'intervalle qui les sépare. Le problème réside dans le fait qu'en dehors des deux points fixes, l'échelle de température d'un thermomètre à alcool diffère de celle d'un thermomètre à mercure car ces deux liquides ne se dilatent pas de la même façon. Il est donc nécessaire d'adopter en thermodynamique une échelle de température qui soit indépendante des propriétés physiques des *grandeurs thermiques* utilisées pour la mesure. Nous verrons plus loin que la température devient mesurable à condition d'adopter une échelle de température absolue exprimée en kelvin (symbole K). Cette unité de température est d'ailleurs, en thermodynamique, la seule qu'il convient d'utiliser.

b) La pression

Il est bien connu que la valeur de la pression atmosphérique diminue quand l'altitude augmente et que, dans un lac ou un océan, la pression exercée par l'eau s'accroît

avec la profondeur à laquelle on se trouve. La pression P qu'exerce un fluide (gaz ou liquide) en un point donné d'une surface est définie comme étant le rapport de la force élémentaire $d\vec{F}$ appliquée dans la direction normale à cette surface sur l'élément de surface dA entourant ce point (figure 1.2).

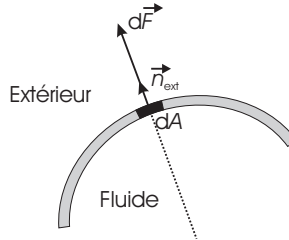


Figure 1.2 - La notion de pression.

Mathématiquement, la pression est définie par :

$$d\vec{F} = P dA \vec{n}_{\text{ext}} \quad (1.1)$$

Dans le système international, l'unité de pression est le pascal (Pa). Un pascal correspond à une force de $1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$. Une autre unité couramment utilisée est le bar qui vaut exactement 10^5 Pa. L'atmosphère, unité de pression de moins en moins employée, vaut 101 325 Pa. La pression exercée par un gaz est due aux collisions élastiques des molécules de ce gaz sur les parois du récipient qui le contient. Pour un liquide, cette pression a pour origine la force de pesanteur.

Exercice d'application : La notion de pression hydrostatique

On considère une colonne de liquide de section A (m^2) et de hauteur h (m). La masse volumique du liquide est ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Si g désigne l'accélération de la pesanteur, montrer que la pression P à la base de cette colonne de liquide est :

$$P = \rho gh$$

À 25°C , la masse volumique du mercure est de $13\,590 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. En prenant pour valeur de l'accélération de la pesanteur $9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$, calculer la hauteur, en mm, de la colonne de mercure d'un tube de Torricelli correspondant à une pression de 1 atmosphère (figure 1.3).

Solution

Soit m la masse de la colonne de liquide et F le module de la force de gravité correspondante. La section de la colonne étant constante, l'intégration de la relation de définition de la pression (1.1) donne :

$$P = \frac{F}{A} = \frac{mg}{A} = \frac{(\rho hA)g}{A} = \rho gh$$

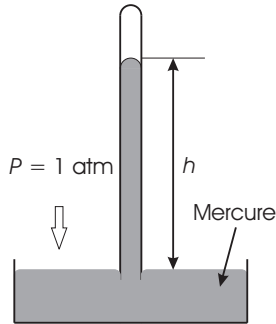


Figure 1.3 - Le tube de Torricelli.

La hauteur h de la colonne de mercure d'un tube de Torricelli est donc :

$$h = P/(\rho g) = 1,013\,25 \times 10^5 / (13\,590 \times 9,81) = 0,760\,0 \text{ m (760,0 mm de Hg)}$$

On retrouve donc la correspondance bien connue entre l'atmosphère et la hauteur d'une colonne de mercure.

1.1.4 Caractère intensif ou extensif d'une variable

La thermodynamique macroscopique que nous abordons dans cet ouvrage ne concerne que les systèmes qui n'ont pas de mémoire. Nous n'étudierons donc pas les systèmes dont l'état actuel dépend d'un état antérieur (phénomène d'aimantation rémanente, trempe ou recuit d'un acier, etc.). L'état d'un système est défini par les valeurs actuelles des variables qui le décrivent, indépendamment de toutes valeurs antérieures. Si un système se trouve à une température de 353 K, peu importe de savoir s'il y est parvenu en se réchauffant ou en se refroidissant.

Comme d'autres disciplines scientifiques, la thermodynamique distingue deux types de variables, les variables *intensives* et les variables *extensives*. Les variables intensives, la pression P ou la température T par exemple, prennent des valeurs qui ne dépendent pas de la quantité de matière formant le système. Elles expriment une propriété locale de ce dernier. Dans la mesure du possible, il est préférable d'adopter ce type de variable pour décrire un système. Les variables extensives prennent des valeurs proportionnelles à la quantité de matière contenue dans le système. Le volume V , la masse m , la charge électrique q , l'énergie cinétique ou la quantité de matière d'un système sont des variables extensives.

1.1.5 Homogénéité et hétérogénéité d'un système

Les systèmes thermodynamiques se divisent tous en deux groupes : les systèmes *homogènes* et les systèmes *hétérogènes*. Cette classification s'appuie sur la notion de *phase* dont voici la définition :

Définition

Une *phase* est une région de l'espace dans laquelle toutes les grandeurs intensives sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace.

Cette définition implique donc qu'une grandeur intensive peut ne pas avoir la même valeur en tout point d'une phase. Par exemple le processus de cristallisation d'un mélange liquide cuivre/nickel à 50 % en masse de nickel se fait autour de *germes* dont la teneur en nickel est de 80 % massique. La phase cristallisée est alors constituée de *grains* dont la teneur en nickel varie continûment du centre à la limite du grain. Un cas particulier très fréquent est celui où les valeurs de toutes les variables intensives sont indépendantes des coordonnées de l'espace. On parle alors de *phase physiquement uniforme*. Dans ce cas, les propriétés physiques (pression, température, composition chimique, etc.) sont les mêmes en tout point de la phase.

Un système est dit *homogène* quand la matière dont il est constitué se présente sous la forme d'une *phase* unique. Si la phase en question est physiquement uniforme on parle de *système physiquement homogène*. Un tel système peut être formé d'un seul constituant (corps pur dans un état donné) ou de plusieurs constituants (solution aqueuse de sucre non saturée, mélange de gaz, etc.). Un système *hétérogène* est un système constitué de plusieurs phases. Une phase d'un système hétérogène peut très bien se présenter sous forme dispersée. Par exemple la « vinaigrette » est une émulsion de vinaigre dans l'huile. Le vinaigre constitue la phase dispersée tandis que l'huile est la phase continue.

Remarque

La notion d'hétérogénéité d'un système est une notion subjective car elle est liée à la précision des appareils d'observation et au but recherché. C'est ainsi que la « mayonnaise » apparaît homogène à l'œil nu et hétérogène au microscope. Définir un système, c'est avant tout se fixer des hypothèses de travail en tenant compte des réalités expérimentales.

Exercice d'application : Système homogène et hétérogène

Pour chacun des systèmes définis ci-après, préciser s'il s'agit d'un système homogène ou non.

1. Un bloc d'eau solide.
2. Une solution d'eau sucrée non saturée.

3. Le butane, à température ambiante, contenu dans une bouteille commerciale de ce gaz.

Solution

L'eau solide est un système homogène à un seul constituant. La solution sucrée est un système homogène à deux constituants. Dans chacun des cas on est en présence d'une seule phase.

Le butane contenu dans la bouteille est présent sous deux états, liquide et vapeur, à la même température T et à la même pression P . Cependant, la masse volumique, entre autres variables d'état, n'est pas la même pour le liquide et la vapeur. On est donc en présence de deux phases et le système est hétérogène.

1.2 ÉVOLUTION D'UN SYSTÈME

La thermodynamique macroscopique s'intéresse aux échanges d'énergie entre un système et l'extérieur lors de son évolution entre différents états d'équilibre. Les énergies mises en jeu sont étroitement liées aux conditions d'évolution imposées au système.

1.2.1 État de repos et état d'équilibre d'un système

Dans un système en état de repos, il n'y a pas d'échange d'énergie ni avec le milieu extérieur ni entre les différentes parties du système. Un état de repos n'est pas forcément un état d'équilibre. Pour qu'il en soit ainsi, il faut que deux conditions soient satisfaites :

- condition [a] : il n'y a aucun échange d'énergie entre le système et l'extérieur ni entre les différentes parties du système ;
- condition [b] : le système est stable vis-à-vis des perturbations extérieures. C'est-à-dire que si le système évolue de l'état ❶ vers l'état ❷ sous l'influence d'une perturbation extérieure, il doit revenir dans l'état ❶ dès que cette perturbation cesse.

Le tableau 1.3 rassemble les différents cas que l'on peut observer selon que les conditions [a] et/ou [b] sont respectées ou non.

Tableau 1.3 - Différents états d'équilibre d'un système.

| Condition satisfaite | Équilibre vrai | Faux équilibre | Régime stationnaire |
|----------------------|----------------|----------------|---------------------|
| [a] | Oui | Oui | Non |
| [b] | Oui | Non | Non |

Pour un système thermoélastique, cas particulier très courant, et dans la mesure où l'on peut négliger l'influence d'un champ extérieur comme le champ de pesanteur, l'état d'équilibre thermodynamique implique que les trois conditions suivantes soient satisfaites simultanément :

- l'équilibre thermique pour lequel la température T est la même en tout point du système ;
- l'équilibre mécanique pour lequel la pression P du système ne varie pas dans le temps ;
- l'équilibre chimique qui implique qu'il n'y ait pas de variation de composition du système dans le temps.

Remarque

Dans la majorité des cas, l'absence d'évolution d'un système en état d'équilibre correspond à l'absence d'un gradient de température et de pression entre le système et l'extérieur. On parle alors de système en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur.

Exercice d'application : La notion d'état d'équilibre thermodynamique

Indiquer dans chacun des cas suivants si l'état du système est un état d'équilibre au sens thermodynamique du terme.

1. Une bille placée au fond d'une coupelle.
2. Un mélange de dihydrogène et de dioxygène à température ambiante.
3. Un moteur électrique en fonctionnement.

Solution

Pour la bille nous avons un état d'équilibre vrai car si l'on remonte légèrement la bille sur la paroi de la coupelle (perturbation extérieure), celle-ci reviendra se positionner, après quelques oscillations, au fond de la coupelle dès qu'elle sera libérée (fin de la perturbation extérieure).

Avec le mélange gazeux de dihydrogène et de dioxygène, nous avons un faux état d'équilibre (état métastable). La non évolution spontanée d'un système en état de « faux équilibre » est liée à certaines contraintes. Dans l'exemple proposé c'est l'énergie d'activation élevée qui est à l'origine de la non évolution du système ; il suffit d'approcher une allumette enflammée du mélange pour que la réaction se produise.

Dès que le moteur est alimenté en énergie électrique, ce dernier fournit un travail mécanique à l'extérieur. Le moteur s'échauffe également et de ce fait échange de la chaleur avec l'extérieur. Après un bref régime transitoire, tous les paramètres du système cesseront d'évoluer dans le temps, mais les échanges d'énergie avec l'extérieur se poursuivront ; c'est cet état du système qui est désigné sous le terme de « régime stationnaire ». Cet état n'est pas un état d'équilibre vrai. Dès que l'on interrompt l'alimentation électrique du moteur, tous les paramètres de ce système évoluent vers leurs valeurs initiales à condition que l'extérieur n'ait pas été modifié entre-temps.

1.2.2 La notion de transformation

Définition

On appelle *transformation* toute évolution du système d'un état initial vers un état final et ce sous l'influence d'une perturbation, c'est-à-dire une modification du milieu extérieur.

Lors d'une transformation, le système passe par un nombre plus ou moins important d'états intermédiaires. Si l'état final est identique à l'état initial, on parle de transformation cyclique. Dans le cas contraire, on a une transformation ouverte ou plus simplement une transformation. Cette transformation peut être réalisée de plusieurs façons (figure 1.4).

a) La transformation irréversible

Elle est induite par une modification brusque du milieu extérieur. Le système évolue alors plus ou moins rapidement vers l'état final en passant par des états intermédiaires mal définis pour lesquels il est difficile de préciser les valeurs des variables qui caractérisent le système. Seul l'état initial et l'état final sont des états d'équilibre bien définis et représentables sur un diagramme. Si, une fois l'état d'équilibre final atteint, l'extérieur est ramené à son état antérieur, le système revient à son état initial sans passer toutefois par les mêmes états intermédiaires qu'à l'aller.

b) La transformation quasi statique

Elle correspond à une modification progressive du milieu extérieur en laissant au système le temps de se mettre en équilibre à chaque étape. Le système passe donc par des états d'équilibre intermédiaires d'autant plus nombreux que ces étapes sont elles-mêmes nombreuses. Lors du retour, on repasse par ces mêmes états d'équilibre intermédiaires mais en sens inverse, à condition bien sûr de modifier le milieu extérieur en conséquence. Par contre, il est difficile de bien définir l'état du système entre chaque étape.

c) La transformation réversible

Elle est constituée par une succession d'états d'équilibre infiniment voisins. C'est le cas limite de la transformation quasi statique, ce qui implique :

- que la transformation soit extrêmement progressive ;
- que l'on connaisse à chaque instant les valeurs des paramètres du système ;
- qu'il soit possible de revenir en arrière à tout instant.