

Diapos réalisées par Jérôme Kasparian

Thermodynamique

Température, chaleur,
gaz parfaits,
changements d'état et transformations

Température

Pour caractériser un gaz, la pression ne suffit pas. La *température* est également indispensable.

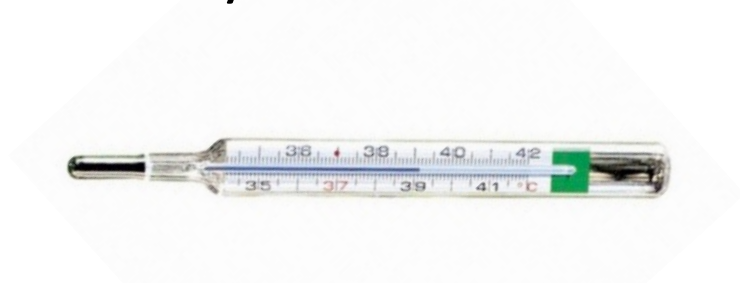
Unité : Kelvin (K).

Vie courante, degré Celsius (°C).

Conversion : $T (^{\circ}\text{C}) = T (\text{K}) - 273,15 \text{ K}$

La température se mesure via ses effets physiques

- dilatation (thermomètre à mercure, à alcool)
- conductivité (thermistance)
- tension électrique (thermocouple)
- rayonnement infrarouge (thermomètre médical)



Perception de la température

Nous percevons la température par des thermorécepteurs cutanés. Ces récepteurs sont sensibles au sens du flux de chaleur, ce qui amène à des illusions de perception.

C'est ainsi que l'on a froid en sortant du bain chaud, chaud en sortant du lac glacé, et que le thé à la menthe nous rafraîchit.



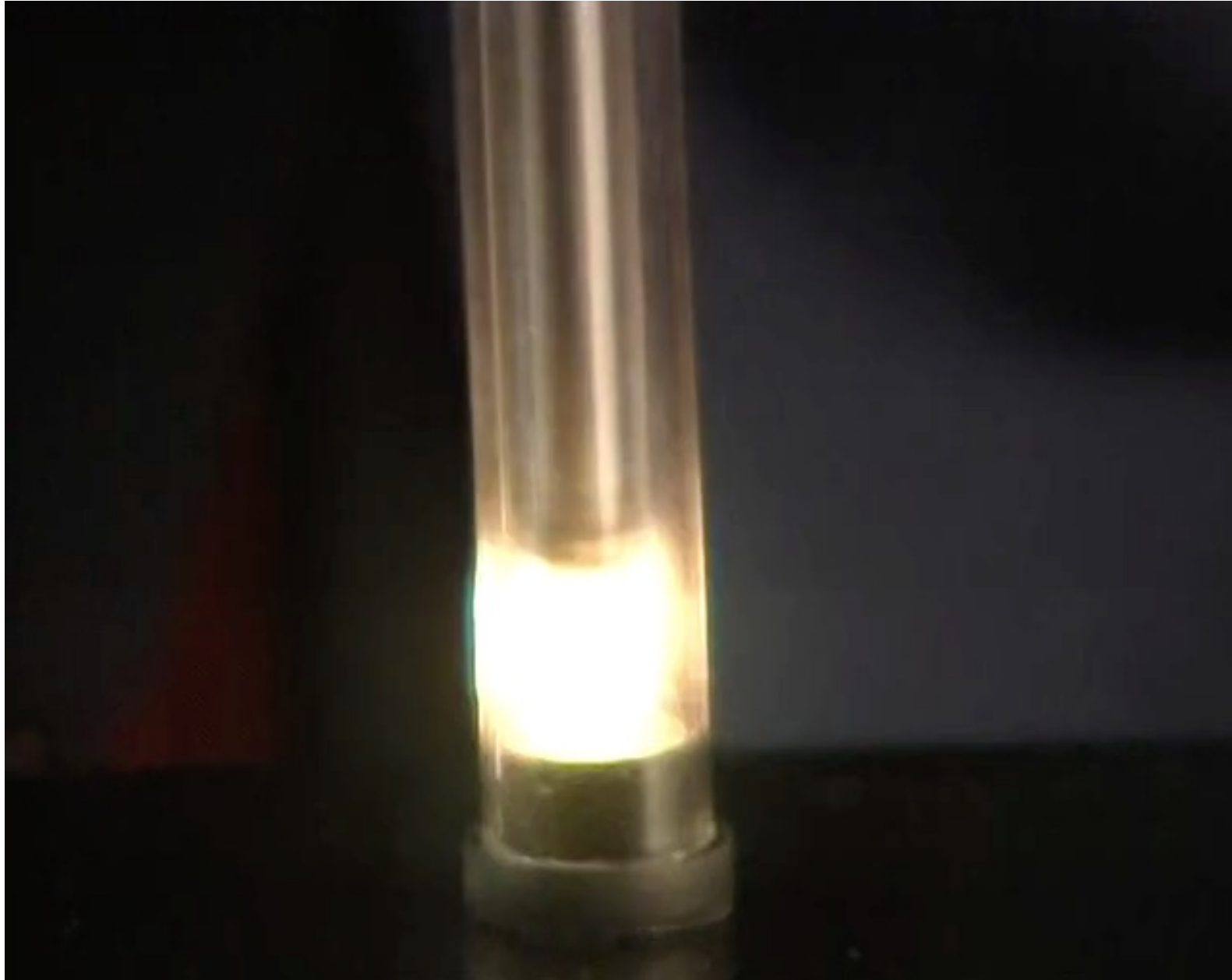
Exercice

En mesurant la pression des pneus après avoir roulé :

- A. Je sous-estime la pression
- B. Je surestime la pression
- C. Je mesure correctement la pression



Chauffer en comprimant



Équation d'état des gaz parfaits

P , V , T et le nombre de molécules présentes dans le gaz sont liés.

Pour un gaz parfait, on peut définir une constante R telle que :

$$P V = n R T$$

Tout en unités SI : P en Pascals, T en Kelvins...

$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ est la *constante universelle des gaz parfaits*

n est la quantité de matière exprimée en moles [mol] :

$1 \text{ mol} = 6,02 \times 10^{23}$ molécules.

Pour passer de l'un à l'autre, on définit le nombre d'Avogadro

$N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Alors $N = N_A n$

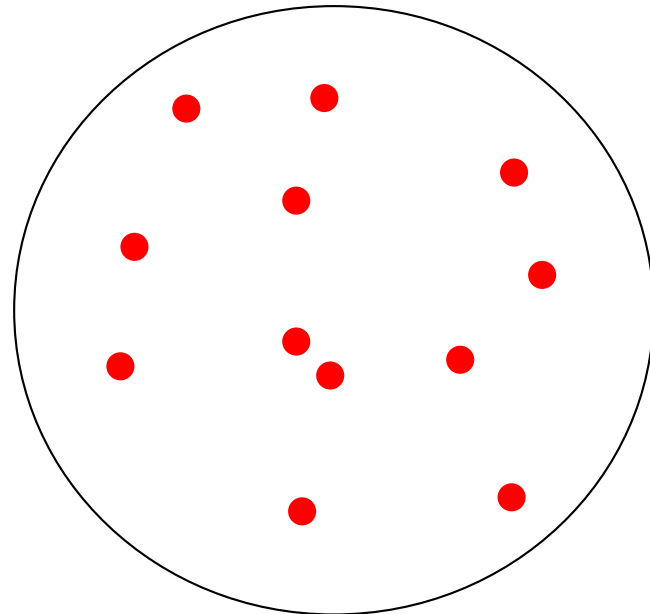
Attention, ici n n'est pas la concentration N / V !

Gaz parfait

Un *gaz* est un milieu dilué, où les particules sont loin les unes des autres, désordonnées, et interagissent peu entre elles.

Un *gaz parfait* est un modèle pour décrire les gaz usuels.

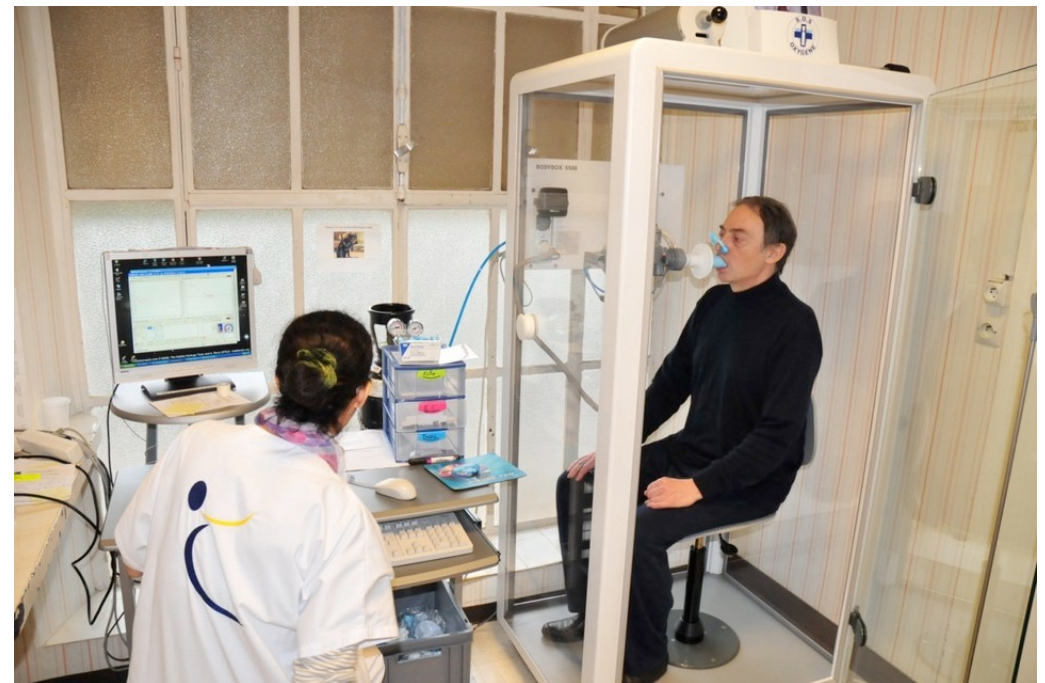
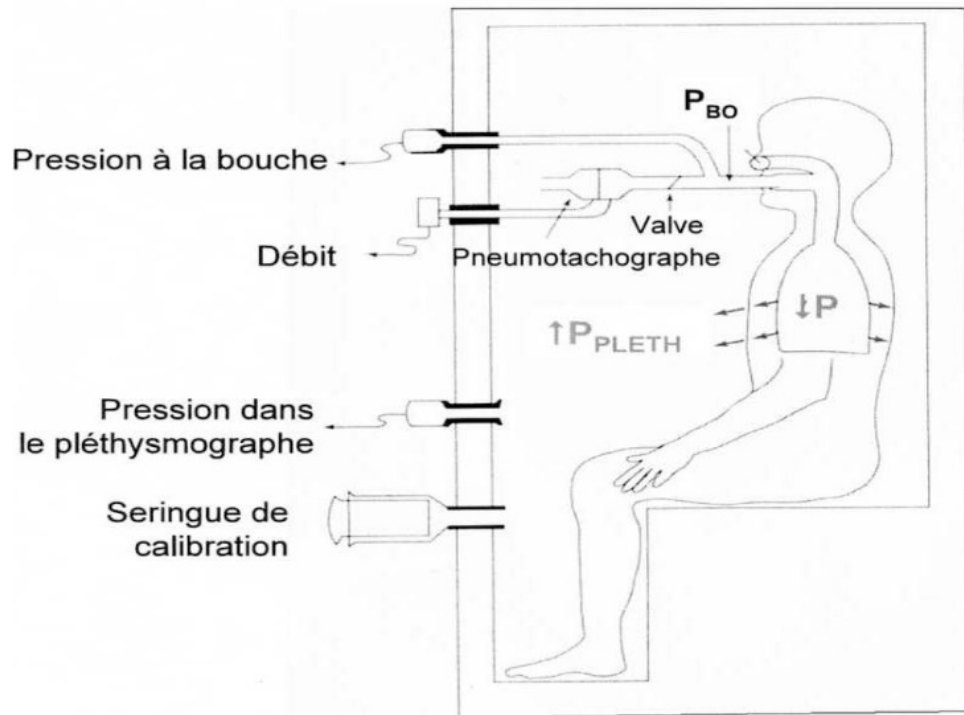
C'est un milieu de faible densité, où l'on peut négliger les interactions entre les particules (attraction, répulsion...) hormis les collisions.



Exemple : pléthysmographie

Pour mesurer les variations du volume pulmonaire, on mesure les variations de la pression dans l'enceinte étanche où est enfermé le patient.

Attention, les poumons sont « à l'extérieur » ! Le volume de l'enceinte diminue quand le sujet inspire.



Conditions normales de température et de pression

Température et pression influent sur l'état de la matière. On définit des *conditions normales de température et de pression* (CNTP, ou STPD en anglais, pour standard temperature and pressure, dry) :

$$P = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa} (= 1 \text{ atm}) ; T = 273,15 \text{ K} (= 0^\circ\text{C})$$

On peut définir d'autres conditions :

- Chimie : CSTP (conditions standard de température et de pression) : 25°C, 10⁵ Pa
- BTPS : Body Temperature (37°C), ambient Pressure (1 atm), Saturated (Humidité relative 100 %) : ~ conditions de l'air expiré
- ATPS : Ambient Temperature (25°C) and Pressure (1 atm), Saturated (HR 100 %)

Volume molaire

Volume molaire : volume d'une mole de gaz.

Loi des gaz parfaits : $V = n R T / P$

Pour une mole, $n = 1$, donc le volume molaire est :

$$V_M = R T / P$$

CNTP : $P = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$ (= 1 atm) ; $T = 273,15 \text{ K}$ (= 0°C)

$$V_M = 0,0224 \text{ m}^3 = 22,4 \text{ litres}$$

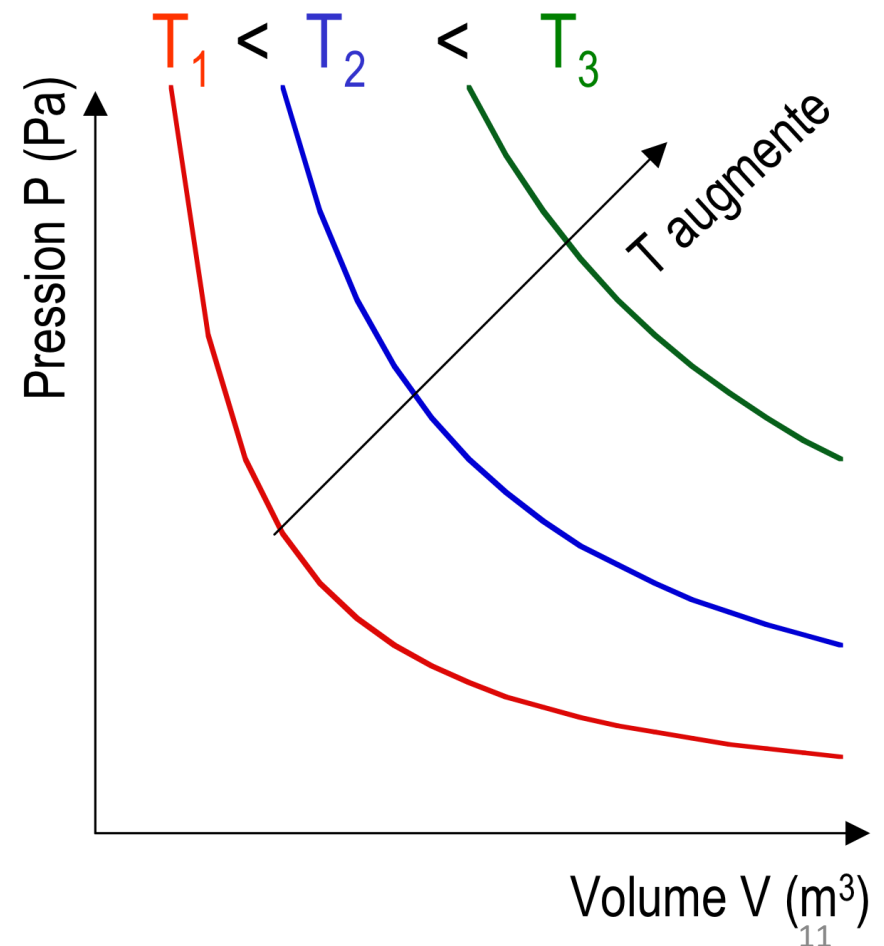
Diagramme pression-volume

Il est utile de représenter graphiquement l'état du système (caractérisé par les fonctions d'état : P , V , T ...) et son évolution lors des transformations.

Gaz parfait : deux grandeurs suffisent à caractériser l'état du système, par exemple P , V .

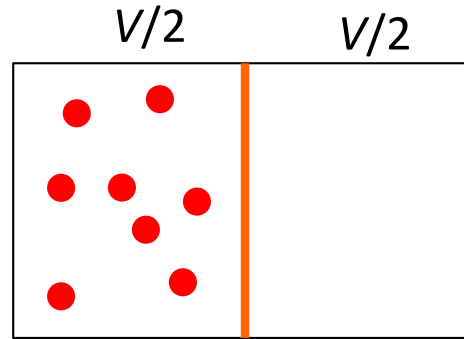
On peut donc utiliser un diagramme à deux dimensions (P , V).

T est alors donné par $P V = n R T$.

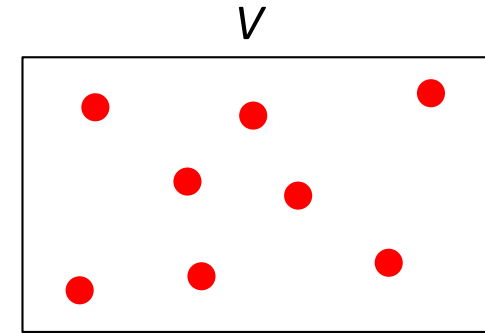


Mélange de gaz

On ouvre la paroi : le gaz **A** utilise tout le volume disponible.

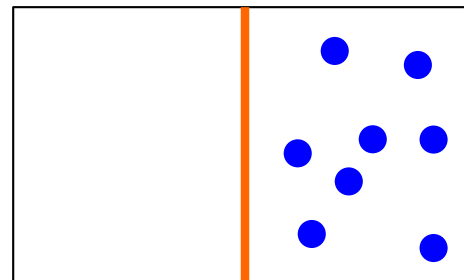


$$P_A V/2 = n_A R T$$

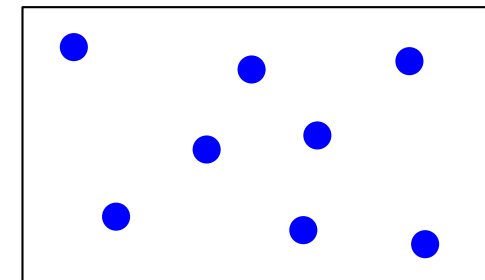


$$P'_A V = n_A R T \text{ donc } P'_A = P_A/2$$

De même, le gaz **B** occupe tout le volume disponible

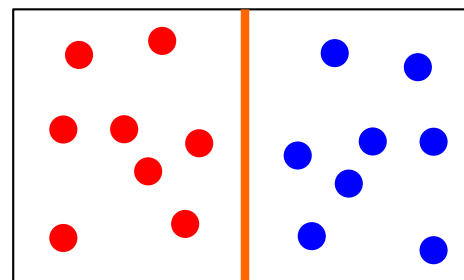


$$P_B V/2 = n_B R T$$

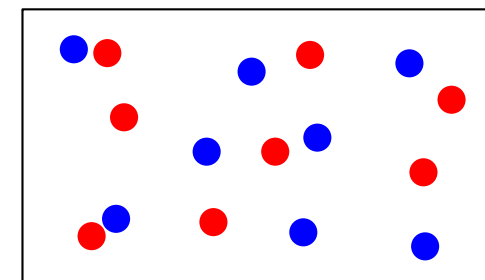


$$P'_B V = n_B R T \text{ donc } P'_B = P_B/2$$

Si l'on néglige les interactions (gaz parfait), le gaz **A** ne « voit » pas le gaz **B** et réciproquement. Chacun occupe tout le volume disponible.



$$P_A V/2 = n_A R T \quad P_B V/2 = n_B R T \quad P'_A = P_A/2, P'_B = P_B/2$$



$$P' = P'_B + P'_A = (n_A + n_B) R T / V$$

Pressions partielles

Dans un mélange de deux gaz parfaits A et B, la pression totale s'écrit :

$$P = P_B + P_A = (n_A + n_B) R T / V_{\text{Total}} = n_{\text{Total}} R T / V_{\text{Total}}$$

On peut généraliser à tout mélange de gaz parfaits: c'est la *loi de Dalton*

$$P_{\text{Totale}} = \sum_i P_i = \sum_i n_i \frac{RT}{V}$$

P_i est appelée *pression partielle* du gaz i . C'est la pression qu'aurait ce gaz s'il était seul dans le volume V .

La loi des gaz parfaits s'applique

- à chaque composant du mélange, en considérant sa pression partielle
- au mélange entier

Exemple de mélange de gaz : l'air

Une mole d'air contient 0,78 mol d'azote, 0,21 mol d'oxygène et 0,01 mol d'argon.

Évaluons les pressions partielles pour une pression totale de 1 bar :

On sait que : $P_i V = n_i R T$, et $P_{\text{Totale}} V = n_{\text{Total}} R T$

En divisant ces deux expressions :

$$\frac{P_i V}{P_{\text{Totale}} V} = \frac{n_i R T}{n_{\text{Total}} R T}, \text{ donc } \frac{P_i}{P_{\text{Totale}}} = \frac{n_i}{n_{\text{Total}}}$$

$$P_i = P_{\text{Totale}} \frac{n_i}{n_{\text{Total}}}$$

Dans l'air à 1 atm : $P_{\text{N}_2} = 0,78 \text{ atm}$, $P_{\text{O}_2} = 0,21 \text{ atm}$, $P_{\text{Ar}} = 0,01 \text{ atm}$

Exercice

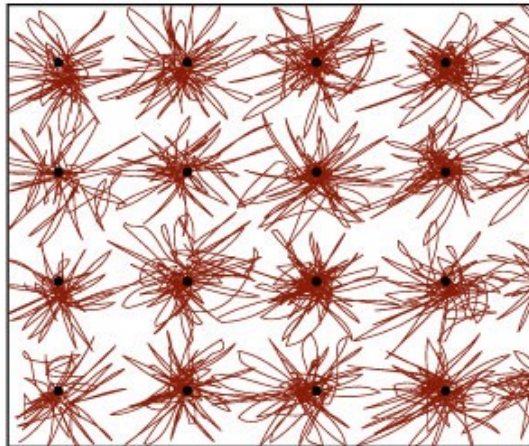
La pression partielle de CO_2 dans le ballon augmente si

- A. J'écrase le ballon
- B. Je chauffe le ballon
- C. J'injecte du CO_2 dans le ballon
- D. J'injecte du de l'azote pure dans le ballon



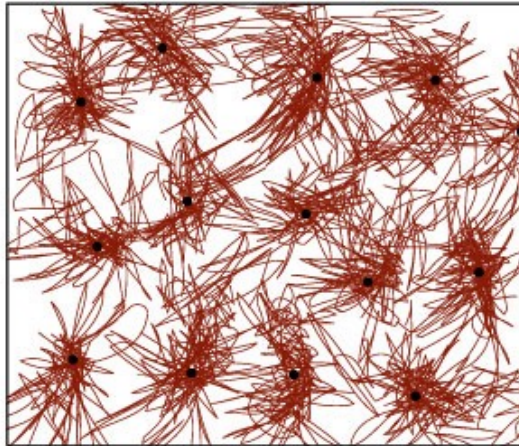
Énergie thermique

Regardons la matière à l'échelle microscopique :



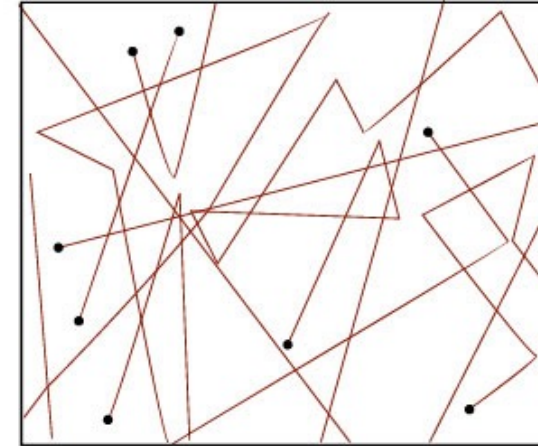
(a)

Solide : les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre, fixe



(b)

Liquide : les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre qui se déplace lentement



(c)

Gaz : Mouvement libre, sauf collisions entre atomes

Au mouvement des atomes est associée une énergie cinétique à l'échelle microscopique, *l'énergie thermique* E_T . Comme toute énergie, elle s'exprime en Joules.

Vitesse moyenne des molécules

T décrit l'énergie cinétique moyenne des molécules du gaz. Pour un gaz parfait monoatomique :

$$\overline{E_c} = \frac{3}{2} k_B T$$

Constante de Boltzmann : $k_B = R / N_A = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

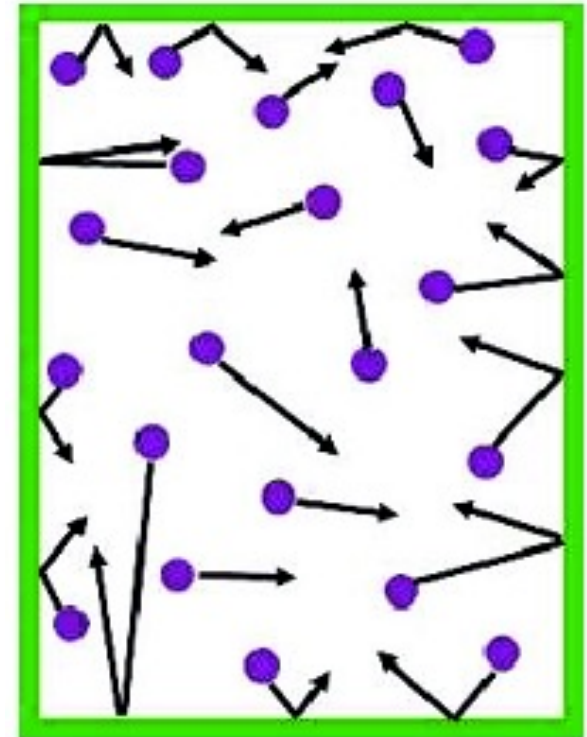
On en déduit la vitesse moyenne : $\bar{v} = \sqrt{\frac{2\overline{E_c}}{m}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$

Hydrogène, 300 K : $v = 1933 \text{ m/s}$

Oxygène, 300 K : $v = 483 \text{ m/s}$

Théorie cinétique des gaz : origine de la pression

Les molécules du gaz (parfait) sont en mouvement. Lorsqu'elles heurtent les parois, elles « rebondissent » : la paroi exerce une force $\mathbf{F}_{p \rightarrow m}$ sur la molécule
3^{ème} loi de Newton: la molécule exerce une force $\mathbf{F}_{m \rightarrow p} = -\mathbf{F}_{p \rightarrow m}$ sur la paroi. Cette force augmente avec la vitesse (donc avec la température T)



La force totale dépend du nombre de chocs, donc elle augmente avec le nombre n de molécules par unité de volume V .

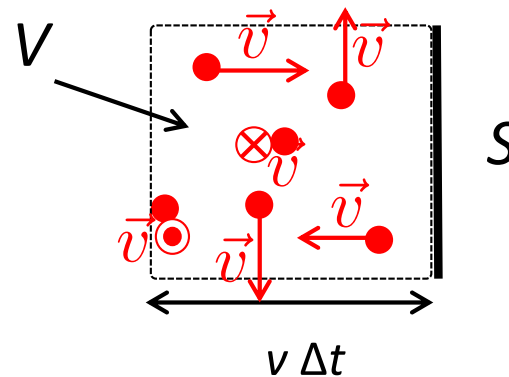
Cette force vers l'extérieur pousse les parois : c'est la pression P .

C'est l'origine de la loi des gaz parfaits $P = n R T / V$

Lien avec le principe de Pascal

Le raisonnement sur les collisions peut être répété partout et pour chaque direction.

On retrouve le principe de Pascal : *la pression est la même dans toutes les directions en chaque point du fluide* (si l'on néglige la différence de pression hydrostatique)



Température, énergie thermique, chaleur

Trois notions distinctes, à ne pas confondre !

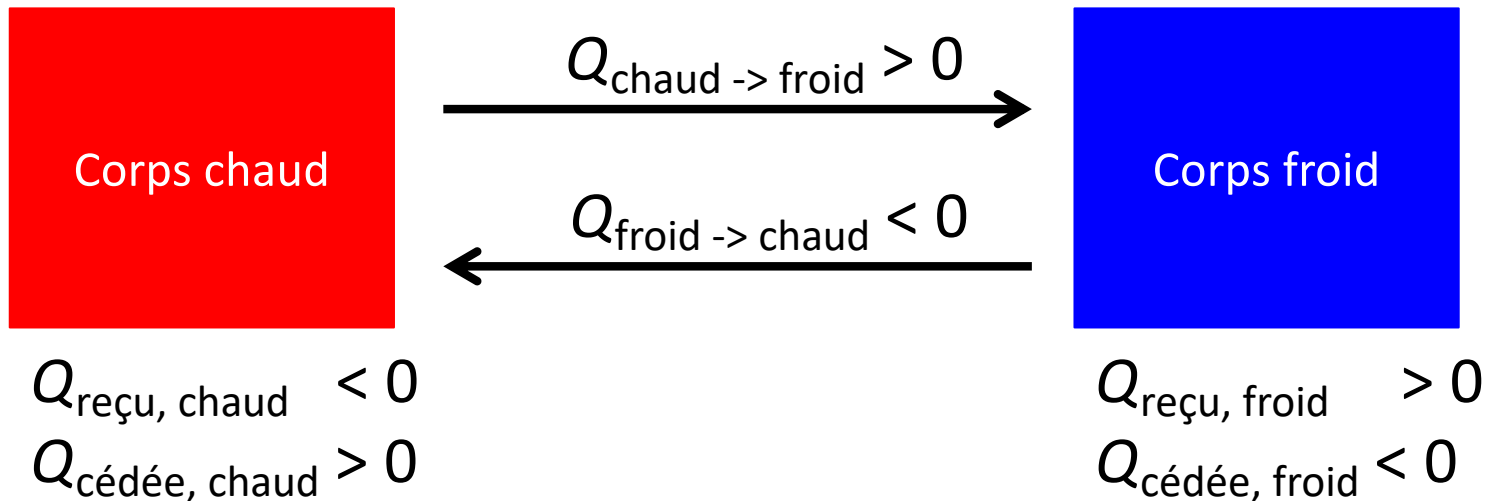
Température T : liée à l'énergie cinétique *moyenne* des molécules. Ex. pour un gaz parfait monoatomique: $\overline{E_c} = \frac{3}{2}k_B T$

Énergie thermique E_T : *Total* de l'énergie cinétique désordonnée de *toutes* les molécules d'un objet. Elle dépend de T et de la *quantité* de molécules ou de moles n . Exemple pour un gaz parfait monoatomique :

$$E_T = nN_A \frac{3}{2}k_B T = \frac{3}{2}nRT$$

Chaleur Q : *Transfert* d'énergie (généralement thermique) d'un objet chaud vers un objet froid.

Chaleur reçue, chaleur cédée



On définit le *flux de chaleur* H dans un échange : chaleur échangée par unité de temps (puissance).

$$H = \frac{Q}{\Delta t}$$

Mêmes conventions d'orientation que pour Q .

Exercice

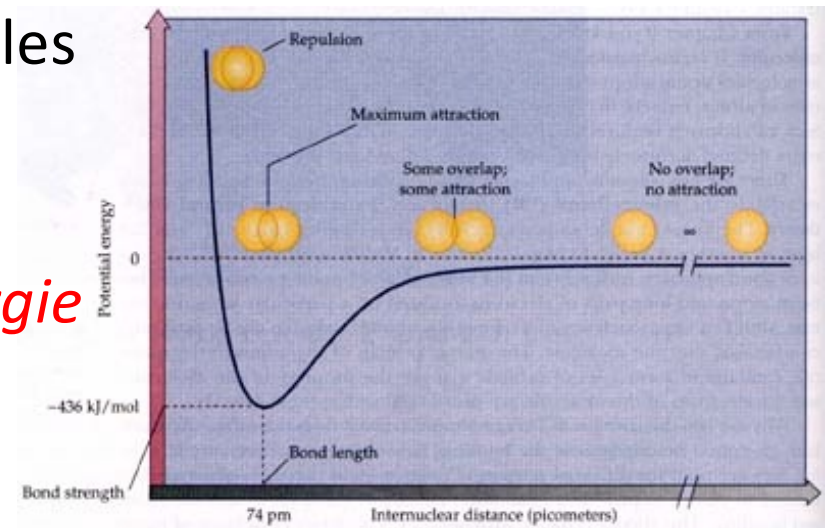
En hiver, dans une pièce chauffée par un radiateur

- A. La chaleur cédée par le radiateur aux murs est positive
- B. La chaleur cédée par les murs au radiateur est positive
- C. La chaleur reçue par les murs de la part du radiateur est positive
- D. La chaleur reçue par le radiateur de la part des murs est positive
- E. La chaleur cédée par les murs à l'air extérieur est positive
- F. La chaleur reçue par les murs de la part de l'air extérieur est positive

Énergie potentielle interne, énergie interne

Hormis dans les gaz parfaits, les molécules et les atomes interagissent : liaisons chimiques, cohésion des matériaux...

A ces interactions est associée *une énergie potentielle interne* $E_{P,interne}$



Pour les mouvements macroscopiques (globaux) des corps, on avait défini l'énergie mécanique totale, $E_M = E_c + E_p$

De même, on définit l'*énergie interne* U , somme de l'énergie cinétique interne et de l'énergie potentielle interne :

$$U = E_{c,interne} + E_{P,interne}$$

L'énergie interne d'un gaz parfait est son énergie thermique

Gaz parfait = pas d'interaction entre atomes ou molécules

$$E_{P,interne} = 0$$

On a donc

$$U_{\text{gaz parfait}} = E_{c,interne} + E_{P,interne} = E_{c,interne} + 0 = E_{c,interne} = E_T$$

1^{er} principe de la thermodynamique : conservation de l'énergie

En mécanique, l'énergie mécanique totale d'un système est conservée en l'absence de forces non conservatives.

C'est une règle plus générale qui s'applique à toutes les formes d'énergie. C'est la première loi de la thermodynamique :

L'énergie ne peut être créée, ni détruite, mais seulement

- *transférée* d'un système à un autre
- *transformée (convertie)* d'une forme à une autre

Exemples :

- le radiateur *transfère* l'énergie thermique de l'eau chaude issue de la chaudière à l'air de la pièce
- un moteur *transforme* l'énergie chimique du carburant en énergie thermique, puis l'énergie thermique en énergie mécanique

1^{er} principe de la thermodynamique : conservation de l'énergie

Si l'on considère un système fermé, sans énergie mécanique, l'énergie reçue sous forme de chaleur Q et/ou d'un travail W vient s'ajouter à l'énergie interne U :

$$\Delta U = U_{\text{finale}} - U_{\text{initiale}} = Q + W$$

Q est la *chaleur reçue* ($Q < 0$ si la chaleur est fournie par le système)

W est le *travail reçu* ($W < 0$ si le travail est fourni par le système)

Attention ! Cette convention n'est pas universelle pour W . Pour des raisons historiques, Kane et Sternheim considèrent le travail fourni, soit $-W$ dans notre convention. Ils ont alors $\Delta U = Q - W$

Conservation de l'énergie : généralisation

Energie totale :

$$E = E_m + U = E_c + E_p + E_T + E_{p,interne}$$

Variation de l'énergie totale

$$\Delta E = \Delta E_m + \Delta U = Q + W$$

Mêmes conventions de signe :

Q est la *chaleur reçue* ($Q < 0$ si la chaleur est fournie par le système)

W est le *travail reçu* ($W < 0$ si le travail est fourni par le système)

Travail et échauffement



Capacité calorifique

L'énergie à apporter (généralement sous forme de chaleur) pour faire varier la température d'un corps dépend :

- de sa masse : plus il y a de matière, plus il y a d'atomes à mettre en mouvement.



- de la matière dont il est constitué : le cuivre chauffe plus vite que l'eau : cette inertie au chauffage est la *capacité calorifique*

Capacité calorifique

La variation de l'énergie thermique ΔE_T d'un corps est reliée à sa variation de température ΔT : $\Delta E_T = m c \Delta T$

c : *capacité calorifique massique* (ou *chaleur spécifique*) de la matière considérée (J / kg / K, ou cal / g / K si ΔE_T est exprimée en cal).

$C = m c$: *capacité calorifique* du corps considéré

Matière	Capacité calorifique massique (J / kg / K) à 25°C et à pression constante
Cuivre	385
Aluminium	898
Eau	4'169
Eau (vapeur, 100-200°C)	1'963
Glace (-10 – 0°C)	2'089
Hydrogène (gaz)	14'250

Exercice

On place 1 kg de cuivre à 100°C dans 1 kg d'eau à 0°C . Une fois l'équilibre établi :

- A. La température sera 50°C
- B. La température sera inférieure à 50°C
- C. La température sera supérieure à 50°C

Exemple : mise en contact de deux corps



Exemple : mise en contact de deux corps

Considérons deux corps A et B, de capacités calorifiques massiques c_A et c_B , de masses m_A et m_B , et de températures initiales T_i^A et T_i^B . Lorsqu'on les met en contact, le corps le plus chaud cède de la chaleur au corps le plus froid, jusqu'à ce qu'ils atteignent une température commune T . A et B reçoivent respectivement les quantités de chaleur :

$$Q_A = m_A c_A (T - T_i^A) \text{ et } Q_B = m_B c_B (T - T_i^B).$$

Comme la chaleur est échangée entre A et B, on a $Q_A = -Q_B$

Par conséquent : $(m_A c_A + m_B c_B) T = m_A c_A T_i^A + m_B c_B T_i^B$

Donc :

$$T = \frac{m_A c_A T_i^A + m_B c_B T_i^B}{m_A c_A + m_B c_B}$$

Température finale : moyenne pondérée des températures initiales

Fusion, chaleur latente

Si l'on apporte de la chaleur à de la glace à son point de fusion ($T = 0^\circ\text{C}$), la *glace fond progressivement* et la *température reste constante jusqu'à ce que la glace ait complètement fondu*.

L'énergie apportée (par exemple sous forme de chaleur) n'accroît donc pas la température (et donc pas l'énergie cinétique interne non plus). Elle surmonte l'énergie potentielle interne qui lie les molécules d'eau dans la glace en libérant les molécules des liaisons rigides de l'état solide.

Lorsqu'un solide de masse m fond, son énergie varie :

$$\Delta U = L_f m$$

L_f est la *chaleur latente de fusion*. Elle dépend de la substance considérée.

À l'inverse, la solidification correspond à $\Delta U = -L_f m$.

Chaleur latente de changement d'état

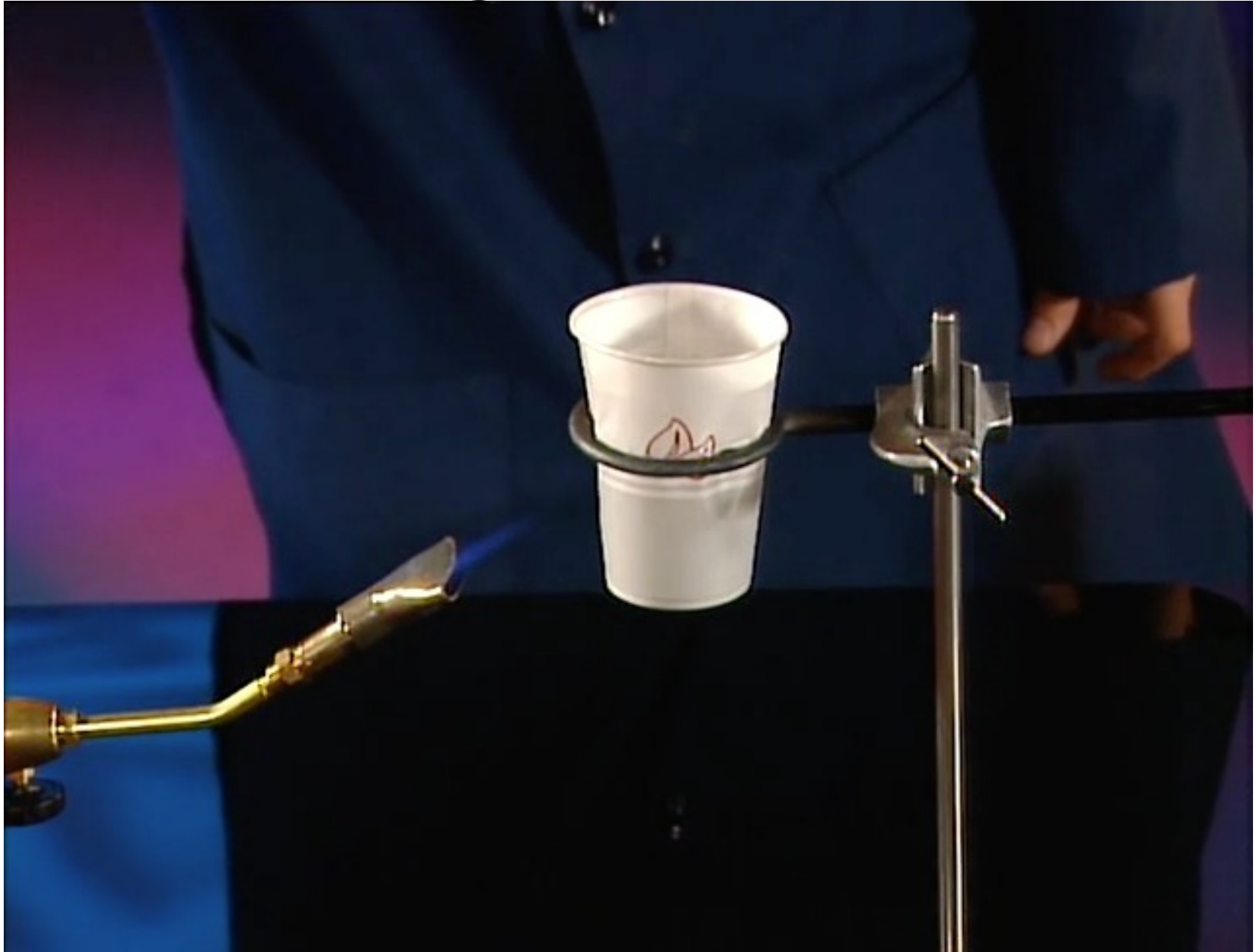
Plus généralement, une **chaleur latente** est associée à chaque changement d'état. Par exemple, L_v pour la vaporisation. La variation d'énergie interne lorsqu'une masse m de liquide est vaporisée s'écrit

$$\Delta U = L_v m$$

Les valeurs de chaleur latente de changement d'état dépendent de la matière considérée, et des conditions ($P, T...$)

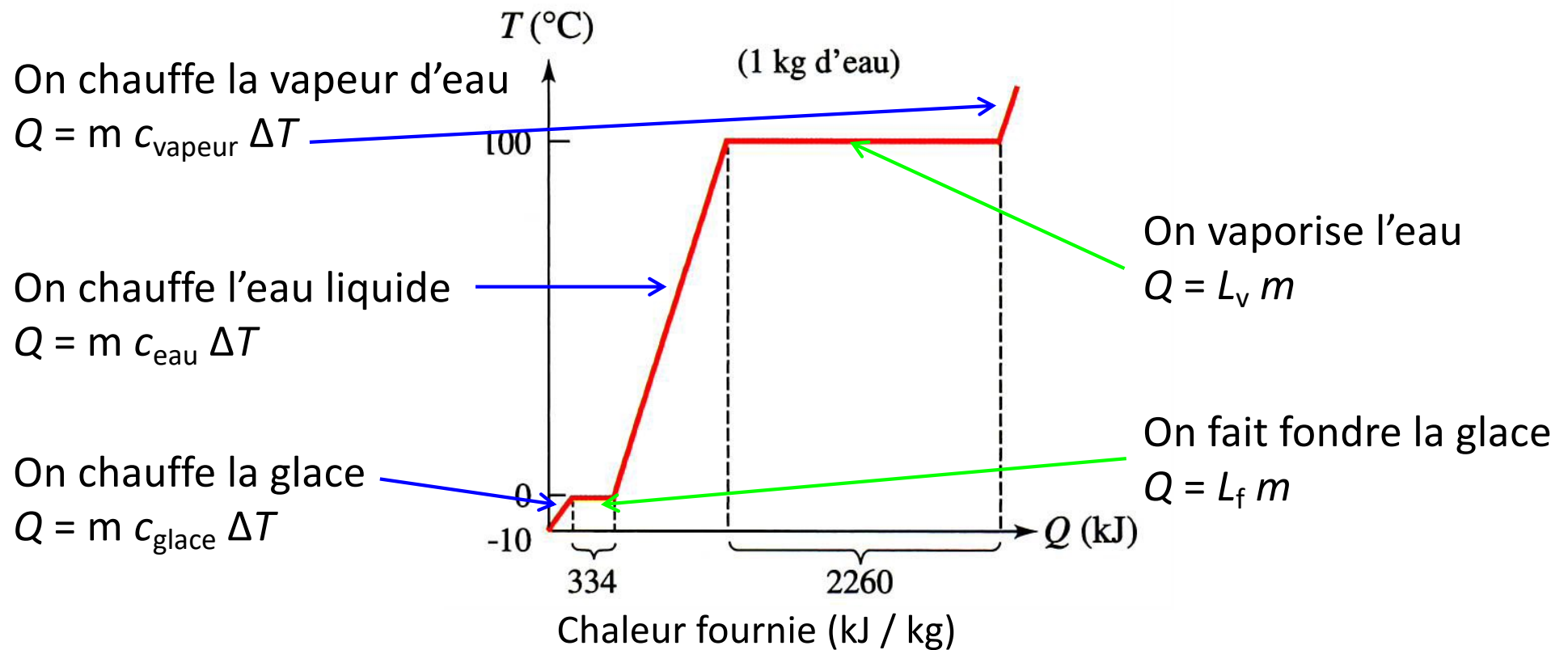
Substance	Point de fusion (°C)	Chaleur latente de fusion (kJ kg ⁻¹)	Point d'ébullition (°C)	Chaleur latente de vaporisation (kJ kg ⁻¹)
Hélium			-268,9	21
Azote	-209,9	25,5	-195,8	201
Éthanol	-114	104	78	854
Mercure	-39	11,8	357	272
Eau	0	333	100	2 255
Argent	96	88,3	2 193	2 335
Plomb	327	24,5	1 620	912
Or	1 063	64,4	2 660	1 580

Changement d'état



Changement d'état

Apportons de la chaleur à 1 kg d'eau, observons la température



Changement d'état et température

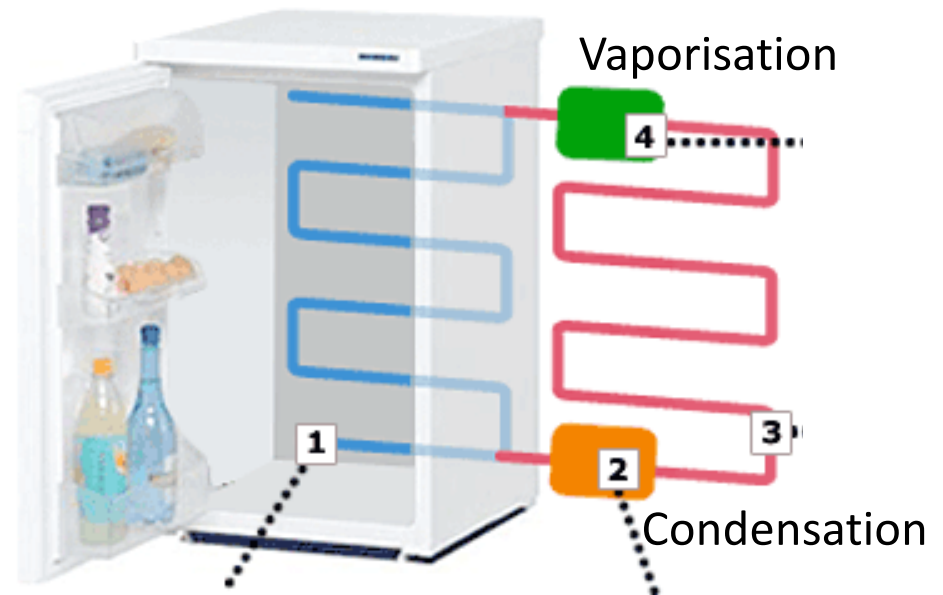
Le changement d'état a lieu à *température* constante... mais il nécessite un échange de *chaleur*.

Fusion ou vaporisation : l'environnement fournit de la chaleur, donc il refroidit : $Q = L m = - C \Delta T_{\text{environnement}}$

Exemple : dans le réfrigérateur

- la vaporisation du fluide frigogène refroidit... l'air du réfrigérateur.
- à l'arrière, la liquéfaction du liquide frigogène réchauffe... l'air de la pièce

L'évaporation de la transpiration nous rafraîchit



Exercice

Dans un verre d'eau avec des glaçons, à l'équilibre :

- A. L'eau reçoit de la chaleur depuis l'air ambiant
- B. L'eau reçoit de la chaleur depuis les glaçons qui fondent
- C. La chaleur totale reçue par l'eau est positive
- D. La température de l'eau est 0°C



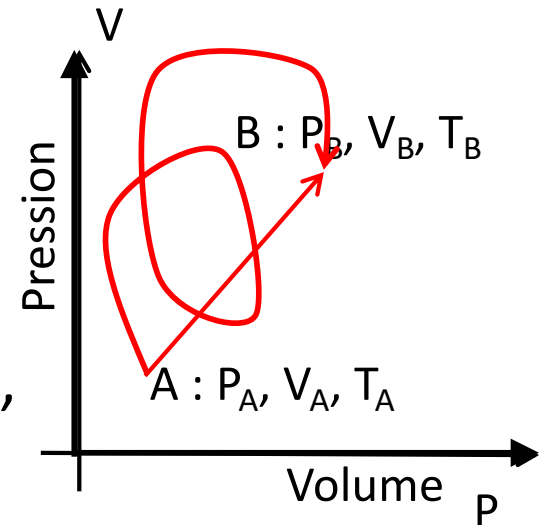
Transformations

Transformation : évolution du système considéré dans laquelle certaines grandeurs caractéristiques du système (P , V , T , notamment) changent de valeur.

Transformation **quasi-statique** : à chaque instant on peut caractériser P , V , T : on est très proche de l'équilibre à chaque instant = transformation lente, sans frottement ni turbulence.

Elle est alors **réversible** : on peut suivre la transformation en sens inverse pour retrouver les conditions initiales.

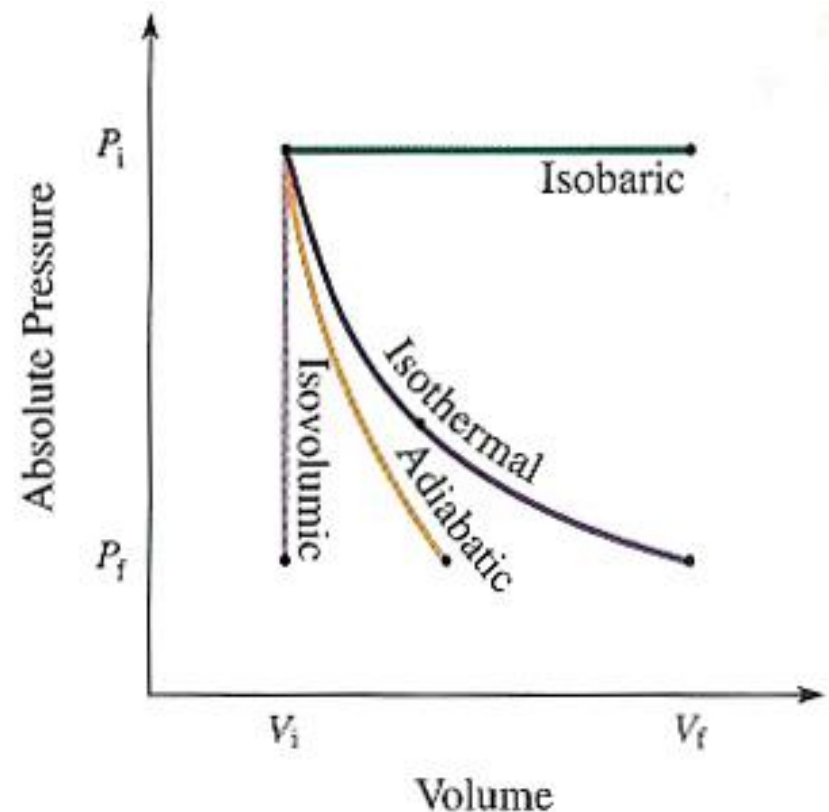
Sinon, transformation **irréversible**.



Transformations

Une transformation peut a priori faire varier toutes les grandeurs en même temps. Mais quatre transformations vont nous intéresser particulièrement parce qu'elles seront plus faciles à traiter

- **isotherme** : température constante : $\Delta T = 0$
- **isobare** : pression constante : $\Delta P = 0$
- **isovolumique** (ou isochore) : volume constant : $\Delta V = 0$
- **adiabatique** : sans échange de chaleur : $Q = 0$



Exercice

Lorsque je gonfle mon pneu :

A. Je fournis un travail à l'air contenu dans la pompe

B. Je reçois un travail de l'air contenu dans la pompe

Et en même temps :

C. Je fournis de la chaleur à l'air contenu dans la pompe

D. Je reçois de la chaleur de l'air contenu dans la pompe



Travail fourni pendant une transformation

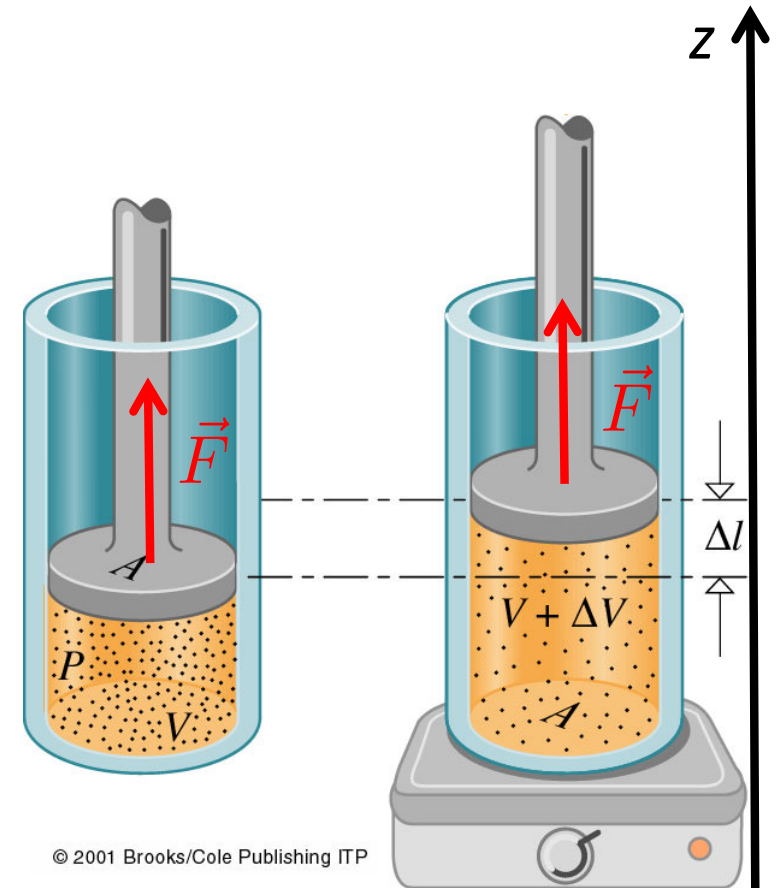
Considérons un gaz dans un piston qui coulisse sans frottement et se déplace de Δl (> 0 si le piston monte, < 0 s'il descend).

Alors la force exercée par le gaz sur le piston est $F = P A$, et si P reste constant le travail *reçu* par le gaz est

$$W = -F \Delta l = -P A \Delta l = -P \Delta V$$

- $W < 0$ si le volume augmente : le gaz a fourni un travail, le piston en a reçu
- $W > 0$ si le volume diminue : le gaz a reçu un travail, le piston en a fourni.

Pour un mouvement infinitésimal, P est presque constant, donc : $dW = -P dV$

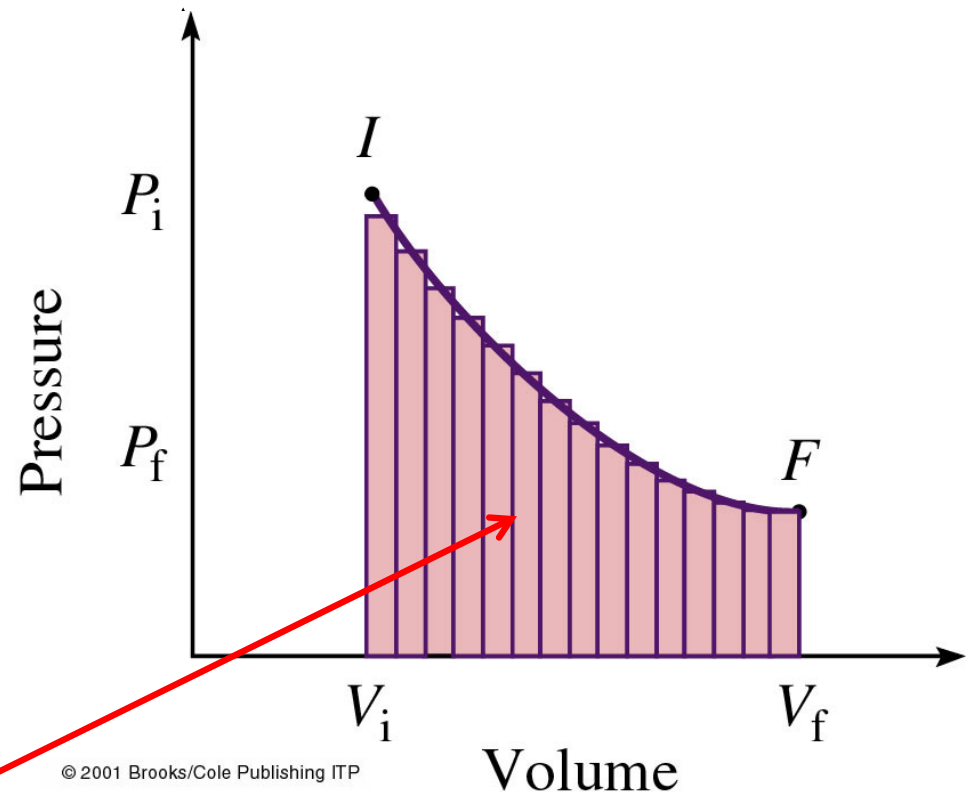


Travail fourni et diagramme P, V

Une transformation peut toujours être décomposée en mouvements infinitésimaux. Le travail total reçu pendant la transformation est alors la somme des travaux infinitésimaux :

$$W_{I \rightarrow F} = - \int_I^F P dV$$

Ce travail est égal à l'opposé de l'aire sous la trajectoire de la transformation dans le diagramme P, V

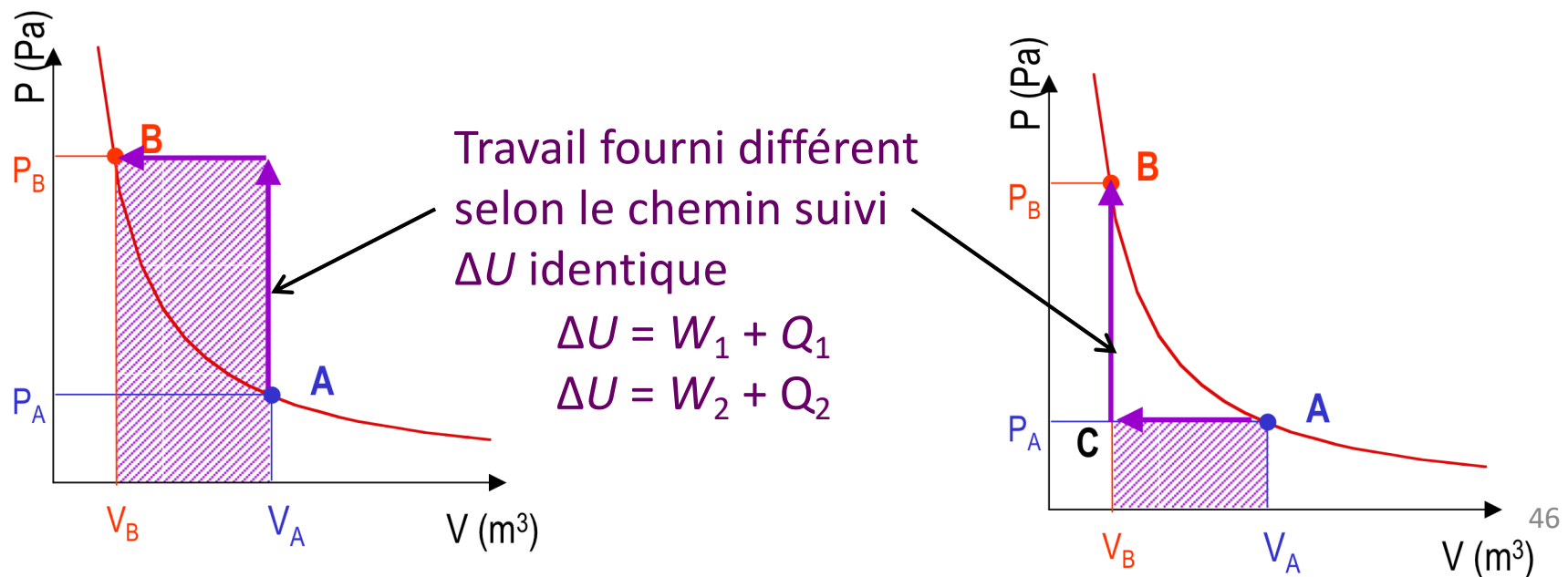


Fonction d'état

Une *fonction d'état* d'un système est une grandeur qui ne dépend que de son état, et pas du chemin parcouru pour atteindre cet état.

Exemples : énergie interne, pression, température...

Travail ou chaleur ne sont *pas* des fonctions d'état car ils dépendent du chemin suivi et pas seulement de l'état final.



Exercice

L'énergie potentielle de pesanteur est une fonction d'état

- A. Vrai
- B. Faux

Le travail fourni par un cycliste pour monter au Salève est une fonction d'état

- C. Vrai
- D. Faux



Calculer la variation d'une fonction d'état

Les fonctions d'état ne dépendent que de l'état du système. Leur variation entre un état A et un état B *ne dépend pas du chemin choisi*.

Pour la calculer, on peut suivre un autre chemin, pour lequel le calcul est plus facile : par exemple, le chemin orange (isovolumique puis isobare) est plus facile à calculer que le violet

Cf cours de chimie générale

