

## I - Introduction

Prof. Cécile Hébert

13 février 2025

## Plan du cours

- I - Introduction
- II - Premier principe
- III - Second principe
- IV - Fonctions thermodynamiques et équilibres
- V - Gaz parfait et gaz de van der Waals ; théorie cinétique des gaz
- VI - Changement d'états
- VII - Machines thermiques
- VIII - Thermochimie
- IX - Transport
- X - Physique statistique

## Table des matières

0. Organisation
1. Généralités, un peu d'histoire
2. Variables caractéristiques des systèmes étudiés
3. Grandeurs intensives et extensives
4. Equation d'état, différentielle partielle et totale
5. Système thermodynamique
6. Transformations
7. Diagramme de Clapeyron ou diagramme ( $p,V$ )

## 0. Organisation

Deux livres sont recommandés :



- Le Livre et Moocs de JP Ansermet & S. Brechet. Attention ! J'utilise les notations de la 3ème édition !!
- Le Perez. Très complet, approche un peu différente des 1er et 2. principe. J'utilise les notions d'entropie créée / échangées du Perez, absente de Ansermet - Brechet.

## **La philosophie de ce cours**

Elle est "double". Nous commencerons par une partie très formelle qui peut vous paraître déconnectée de la réalité, proche du livre d'Ansermet-Brechet. Il est important d'aborder ces concepts abstraits tôt pour commencer à s'y habituer. Une partie, qui arrive plus tard, est très conceptuelle, sans calculs et fait appel à l'intuition. Pour les physicien.n.e.s, il est important de maîtriser les deux approches !

## **Les exercices**

Très important ! Apprendre à aborder l'énoncé et à essayer de trouver des pistes sans indications. Mélange d'exercices plus formels (approche mathématique, abstraite) et d'exercices décrivant des situations réelles. Apprendre à appliquer les concepts à des problèmes du quotidien.

## **Forum Ed discussion**

Quizzes en classe.

Questions sur le cours et les exercices

Q&A

## **Slides du cours**

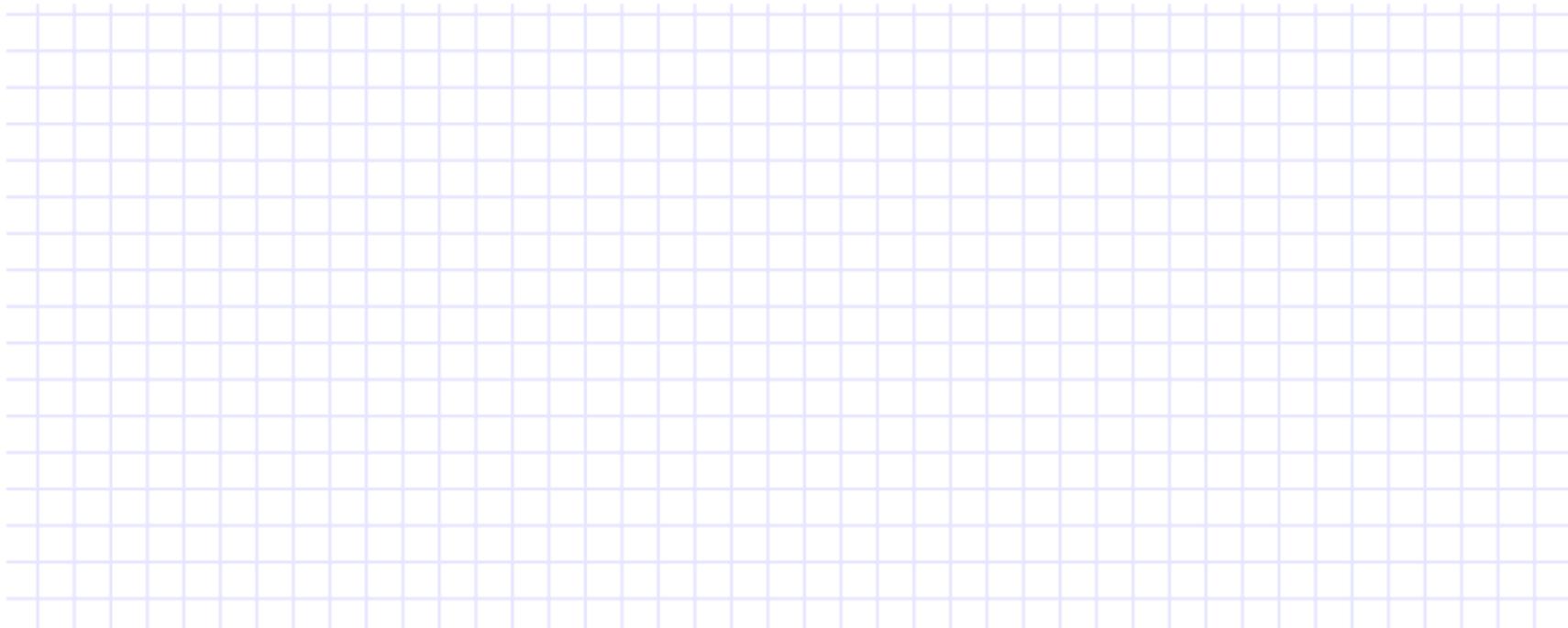
PDF vierge avant le cours

pdf annoté après. Beaucoup d'annotations, les slides seules ayant annotations ne suffisent pas.

## **Enregistrements du cours**

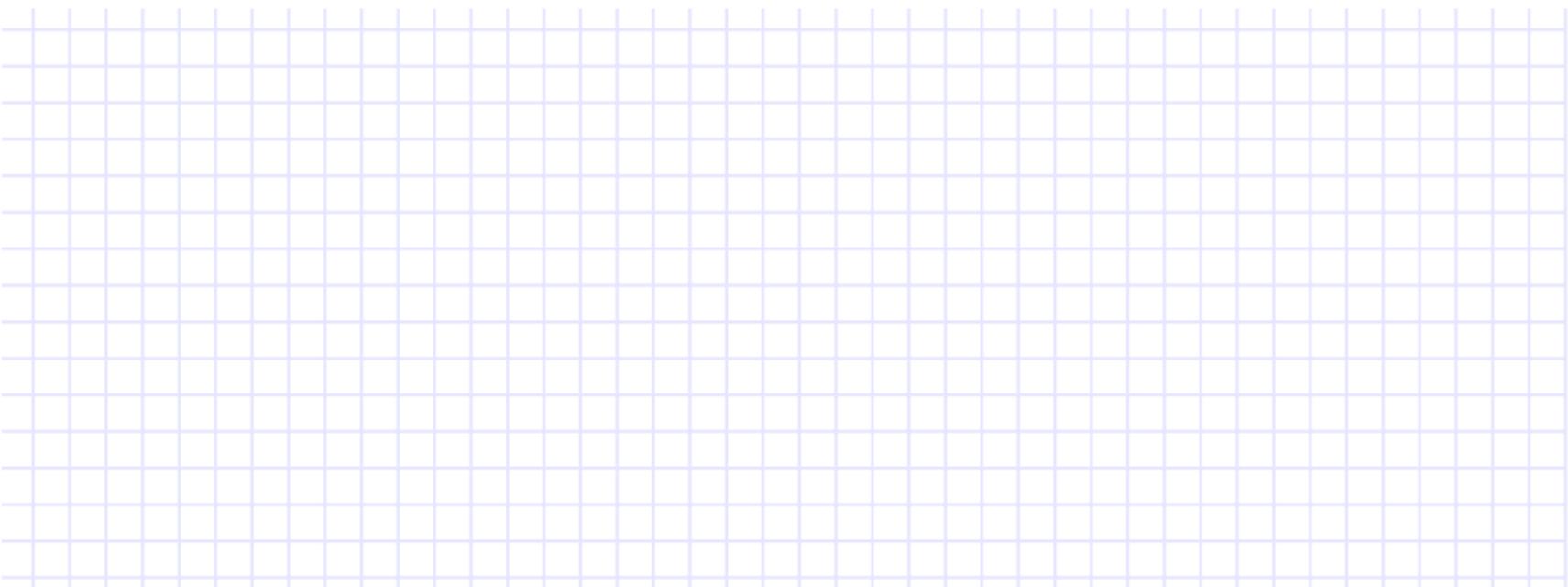
Faits avec le système automatique. Pas terrible pour les manips, qui sont un partie importante. C'est un backup en cas d'impossibilité de venir au cours, et pour les révisions.

"Mind map" de la thermo ?



## 1. Généralités, un peu d'histoire

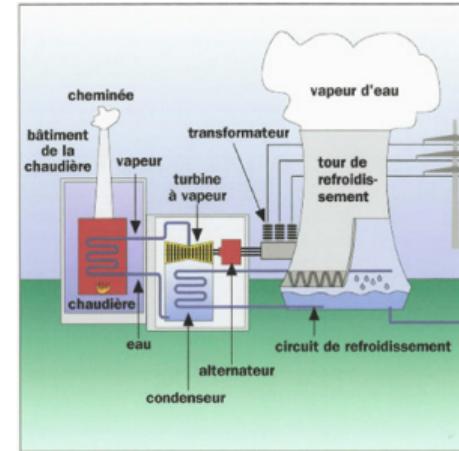
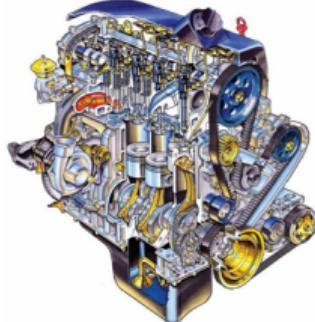
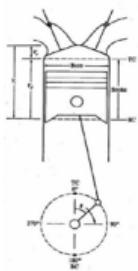
**Exemples d'objet ou phénomènes du quotidien pour lesquels la thermo est importante**



## Buts pratiques de la thermodynamique :

### Décrire

- De manière macroscopique des objets /systèmes extrêmement complexes
- Quel est le contenu en diverses formes de matière et d'énergie d'un dispositif physico-chimique ?
- Quel est le statut du dispositif par rapport à l'énergie thermique ?



## Comprendre (approche "physique")

- Comment les diverses formes d'énergie et de matière présentes dans un dispositif physico-chimique peuvent-elles se convertir les unes dans les autres ?
- Quel est le rôle particulier de l'énergie thermique ?
- Qu'est-ce qui fait que certaines transformations se produisent spontanément, mais qu'on ne voit jamais l'inverse se produire ?



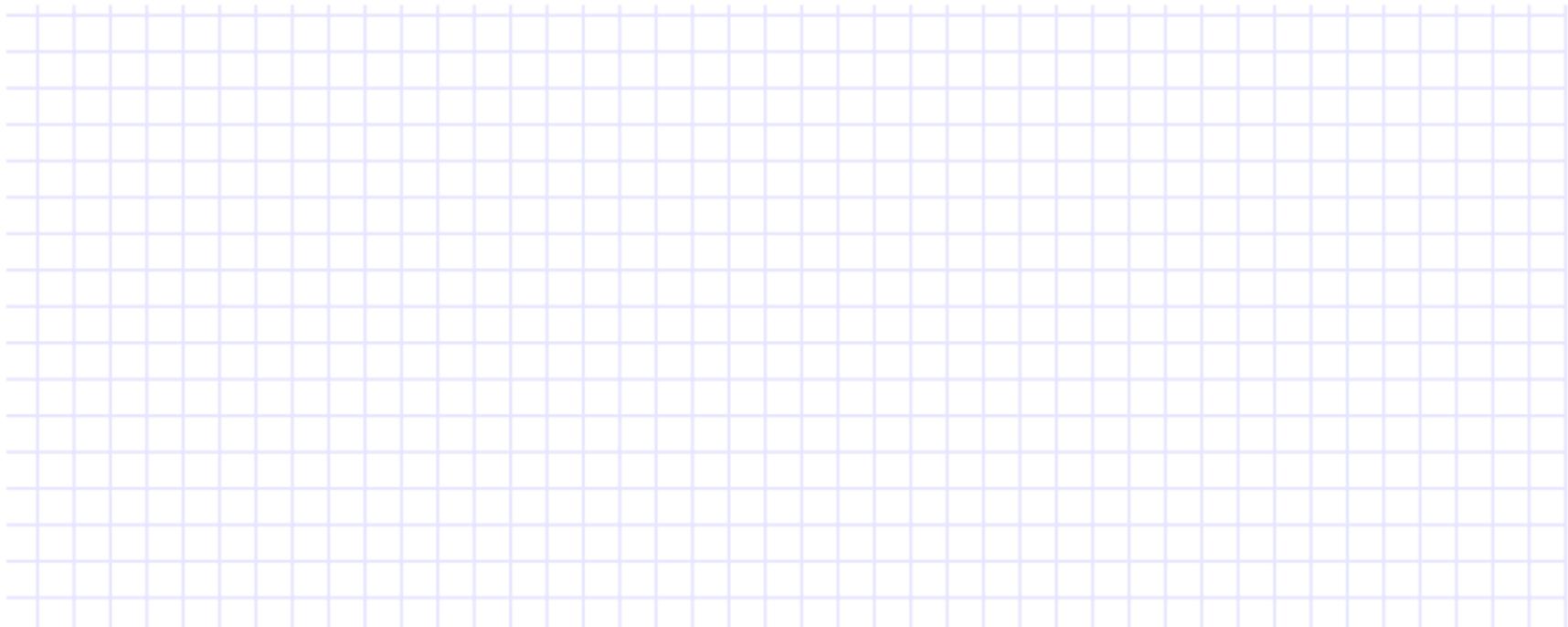
## Prévoir

- Un dispositif physico-chimique donné est-il capable d'évoluer spontanément ?
- Si oui, que va-t-il se produire au cours de son évolution ?

## Agir (approche "ingénieur")

- Comment faire pour orienter l'évolution spontanée d'un dispositif ?
- Comment optimiser un dispositif pour en tirer l'effet utile maximum ?
- Quelle est le maximum qu'on puisse obtenir d'un tel dispositif ?

## Approche "globale" contre approche statistique



Comportement global de beaucoup de molécules/atomes.





Arnold Sommerfeld (1868–1951)

" La thermodynamique est un sujet curieux. La première fois qu'on l'aborde, on ne le comprend pas du tout. La deuxième fois, on pense qu'on le comprend, sauf l'un ou l'autre point. La troisième fois, on sait qu'on ne le comprend pas, mais à ce stade on y est tellement habitué qu'on ne s'en préoccupe plus. "

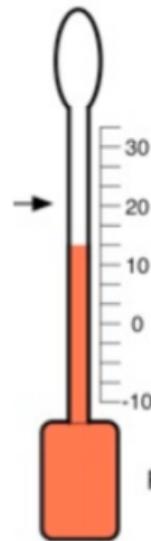
Très tôt, les physiciens se sont penchés sur le problème de mesure de la température, beaucoup plus difficile à faire de manière universelle que les longueurs ou les masses par exemple.

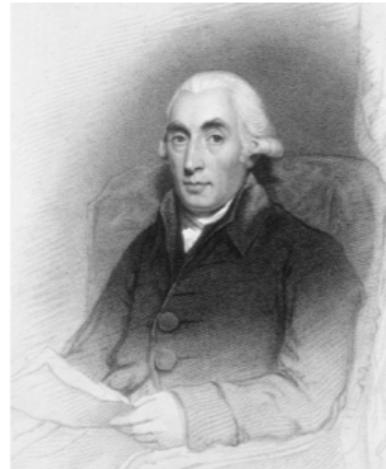


Thermomètre à dilatation de gaz  
Galilée 1592

Thermomètre  
à dilatation  
de liquide.  
Alcool: Jean Rey  
1631

Mercure:  
Farenheit ca 1720





Calorimètre à glace

Joseph Black 1728-1799:

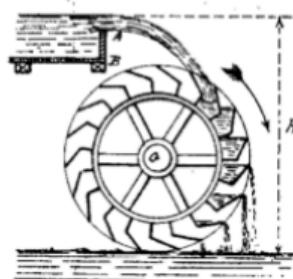
Distinction entre chaleur  
et température

Notion de chaleur latente

Développe la calorimétrie

Fin 18°, la chaleur est un fluide (le calorique). Théorie qui tient la route sauf pour les changements de phase, et la "création" de calorique à partir de travail.

1824, Carnot, énonce le 2d principe à partir de la théorie du calorique pour expliquer les observations sur le fonctionnement des machines à vapeur



La puissance motrice est due, dans une machine à vapeur, non à une consommation réelle de calorique, mais à son transport d'un corps chaud à un corps froid. [...] D'après ce principe, il ne suffit pas, pour donner naissance à la puissance motrice, de produire de la chaleur ; il faut encore se procurer du froid



1799:  
expérience de H. Davy  
Le début de la fin du  
calorique



EXPERIMENT II

I procured two parallelopipeds of ice, of the temperature of  $29^{\circ}$ , six inches long, two wide, and two-thirds of an inch thick: they were fastened by wires to two bars of iron. By a peculiar mechanism, their surfaces were placed in contact, and kept in a continued and violent friction for some minutes. They were almost entirely converted into water, which water was collected, and its temperature ascertained to be  $35^{\circ}$ , after remaining in an atmosphere of a lower temperature for some minutes. The fusion took place only at the plane of contact of the two pieces of ice, and no bodies were in friction but ice. From this experiment it is evident that ice by friction is converted into water, and according to the supposition its capacity is diminished; but it is a well-known fact, that the capacity of water for heat is much greater than that of ice; and ice must have an absolute quantity of heat added to it, before it can be converted into water. Friction consequently does not diminish the capacities of bodies for heat.



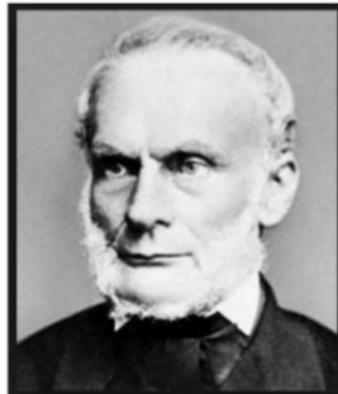
Thomson: le travail  
mécanique peut être  
converti en chaleur  
(Forage des canons)

1847 Helmolz énonce le premier principe (23 ans après de 2d...) "l'énergie ne peut que être transférée d'une forme à une autre"

Clausius reformule le 2d principe avec la notion d'énergie du 1<sup>er</sup>:

*Impossibilité de construire une machine qui convertisse intégralement la chaleur en travail*

1865: Introduit la notion d'entropie



Fin 19ème, théorie  
microscopique de la chaleur  
Définition microscopique de  
l'entropie



## 2. Variables caractéristiques des systèmes étudiés

- a. Volume :  $V$  [ $m^3$ ]
- b. Quantité :  $n$  [moles]. 1 mole =  $6.022 \cdot 10^{23}$
- c. Pression :  $p$  [Pa]
- d. Température (absolue) :  $T$  [K]



La pression sert à mesurer la force exercée par un fluide sur une surface perpendiculairement à cette surface (liquide dans un récipient, par exemple).

Cette force est proportionnelle à l'aire considérée, la pression est la force par unité de surface.

$$P = \frac{F_{\perp}}{S}$$

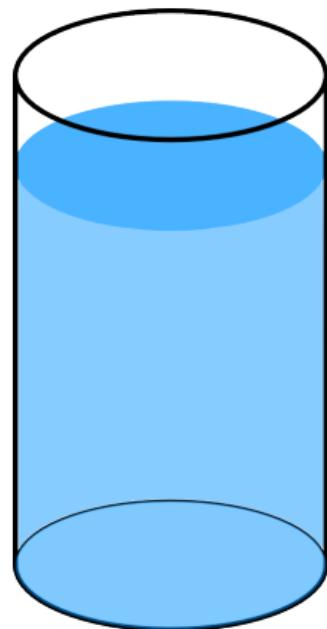
D'une manière générale, la pression peut dépendre de l'endroit où on se trouve dans le fluide, il est mieux de la définir pour une portion de surface infinitésimale.

$$P = \frac{dF_{\perp}}{dS}$$

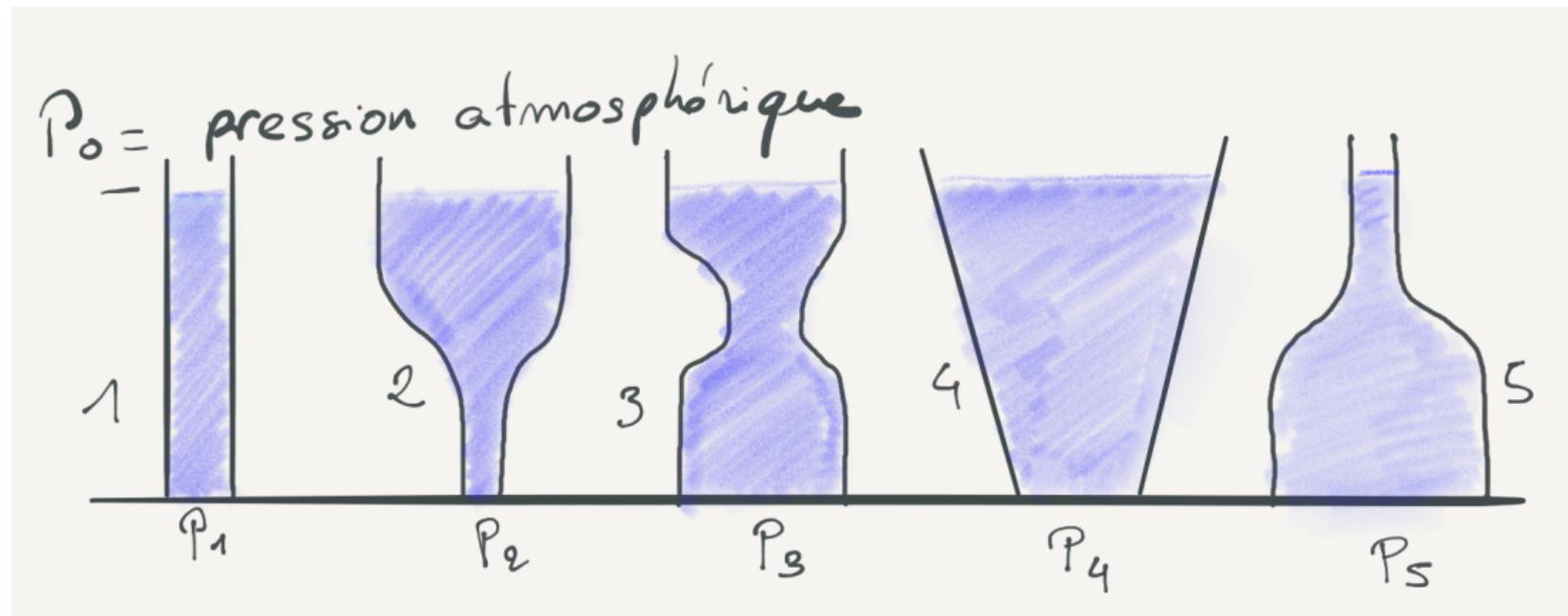
$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N.m}^{-2};$$

$$\text{autres unités : bar et atmosphère ; } 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} ; 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

La pression dépend en particulier de la profondeur à laquelle on se trouve

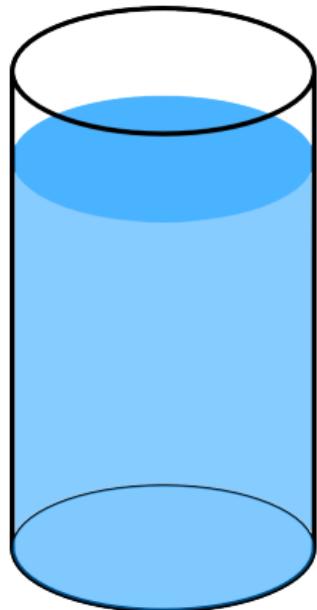


Quizz Pression en bas d'un récipient non cylindrique

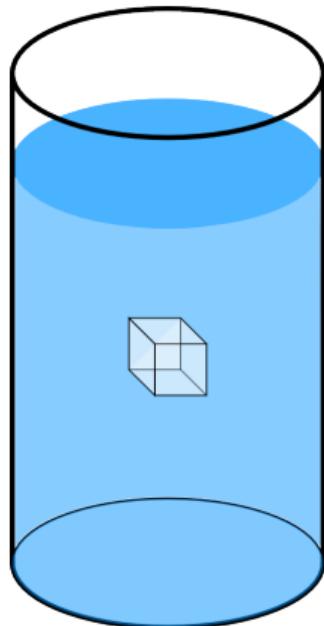


En revanche,

la pression *ne dépend pas de la direction dans laquelle on regarde.*



## Poussée d'Archimède



Manips/ quizz ludion

Température. On utilise la température *absolue* en Kelvin

Attention, ne pas confondre la température qui est une variable qui caractérise l'état dans lequel se trouve le système avec la *chaleur* qui est une énergie échangée.

La température caractérise le degré d'agitation du système.

Il est très difficile d'apprécier la température d'un objet par contact : exemple dans une pièce à 22° un morceau de bois paraîtra moins froid au toucher qu'un morceau de verre ou de métal : mesure par thermomètre.

La température absolue ne peut pas être négative :  $T > 0$

$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$

## I-3. Grandeurs intensives et extensives

### Grandeurs extensives

Grandeur physique proportionnelle à l'extension du système :

- Masse :  $m$
- Volume :  $V$
- Nombre de moles des constituants  $i$  du système :  $n_i$
- Quantité de mouvement
- Entropie :  $S$
- ...

La valeur prise par une grandeur extensive dans un système thermodynamique décomposable en sous-systèmes est la somme des valeurs prises par cette grandeur dans chacun des sous-systèmes.

### **Grandeurs extensive réduite ou grandeur densitaire**

On peut diviser une grandeur extensive par une autre qui caractérise l'extension du système (volume, masse ou nombre de moles)

On obtient une grandeur extensive réduite ou grandeur densitaire.

- densité volumique d'énergie
- densité massique de quantité de mouvement
- ... toute autre combinaison :-)

## Grandeurs intensives

Grandeur physique indépendante de l'extension du système :

– Température :  $T$

– Pression :  $p$

– potentiel chimique  $\mu$

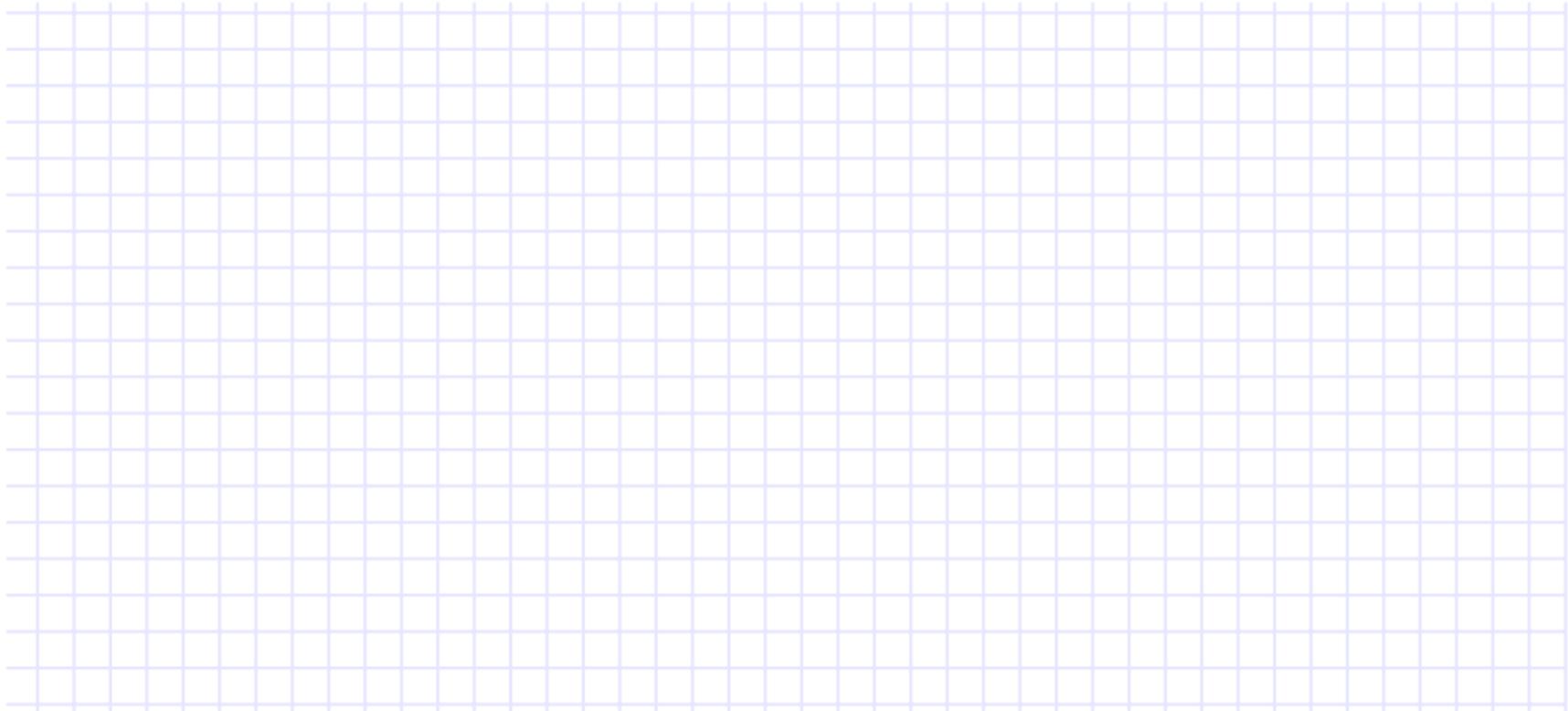
Les grandeurs intensives sont conjuguées d'une grandeur extensive.  $(p, V)$ ,  $(T, S)$  ( $\mu, N$ ). Elles sont la dérivée partielle de l'énergie par rapport à la variable extensive.

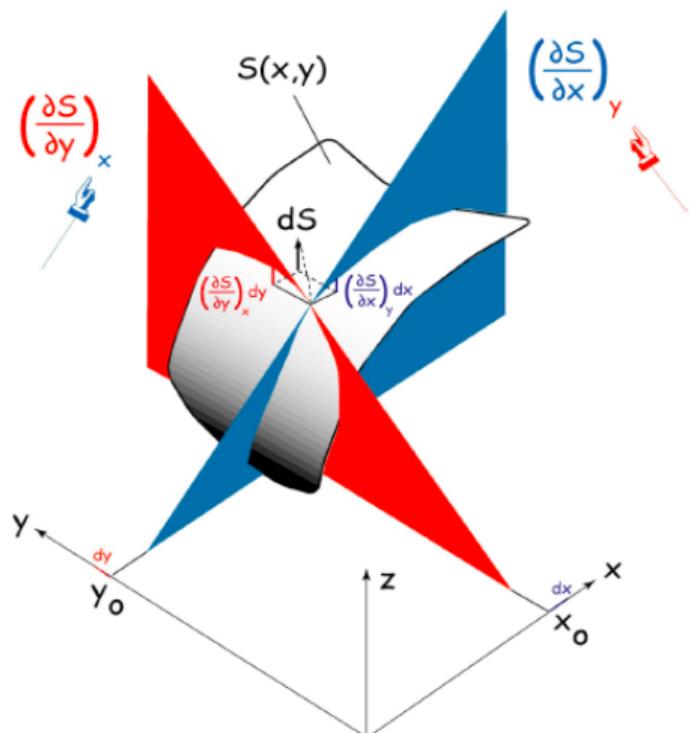
## 4. Equation d'état, différentielle partielle et totale

En thermodynamique, nous allons voir deux types de grandeurs :

- les grandeurs d'état : elles caractérisent l'*état* du système et ne dépendent pas de l'historique des transformations
  - toute grandeur d'état peut être exprimée comme une *fonction* (au sens mathématique) d'autres grandeurs d'état
  - des grandeurs qui dépendent du chemin suivi pour les transformations : typiquement travail mécanique ( $W$ ) et chaleur ( $Q$ )

Difféentielle d'une fonction de plusieurs variables : problème





## I - Introduction 4. Equation d'état, différentielle partielle et totale

---

## notation/signification géométrique

$\left\{ \begin{array}{l} \text{différentielle totale de la fonction } S(x,y) \\ \quad \quad \quad dS = \left( \frac{\partial S}{\partial y} \right)_x dy + \left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_y dx \end{array} \right.$

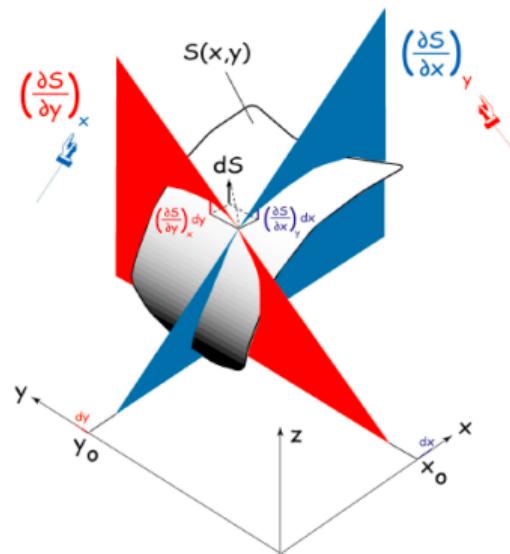
$\left\{ \begin{array}{l} \text{différentielles des variables indépendantes} \\ (\text{i.e. des grandeurs arbitraires ne dépendant pas} \\ \text{de } x \text{ et } y !) \end{array} \right.$

$$dx \qquad dy$$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{différentielles partielles} \end{array} \right.$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_y dx \quad \left( \frac{\partial S}{\partial y} \right)_x dy$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial x} \right)_y (x,y)$$



Si on a une fonction  $f(x, y)$

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

Théorème de Schwartz

La dérivation seconde d'une fonction  $f$  par rapport à deux variables indépendantes, est indépendante de l'ordre dans lequel sont effectuées les dérivations successives.

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

soit une équation

$$\delta g = A(x, y)dx + B(x, y)dy$$

Il n'y a aucune raison a priori pour que

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}$$



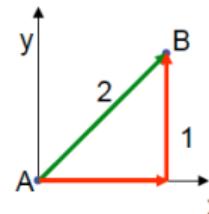
## I - Introduction 4. Equation d'état, différentielle partielle et totale

---

Exemples : intégrale de  $\delta f$  et  $\delta g$  sur deux chemins

a)  $\delta f = y \, dx$

b)  $\delta g = x \, dx + y \, dy$



## I - Introduction 4. Equation d'état, différentielle partielle et totale

---

## I - Introduction 4. Equation d'état, différentielle partielle et totale

---

Soit l'écriture :

$$\delta g = A(x, y)dx + B(x, y)dy$$

Si

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}$$

Alors l'équation est une différentielle totale, on écrit  $dg$  au lieu de  $\delta g$  et on peut (au moins théoriquement) trouver  $g(x, y)$  tel que

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

Dans ce cas l'intégrale de I à F de  $dg$  est égale à  $g(F) - g(I)$  et ne dépend pas du chemin suivi.

Exemple 1 : rappel du cours de mécanique

Travail infinitésimal d'une force  $\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{r}$

Travail entre  $I$  et  $F$  :

$$W = \int_{I \rightarrow F} \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

– Ne dépend pas du chemin pour une force conservative

MAIS

– dépend du chemin pour les frottements ! Force non conservative

Donc physiquement le travail dépend (à priori) du chemin suivi. Mais dans certains cas, il se trouve être égal à la variation d'une grandeur qui elle est une fonction des coordonnées d'espace (énergie potentielle), et dont la variation ne dépend donc pas du chemin suivi.

Exemple : randonnée en montagne



Résumé des notations :

Notation "d droit " : différentielle totale, petite variation d'une fonction d'état (exemple énergie interne  $U$ , petite variation  $dU$ ). Donne la variation de la fonction pour une variation de toutes les variables

Notation "delta" : variation d'une grandeur qui n'est pas une différentielle totale (exemple travail  $W$ , petite variation  $\delta W$ )

Notation " d rond" Utilisée pour noter la dérivation par rapport à une variable d'une fonction de plusieurs variables : exemple  $\frac{\partial p(T,V)}{\partial T} V$ .

## Equation d'état

Relation mathématique phénoménologique qui lie les variables d'état d'un système thermodynamique.

Permet une détermination indirecte de certaines variables d'état inconnues à partir des variables connues.

Exemple, pour un gaz parfait

$$pV = nRT$$

Equation d'état des gaz parfaits

R constante des gaz parfaits.  $R = 8.31 J.K^{-1}mol^{-1}$

Autre équation d'état : fluide de van der Waals

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

Peng-Robinson (eau) :

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2}$$

$$a = \frac{0.45724 R^2 T_c^2}{p_c}$$

$$b = \frac{0.07780 RT_c}{p_c}$$

$$\alpha = (1 + \kappa (1 - T_r^{0.5}))^2$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226 \omega - 0.26992 \omega^2$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

## 5. Système thermodynamique

C'est le "morceau d'univers" que l'on étudie. Il est entouré par une **enceinte**.

**Système isolé** Aucun échange possible, ni de matière ni d'aucune forme d'énergie

**Système fermé** : aucun échange de **matière** avec l'environnement.

**Système ouvert** : échange de **matière** possible avec l'environnement.

**Système rigide** : l'enceinte ne peut pas être déformée

**Système déformable** : l'enceinte peut être déformée (et changer de volume)

**Système fermé par une enceinte adiabatique** : l'enceinte ne permet pas d'échanges de chaleur

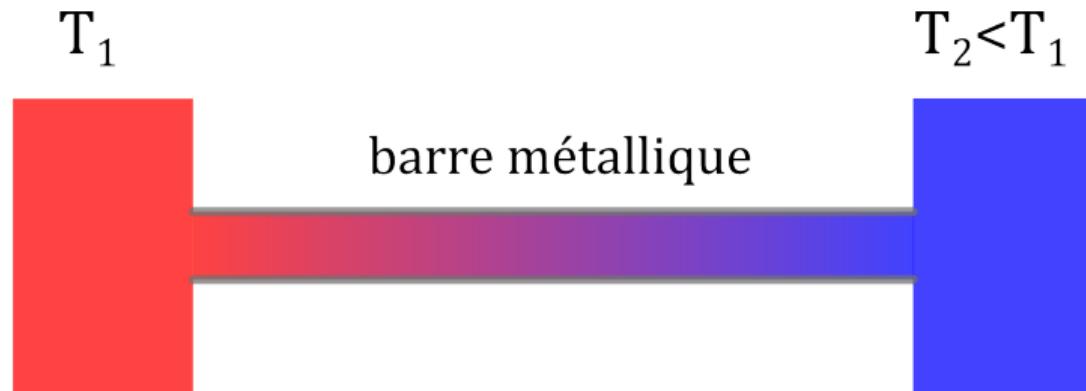
**Système fermé par une enceinte diatherme** : l'enceinte permet les échanges de chaleur

Un système peut être découpé en sous systèmes, séparés par une **paroi**. Cette paroi peut être mobile, fixe, perméable, imperméable, diatherme, adiabatique

**réservoir thermique** : source inépuisable d'énergie thermique.

## système stationnaire ; système à l'équilibre

Un système est *stationnaire* si ses variables d'état sont indépendantes du temps.



Un système est à *l'équilibre* s'il est stationnaire, et reste stationnaire même si on l'isole

## 6. Transformations

Dans une *transformation*, le système passe d'un état initial (I) à un état final (F). Ces états sont caractérisé par des variables d'état notées  $X_I$  et  $X_F$

Les variables d'état ne dépendent pas de la façon dont on est arrivé à l'état, donc du chemin.

Une transformation est *cyclique* si l'état initial est le même que l'état final.

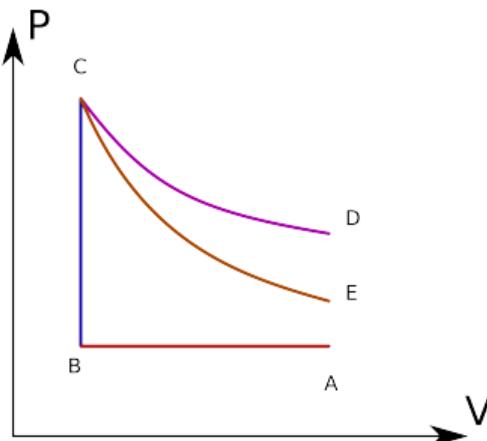
Une transformation peut être **réversible** ou **irréversible** si il est possible (ou pas) de remettre le système ET SON ENVIRONNEMENT dans l'état initial

## Principaux types de transformations :

1. Isotherme  $T = \text{cte}$
2. Isobare  $p = \text{cte}$
3. Isochore  $V = \text{cte}$
4. Adiabatique, pas d'échange de chaleur
5. Autre (quelconques)

## 7. Diagramme de Clapeyron

Cordonnées ( $p, V$ ). Exemple, pour un gaz parfait dans une enceinte fermée et des transformations usuelles :



- A-B : Isobare
- B-C : Isochore
- C-D : isotherme
- C-E : adiabatique

Attention !! les états du système peuvent toujours être représentés dans le diagramme de Clapeyron, mais il peut arriver qu'une transformation ne puisse pas être représentée ! (explosion)