

# SYSTÈMES THERMODYNAMIQUES : GÉNÉRALITÉS

## I. Système thermodynamique

Un système est dit thermodynamique lorsque la température est un de ses facteurs déterminants.

### I.1. Définitions

On appellera *système* le contenu d'un certain volume de l'espace. Les frontières de ce volume peuvent être réelles (ex : gaz contenu à l'intérieur d'un récipient fermé) ou imaginaires.

Un système est dit **fermé** quand il n'échange pas de matière avec l'extérieur.

Un système est dit **ouvert** si un transfert de matière peut avoir lieu à travers ses parois.

### I.2. Description macroscopique d'un système

#### a) Paramètre d'état

On peut caractériser l'état macroscopique d'un système  $\Sigma$  par la donnée de grandeurs physiques accessibles à notre échelle, telles que :

$V$  : volume  
 $N$  : nombre de molécules contenues dans  $\Sigma$   
 $P$  : pression  
 $T$  : température

On peut également compter en nombre de moles. On peut aussi définir la densité volumique de particules :  $n^* = N/V$  pour un système homogène. On caractérise aussi le contenu de matière de  $\Sigma$  par sa masse  $m$  ou sa masse volumique  $\rho$ .

#### b) Paramètre intensif, paramètre extensif

Un paramètre **extensif** caractérise le système dans sa globalité. C'est une grandeur additive lors la réunion de systèmes.

*Exemples* : la masse, le volume.

Un paramètre **intensif** est défini en tout point du système, indépendamment de la quantité de matière qu'il contient.

*Exemples* : la pression, la température, la masse volumique.

#### c) Équation d'état

Tous les paramètres d'état ne sont pas indépendants. Ils sont reliés par une équation d'état, caractéristique du système étudié. Par exemple,  $n$  moles de gaz parfait vérifient l'équation :

$$PV = nRT$$

où  $T$  est la température exprimée en kelvin (voir chapitre III), la pression  $P$  est exprimée en pascal, le volume  $V$  est exprimé en  $\text{m}^3$  et  $R$  est une constante appelée constante des gaz parfaits ( $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ). Ainsi deux paramètres intensifs suffisent à décrire l'état du gaz, puisque le volume molaire  $V_m = V/n$ , la température  $T$  et la pression  $P$  sont liés par :

$$V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}$$

### I.3. Équilibre thermodynamique

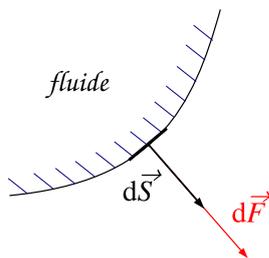
Lorsqu'on laisse évoluer un système en l'absence d'intervention extérieure, il tend vers l'homogénéisation. Lorsque l'évolution cesse, les paramètres d'état n'évoluent plus au cours du temps : le système a atteint *l'équilibre thermodynamique*.

### I.4. Description microscopique

1 mm<sup>3</sup> d'air dans les conditions ambiantes contient environ 10<sup>16</sup> molécules, 1 mm<sup>3</sup> d'eau environ 10<sup>19</sup> molécules. Il est donc impossible de suivre le mouvement individuel de chacune de ces molécules et aucun ordinateur si puissant soit-il ne peut le calculer.

Cependant, seul l'aspect macroscopique est accessible à l'expérience et le grand nombre de molécules nous autorise à traiter l'aspect microscopique du système à l'aide de méthodes statistiques.

## II. Définition macroscopique de la pression



Un fluide au repos exerce sur tout élément de surface  $dS$  de la paroi avec laquelle il est en contact, une force de pression normale à cet élément de surface, orientée vers l'extérieur du fluide et proportionnelle à  $dS$ . On a :

$$d\vec{F} = p d\vec{S}$$

avec  $d\vec{S} = dS \vec{n}$  vecteur surface élémentaire :  $dS$  représente l'aire de la surface et  $\vec{n}$  est un vecteur unitaire normal à la surface du récipient et orienté vers l'extérieur.

$p$  est la pression du fluide. Son unité est le pascal, noté Pa : 1 Pa = 1 N.m<sup>-2</sup>. On utilise également le bar : 1 bar = 10<sup>5</sup> Pa.

## III. Température

### III.1. Généralités

La notion de température est liée à la sensation subjective de chaud ou de froid. On cherche alors à lui attribuer une valeur quantitative.

### III.2. Équilibre thermique : principe zéro de la thermodynamique

Quand on place un corps chaud au contact d'un corps froid, l'ensemble évolue spontanément vers une homogénéisation des températures : on a alors atteint l'équilibre thermique. Les températures des deux corps sont donc égales. Le principe zéro de la thermodynamique s'énonce alors :

*Deux systèmes en équilibre thermique avec un même troisième sont en équilibre thermique entre eux.*

Ceci rend possible le repérage des températures.

### III.3. Thermomètre

Un thermomètre est un système possédant une grandeur  $x$  sensible uniquement à la température. Le thermomètre doit être suffisamment petit pour ne pas perturber la mesure qu'il effectue.

*Exemples de grandeurs thermométriques utilisées :*

- la dilatation d'un liquide placé dans une colonne de verre.
- la résistivité des métaux augmente avec la température : cette propriété est utilisée dans les thermomètres à résistance de platine.
- la conductivité des semi-conducteurs augmente avec la température : cette propriété est utilisée dans les thermomètres à thermistance.

– deux jonctions métalliques portées à des températures différentes présentent une différence de potentiel uniquement fonction de la différence de température entre ces deux jonctions. Si l'une des deux températures est fixée à une valeur connue alors on en déduit la deuxième.

– un gaz placé à pression fixée voit son volume augmenter avec la température. De même, un gaz à volume fixé voit sa pression augmenter avec la température. Ces principes sont utilisés dans les thermomètres à gaz.

On définit ensuite arbitrairement une relation entre  $\theta$  température donnée par le thermomètre et  $x$  grandeur thermométrique  $\theta = \theta(x)$ .

Par souci d'universalité on a choisi des échelles centésimales à deux points fixes :

$$\theta(x) = ax + b$$

$a$  et  $b$  étant choisis de manière à ce que  $\theta$  prenne des valeurs :

- $0^\circ$  au point de fusion de la glace, sous la pression atmosphérique.
- $100^\circ$  au point d'ébullition de l'eau sous cette même pression.

Si  $x_0$  et  $x_{100}$  sont les grandeurs thermométriques mesurées respectivement à chacun de ces deux points alors on aura :

$$\theta(x) = 100 \frac{x - x_0}{x_{100} - x_0}$$

Deux thermomètres identiques indiqueront la même température. Par contre, entre dehors de ces deux points d'étalonnage, deux thermomètres différents donneront des indications différentes. L'échelle thermométrique dépend donc du thermomètre utilisé !

A ce stade il semble que la température soit une grandeur *repérable* mais pas une grandeur *mesurable*. On s'est donc efforcé de définir une échelle absolue de température. Le physicien Thomson (anobli en Lord Kelvin) fut le premier à définir la température de manière absolue.

### III.4. Température absolue

On s'est aperçu que tous les thermomètres à gaz utilisés à très basse pression présentaient des échelles de températures très voisines.

En fait, quand sa pression tend vers zéro le gaz réel tend à se comporter comme un gaz parfait dont l'équation d'état peut s'écrire :

$$PV = nRT$$

$n$  : nombre de moles ;  $R$  : constante multiplicative

Le gaz parfait est donc la limite idéalisée des gaz réels à pression nulle. On a ainsi

$$\lim_{P_1, P_2 \rightarrow 0} \frac{P_1 V_1}{P_2 V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

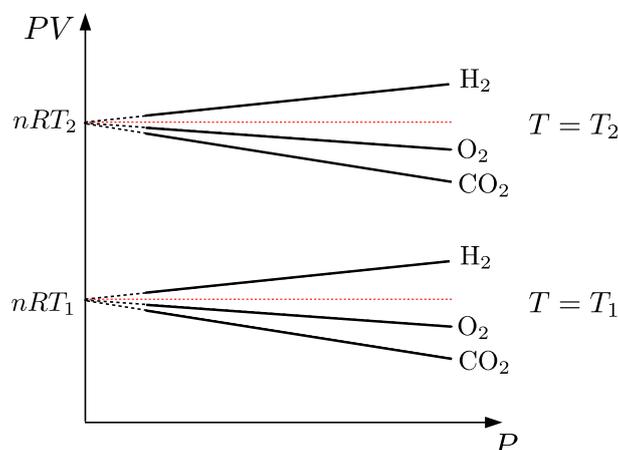


Diagramme d'Amagat de gaz réels à basse pression pour deux températures différentes  $T_1$  et  $T_2 > T_1$ .

La température devient donc une grandeur mesurable pour laquelle on peut définir une unité. Il existe désormais une température absolue, celle du gaz parfait. Reste à fixer l'unité de température, que l'on nommera le kelvin, (noté K).

Jusqu'en novembre 2018<sup>1</sup>, le kelvin était défini en fixant la température du point triple de l'eau à 273,16 K. Le point triple est un état d'équilibre où coexistent les trois phases solide, liquide et vapeur de l'eau. Il n'existe que pour une valeur précise de la pression et de la température.

Cette valeur a été choisie de manière à ce que l'écart de température absolue entre le point de fusion de la glace et le point d'ébullition de l'eau soit de 100 K. La température absolue coïncide alors par simple translation avec l'échelle Celsius :

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

### Extrait du programme :

Notions et contenus	Capacités exigibles
État d'équilibre d'un système	Proposer un jeu de paramètres d'état permettant de caractériser un état d'équilibre. Différencier un système ouvert et un système fermé. Distinguer les grandeurs intensives et les grandeurs extensives

---

1. Désormais le kelvin est relié à la constante de Boltzmann  $k_B$  dont la valeur a été fixée. La température du point triple de l'eau ne vaut donc plus désormais exactement 273,16 K, puisqu'elle peut à nouveau faire l'objet de mesures.