

mini INTERROS

de Prépas & Deug

MPSI-PCSI-PTSI

MP-MP*-PC-PC*-PT-PT*

SUP-SPÉ

Thermodynamique

Roland Bouffanais

Collection dirigée par

Éric MAURETTE

Nassim MOKRANE

Sommaire

	<i>pages</i>
1. Introduction à la thermodynamique	4
2. Théorie cinétique	14
3. Statique des fluides	28
4. Le premier principe	42
5. Le second principe	62
6. Les machines thermiques	80
7. Les potentiels thermodynamiques	94
8. Le corps pur diphasé	106
9. Diffusion de particules	120
10. Diffusion thermique	134
11. Rayonnement thermique	146
12. Les gaz réels	158
13. Le magnétisme dans la matière	172

1. Introduction à la thermodynamique

Systèmes thermodynamiques et milieu extérieur

- Un *système matériel* est étudié dans le cadre de la thermodynamique lorsque la *température* est un paramètre essentiel.
- Le système est défini par la donnée d'une surface matérielle ou immatérielle, le séparant du reste de l'univers : le *milieu extérieur*.
- Un système est dit *ouvert* lorsqu'il peut échanger avec le milieu extérieur de l'énergie et de la matière.

Exemple Une pièce d'une maison dont les portes ou les vitres sont ouvertes.

- Il est dit *fermé*, lorsque les échanges de matière sont impossibles. Alors seuls les échanges énergétiques peuvent avoir lieu.

Exemple Une pièce d'une maison dont les portes *et* les vitres sont fermées.

- Un système est *isolé* lorsqu'il n'échange avec le milieu extérieur ni matière, ni énergie.

Exemple Une pièce d'une maison dont les portes *et* les vitres sont fermées, et possédant des murs calorifugés.

L'équilibre thermodynamique

Dans le cadre de la thermodynamique physique, l'équilibre chimique est toujours réalisé. Il y a équilibre thermodynamique lorsque *l'équilibre mécanique et l'équilibre thermique* sont simultanément atteints.

Les paramètres d'état

Pour étudier *macroscopiquement* l'équilibre thermodynamique d'un système, il est nécessaire de connaître un *petit* nombre de paramètres macroscopiques : ce sont *les paramètres d'état*.

Exemple Pour un fluide, on peut choisir comme paramètres d'état la température T , la pression P et le volume molaire V_m .

Équation d'état

À l'équilibre, les paramètres d'état ne sont pas des grandeurs *indépendantes*. La relation existant entre ces paramètres est appelée *équation d'état*.

Exemple Pour une mole d'un gaz parfait, on a $PV_m = RT$, où R est la constante des gaz parfaits.

Grandeurs extensives et intensives

- Les grandeurs *extensives* sont liées aux dimensions du système, et proportionnelles à la quantité de matière de ce dernier. Donc, lors de la réunion de deux systèmes, elles sont *additives*.

Exemple Le volume V , la masse m , etc.

- Les grandeurs *intensives* sont définies en chaque point du système, et sont indépendantes de la quantité de matière de ce dernier.

Exemple La masse volumique ρ , le volume molaire V_m , la pression P , la température T , etc.

Les transformations

Une transformation est un processus physico-chimique faisant évoluer un système d'un *état d'équilibre* (1) vers un autre *état d'équilibre* (2).

Transformations quasi-statiques

Durant une transformation quasi-statique, l'équilibre thermodynamique du système est réalisé. Donc, à chaque instant, le système est en *équilibre mécanique et en équilibre thermique*; i.e. :

$$P = P_{\text{ext}} \quad \text{et} \quad T = T_{\text{ext}}$$

où P et T sont respectivement la pression et la température du système et P_{ext} et T_{ext} respectivement la pression et la température du milieu extérieur au niveau de l'interface avec le système. Pour ce faire, le système évolue de façon lente et continue.

Exemple Une compression très lente d'un piston.

Transformations réversibles

Ce sont des transformations quasi-statiques telles qu'à chaque instant, il est possible de revenir à l'état d'équilibre antérieur. Ce type de transformation est un modèle idéal, ne représentant pas la réalité.

Transformations irréversibles

Pour ce type de transformation, il est impossible pour le système de revenir à l'état d'équilibre précédent. Ces transformations peuvent être *brutales* (donc non quasi-statiques), ou bien *lentes* avec *dissipation d'énergie* (donc non réversibles).

Exemple Une compression rapide d'un piston dans une pompe à vélo.

Remarque Dans la plupart des cas, les transformations étudiées sont à la fois quasi-statiques et réversibles. Dans le cas général, une transformation réversible est quasi-statique par définition, mais la proposition inverse est fausse.

Exercices

Exercice 1. *Vrai ou faux : l'équilibre*

1. Un système en équilibre thermique est en équilibre thermodynamique.
2. Pression et température d'un système ne sont définies que lorsque le système est en équilibre thermodynamique.
3. L'équilibre thermique d'un système est plus rapide à s'établir que l'équilibre mécanique.
4. Pression et volume d'un fluide peuvent varier de façon indépendante.
5. L'équation d'état d'un gaz parfait $PV_m - RT = 0$, n'est satisfaite qu'à l'équilibre thermodynamique.

Exercice 2. *Vrai ou faux : les transformations*

1. Une transformation réversible est telle qu'à chaque instant l'équilibre thermodynamique est réalisé.
2. Une transformation isotherme n'est pas une transformation quasi-statique.
3. Une transformation quasi-statique peut être irréversible.
4. Une transformation dans laquelle des frottements interviennent peut être quasi-statique.
5. Le mélange de deux gaz est un processus quasi-statique et réversible.

Exercice 3. *Grandeurs intensives et extensives*

Les grandeurs suivantes, relatives à un système thermodynamique, sont-elles intensives ou extensives ?

- La pression P , la température T , le volume V , le volume molaire V_m , la fraction molaire $x_i = n_i/n_{\text{tot}}$ d'un constituant (i) du système.
- La masse m , la masse volumique ρ , la quantité de mouvement \vec{p} du système, le moment cinétique (par rapport au point O) $\vec{\sigma}_O$.
- La force pressante exercée par le système sur une paroi.
- Si le système est un fil, la longueur L du fil.

1. *Faux.* L'équilibre thermodynamique est réalisé lorsque l'équilibre thermique *et* mécanique le sont. Dans le cadre de la thermodynamique chimique, l'équilibre chimique doit également être réalisé.
2. *Vrai.* La définition de la pression et de la température n'a de sens que pour un système en équilibre thermodynamique.
3. *Faux.* Aucun résultat général n'existe sur ce point. Certains systèmes évoluent plus rapidement mécaniquement que thermiquement.
4. *Faux.* L'équation d'état du fluide relie les différents paramètres d'état, dont la pression et la température.
5. *Vrai.* Les paramètres d'état pression P et température T ne sont définis qu'à l'équilibre.

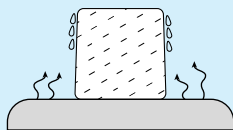
1. *Vrai.* Une transformation réversible est quasi-statique, donc à chaque instant l'équilibre thermodynamique est réalisé.
2. *Faux.* Une transformation isotherme est réversible, donc quasi-statique.
3. *Vrai.* Si une transformation quasi-statique a lieu, avec dissipation d'énergie par exemple, elle sera irréversible.
4. *Vrai.* Les frottements n'empêchent pas l'équilibre thermodynamique d'être réalisé à chaque instant.
5. *Faux.* Il peut être quasi-statique (suivant le mode opératoire), mais ne peut en aucun cas être réversible. Le phénomène de *diffusion* est irréversible par essence.

- Les grandeurs suivantes sont *intensives* de part leur définition, et sont définies en chaque point du système : la pression P , la température T , le volume molaire V_m , la fraction molaire x_i , la masse volumique ρ .
 - Les grandeurs suivantes sont *extensives* car elles sont proportionnelles à la quantité de matière du système et/ou dépendent des dimensions du système : le volume V , la masse m , la quantité de mouvement $\vec{p} = m\vec{v}$, le moment cinétique (par rapport au point O) $\vec{\sigma}_O = \vec{OM} \wedge m\vec{v}$.
- La force pressante exercée par le système sur une paroi et, si le système est un fil, la longueur L du fil, sont également des grandeurs extensives.

Exercices

Exercice 4. Systèmes ouverts ou fermés

On considère un bloc de glace en fusion, déposé sur une plaque chauffante. On suppose que l'eau n'est présente que sous forme liquide et solide (on néglige la formation de vapeur d'eau).



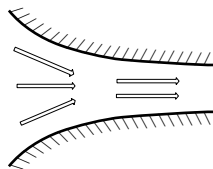
Montrer que suivant le choix de la surface (immatérielle) délimitant le système du milieu extérieur, le système ainsi formé peut être soit ouvert, soit fermé.

Exercice 5. Écoulement d'un fluide dans une tuyère

On désire étudier l'écoulement d'un fluide dans une tuyère indéformable, et de section variable (*figure ci-contre*).

Dans cette expérience, le problème est de définir un système *fermé*.

Proposer un choix de surface (immatérielle) pour délimiter un système fermé.



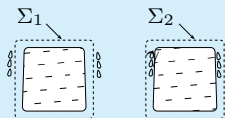
Exercice 6. Systèmes isolés

1. Quel est le seul système rigoureusement isolé?
2. Quelles hypothèses permettent de supposer qu'un système est *pseudo-isolé*?

On définit les surfaces suivantes :

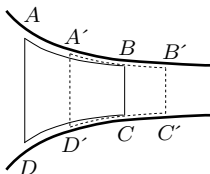
- la surface Σ_1 contient toute l'eau sous forme de glace,
- et la surface Σ_2 , contenant la glace *et* toute l'eau issue de la fusion de la glace.

Le système (S_1) délimité par la surface Σ_1 est *ouvert*, car la glace est en fusion, donc de l'eau liquide s'échappe de Σ_1 . En revanche, le système (S_2) défini par Σ_2 est *fermé* car la quantité de matière du système ne varie pas au cours du temps.



Dans l'étude d'un écoulement, la seule façon de définir un système *fermé* à partir du fluide est de choisir une surface qui le *suit* au cours de son mouvement.

On considère la surface Σ_t qui, à l'instant t , contient la mole de fluide en $(ABCD)$ (figure ci-dessus). À l'instant $t' = t + \Delta t$, la mole de fluide est contenue dans la surface $\Sigma_{t'}$ qui est en $(A'B'C'D')$.



Donc l'ensemble des surfaces Σ_t définissent un système fermé d'une mole de fluide. La forme des surfaces Σ_t évolue au cours du temps, pour s'adapter aux contraintes physiques subies par la mole de fluide (section variable, variation de pression, échauffement...).

1. En toute rigueur, le seul système isolé est *l'univers*.
2. Si on suppose que les parois du système étudié sont *imperméables* aux particules le constituant, alors les transferts de matière vers le milieu extérieur sont impossibles. Si on suppose de plus que ces parois sont fixes et adiabatiques (i.e. les transferts de chaleur vers l'extérieur sont impossibles), les échanges d'énergie mécanique et thermique sont alors impossibles. On peut donc supposer qu'un système vérifiant les hypothèses décrites ci-dessus est *pseudo-isolé*.

Exercices

Exercice 7. *Quelques transformations usuelles*

Caractériser chacune des transformations suivantes :

- isotherme, isochore, isobare ;
- monobare, monotherme.

Pour ce faire, on précisera la nature quasi-statique, réversible ou irréversible, et également l'évolution du paramètre d'état en relation avec chacune des transformations.

Exercice 8. *Quasi-statique ou réversible ?*

1. Donner un exemple de transformation quasi-statique et irréversible.
2. Les processus suivants sont-ils réversibles ?
 - Le mélange de deux gaz.
 - La diffusion d'une vapeur (un parfum par exemple) dans l'air.
 - La compression d'un gaz (une pompe à vélo par exemple).

Exercice 9. *Équation d'état d'un fluide*

On s'intéresse à un fluide (gaz ou liquide) quelconque.

1. Donner une forme générale de l'équation d'état de ce fluide quelconque.
2. En déduire la variation dT de la température du fluide en fonction des variations dV_m et dP du volume molaire et de la pression du fluide.

Les transformations « iso- » sont *réversibles*, donc *quasi-statiques*.

Les transformations « mono- » sont *non quasi-statiques*, mais pas nécessairement irréversibles.

Transformation	isotherme	isochore	isobare
Caractéristique du système	$T = C^{\text{te}}$ à tout instant	$V_m = C^{\text{te}}$ à tout instant	$P = C^{\text{te}}$ à tout instant
Transformation	monotherme		monobare
Caractéristique du système	$T = C^{\text{te}}$ à l'instant initial et final		$P = C^{\text{te}}$ à l'instant initial et final
Caractéristique du milieu extérieur	$T_{\text{ext}} = C^{\text{te}}$ à tout instant		$P_{\text{ext}} = C^{\text{te}}$ à tout instant

- La compression lente d'un gaz enfermé dans un piston est une transformation quasi-statique. Si des frottements (sources d'irréversibilité) interviennent au niveau du contact piston-paroi, la transformation sera également irréversible.
- Le mélange de deux gaz est une transformation *irréversible* même s'il n'y a pas de réaction chimique entre les deux gaz.
 - La diffusion d'une vapeur dans l'air est également un processus *irréversible*, car il est impossible de revenir à l'état d'équilibre antérieur sans l'intervention d'un opérateur extérieur.
 - La compression d'un gaz peut être réversible ou irréversible suivant le mode opératoire.

- Il existe plusieurs choix possibles de paramètres d'état pour décrire un fluide. Le choix usuel est composé des paramètres d'état suivants : (P, V_m, T) , et l'équation d'état générale du fluide s'écrit alors :

$$f(P, V_m, T) = 0.$$

- En posant $f'_X = \frac{\partial f}{\partial X}$, il vient : $df = f'_P dP + f'_{V_m} dV_m + f'_T dT = 0$.

Donc si $f'_T \neq 0$, la variation dT de la température du fluide s'écrit :

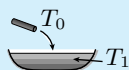
$$dT = -\frac{1}{f'_T} (f'_P dP + f'_{V_m} dV_m)$$

Cette relation met en évidence le lien entre les variations de température et les variations de la pression et du volume molaire du fluide.

Exercices

Exercice 10. Refroidissement d'un barreau

Un barreau métallique à la température $T_0 = 298$ K (25° C) est jeté dans un lac dont la température est $T_1 = 280$ K (7° C) (figure ci-contre).

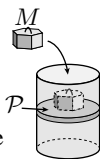


1. Quelle hypothèse raisonnable est-il possible de faire sur l'évolution de la température du lac ?
2. La transformation subie par le barreau est-elle quasi-statique ? Justifier.

Exercice 11. Compression d'un gaz dans un piston

Un piston (\mathcal{P}), de masse négligeable, ferme un cylindre contenant un gaz en équilibre thermodynamique.

On place alors sur le piston une masse M (figure ci-contre).



1. Caractériser la transformation subie par le gaz.
2. Décrire un processus quasi-statique faisant passer du même état initial au même état final.

Exercice 12. Étude mésoscopique d'un système

1. Définir ce que l'on appelle l'échelle mésoscopique.
2. Préciser l'intérêt de faire une étude mésoscopique d'un système thermodynamique.

1. Lorsque le barreau métallique entre en contact avec le lac, il y a un *transfert thermique* du barreau (source « chaude ») vers le lac (source « froide »). Donc la température de l'eau du lac, au voisinage du barreau, va augmenter. Mais si on tient compte de la grande quantité d'eau contenue dans le lac, cette variation de température va être infime. Il est alors raisonnable de supposer que l'évolution du lac est *isotherme*.
2. L'évolution de la température du barreau est brutale, car elle passe de 298 K à 280 K en un instant. Il s'agit donc d'un processus *non quasi-statique*, car le barreau n'est pas en équilibre thermique à l'instant où il pénètre dans le lac.

1. Le système est en équilibre thermodynamique jusqu'à ce que l'on pose la masse M sur le piston (\mathcal{P}). À l'instant qui suit le dépôt de la masse M sur le piston (\mathcal{P}), le système n'est plus en équilibre thermodynamique. Donc cette compression n'est pas quasi-statique.
2. Pour comprimer le gaz du même état initial vers le même état final, et de façon quasi-statique, il faut déposer successivement sur le piston, N poids de masse M/N , avec N le plus « grand possible ». Le modèle théorique pour la transformation quasi-statique *limite*, consiste à prendre $N \rightarrow \infty$.

1. L'échelle mésoscopique est une *échelle intermédiaire* entre l'échelle macroscopique et l'échelle microscopique. À cette échelle, les éléments de volume d'un système sont petits macroscopiquement, mais contiennent un grand nombre de particules microscopiquement.
2. L'étude mésoscopique d'un système thermodynamique donne accès aux valeurs d'une grandeur intensive en chaque point du système, et ce en moyennant cette grandeur sur des volumes à cette échelle, qui entourent le point où l'on désire connaître la grandeur.