

# Notions de base en thermodynamique

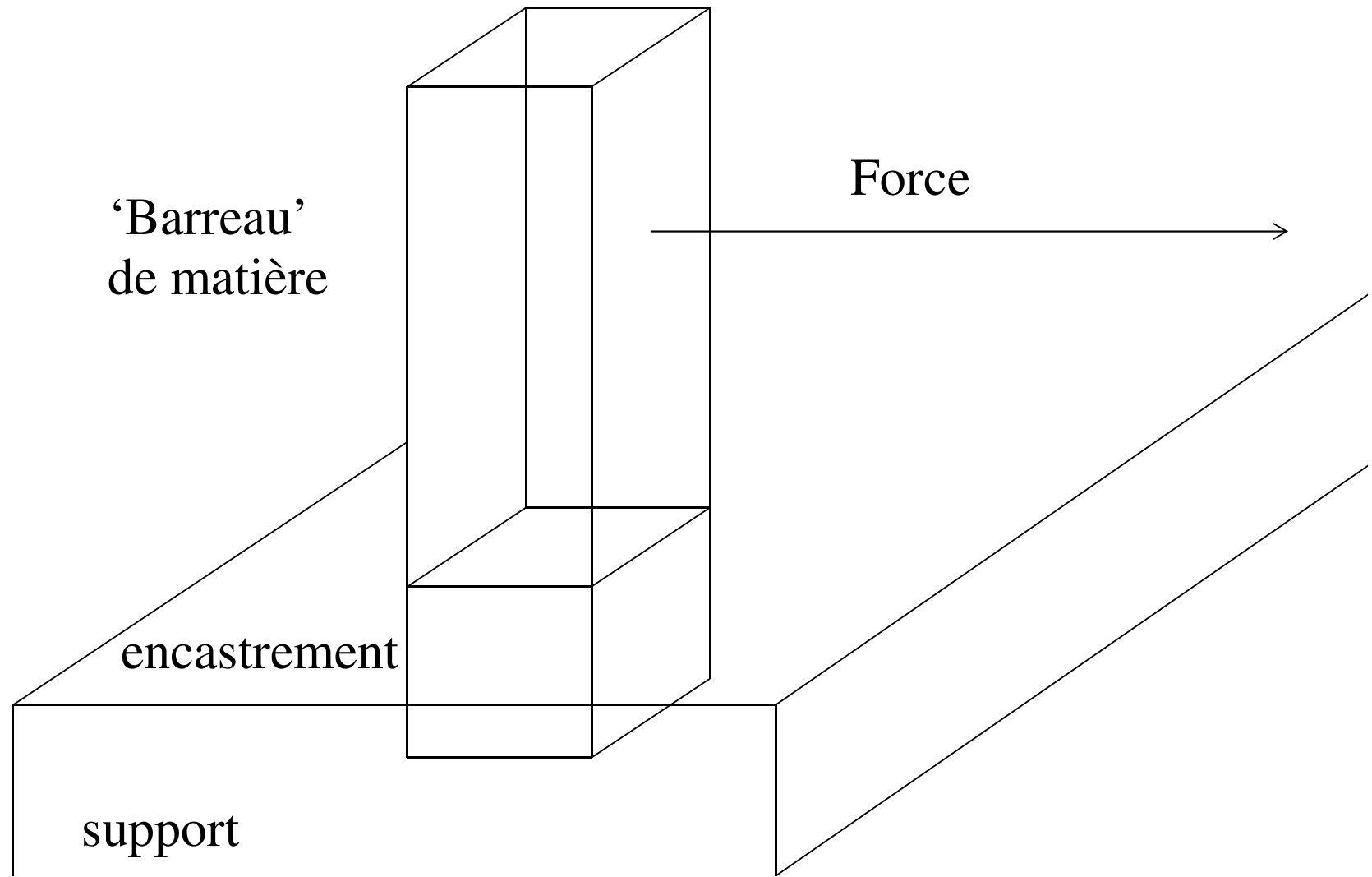
(notion de fluide, de pression, équation d'état, système thermodynamique ...)

Richard Saurel

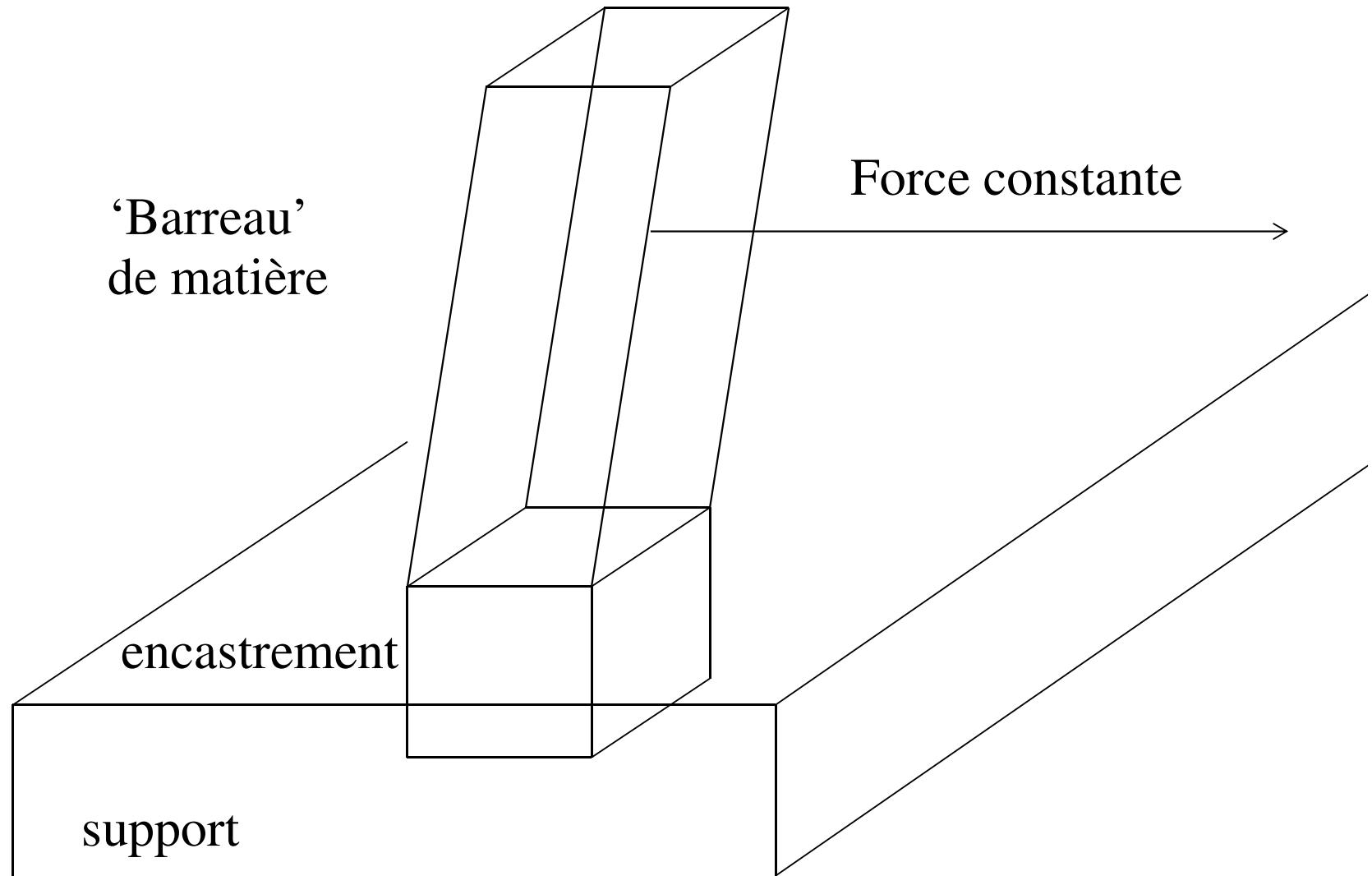
# Qu'est ce qu'un fluide ?

- Liquide ou un gaz: OK.
- Bitume ?
- Terre autour d'une charrue ?
- Pates ?
- Gels ?
- Mousses ?
- ...

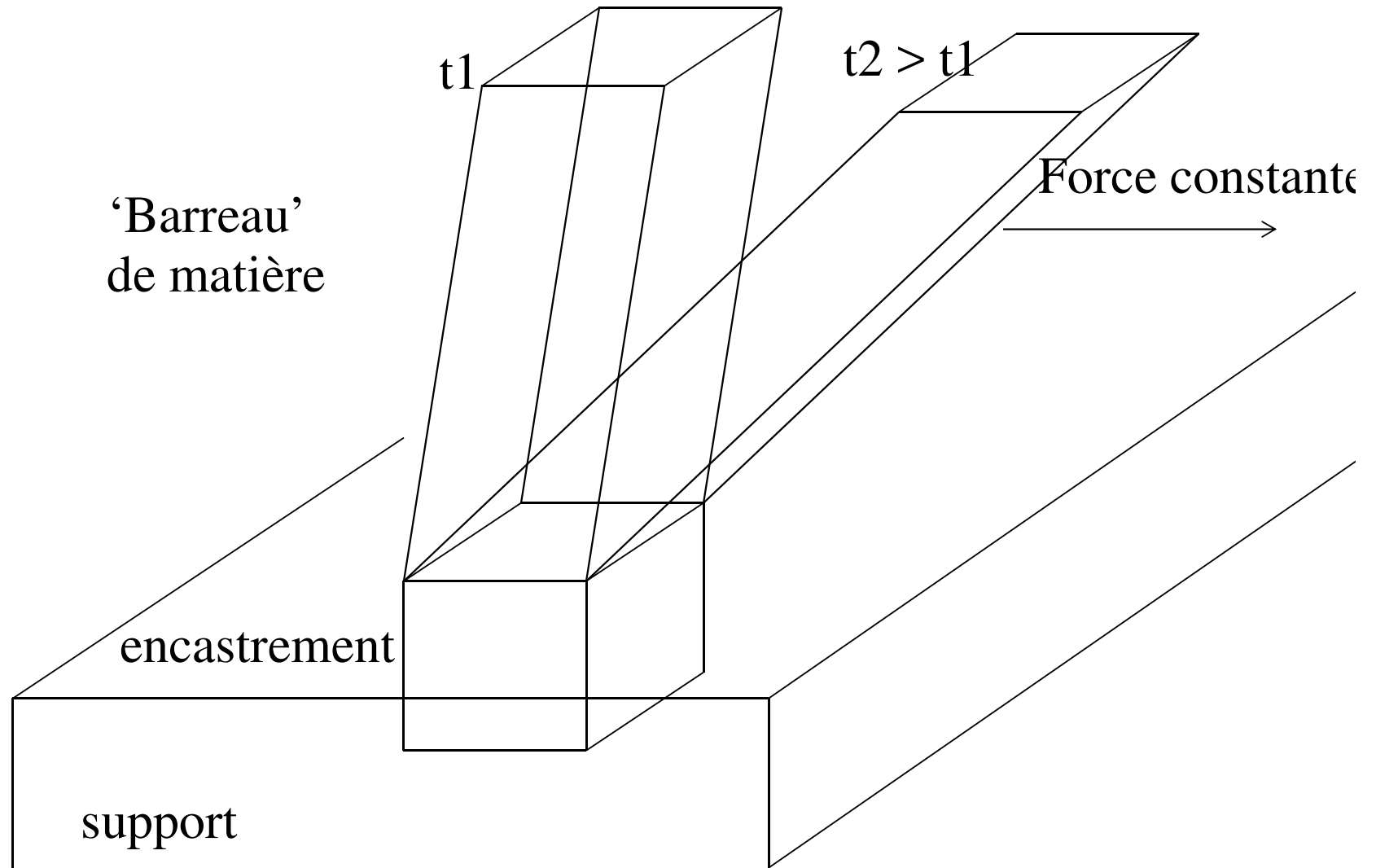
# Expérience 'mentale' permettant de déterminer la nature du milieu



# Solide : déformation limitée du barreau



# Fluide: déformation croissante avec le temps pour une force constante appliquée



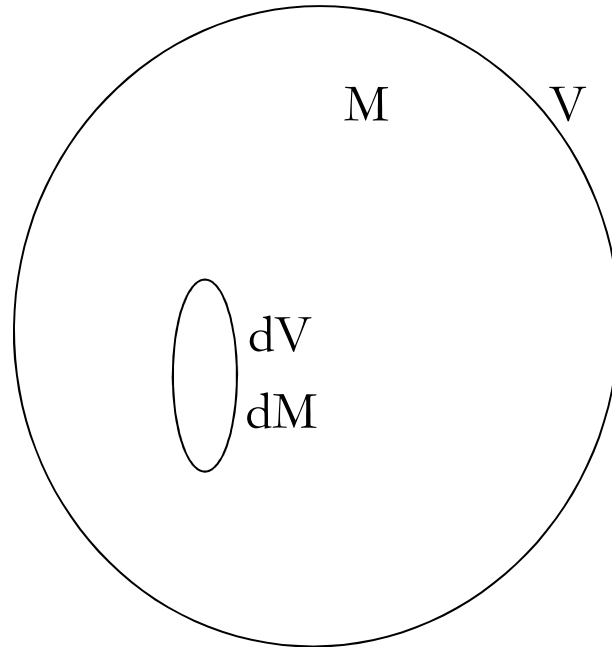
# Définition

- Un fluide est un milieu qui se déforme continuellement si on lui applique une force de cisaillement.
- Certains milieux sont solides pour de faibles forces de cisaillement, puis fluides au-delà: terre, mousses, gel..

# Densité et compressibilité

Soit un volume de fluide  $V$  renfermant la masse  $M$ .

On considère un élément de volume  $dV$  contenant  $dM$



La densité (ou masse volumique) est définie par:  $\rho = \frac{dM}{dV}$

Si on prend un autre élément de volume on obtiendra  $\rho' = \frac{dM'}{dV'}$

La densité n'est pas forcément constante (fluides compressibles).

# Forces de volume

- Exemple: le poids

Pour un solide  $\vec{p}_{\text{oids}} = M\vec{g}$

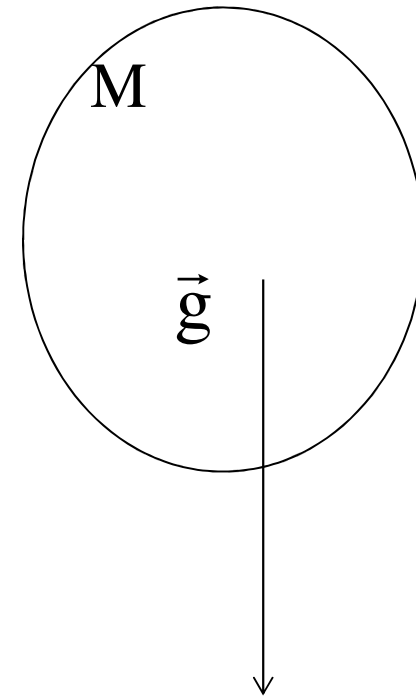
Pour un fluide, la force

élémentaire s'écrit  $d\vec{p}_{\text{oids}} = \vec{g} dM$

ce qui conduit à  $\vec{p}_{\text{oids}} = \int \rho \vec{g} dV$

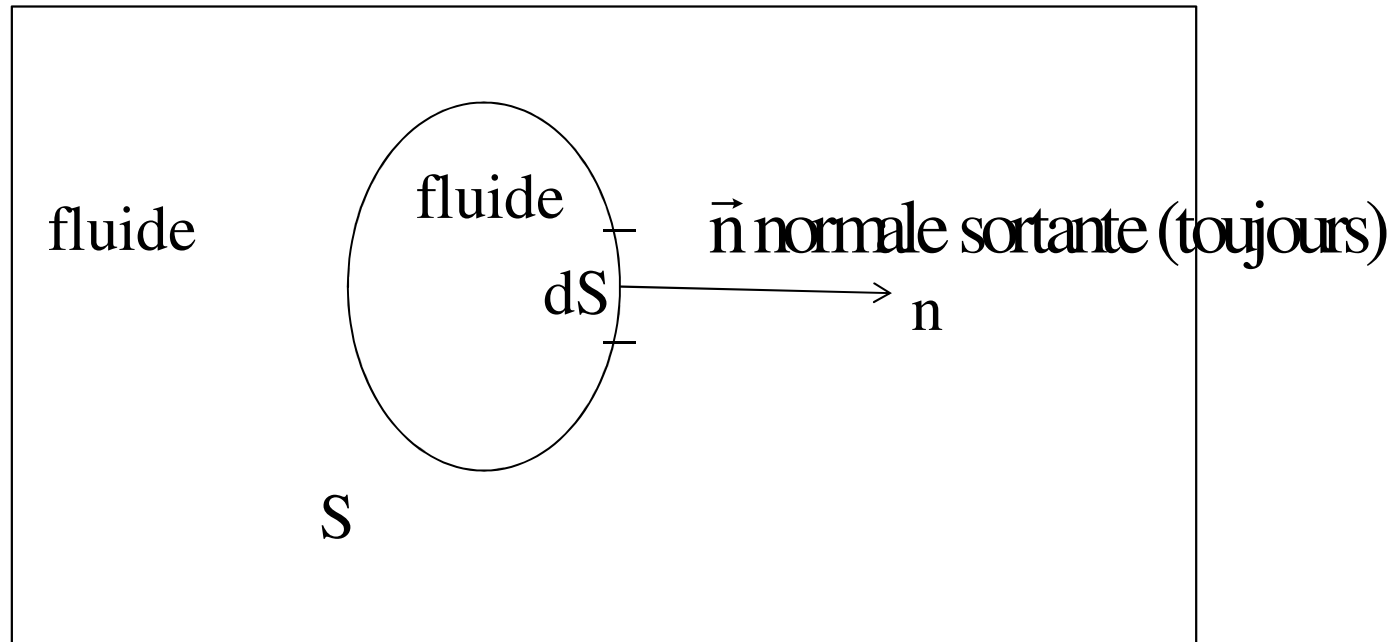
Autres champs :  $\vec{E}$  (électrique),  $\vec{B}$  (magnétique)

$$\vec{\text{force de volume}} = \int_V \rho \vec{\text{champ}} dV$$





# Forces de pression



Le volume de fluide est noyé dans le même fluide.  
Le fluide extérieur exerce une force sur la surface:

$$\vec{F}_p = - \int_S p \vec{n} dS$$

Le signe '-' provient de l'orientation de la normale.<sup>9</sup>

# Unité ?

$$d\vec{F}_p = -p \vec{n} dS$$

donc

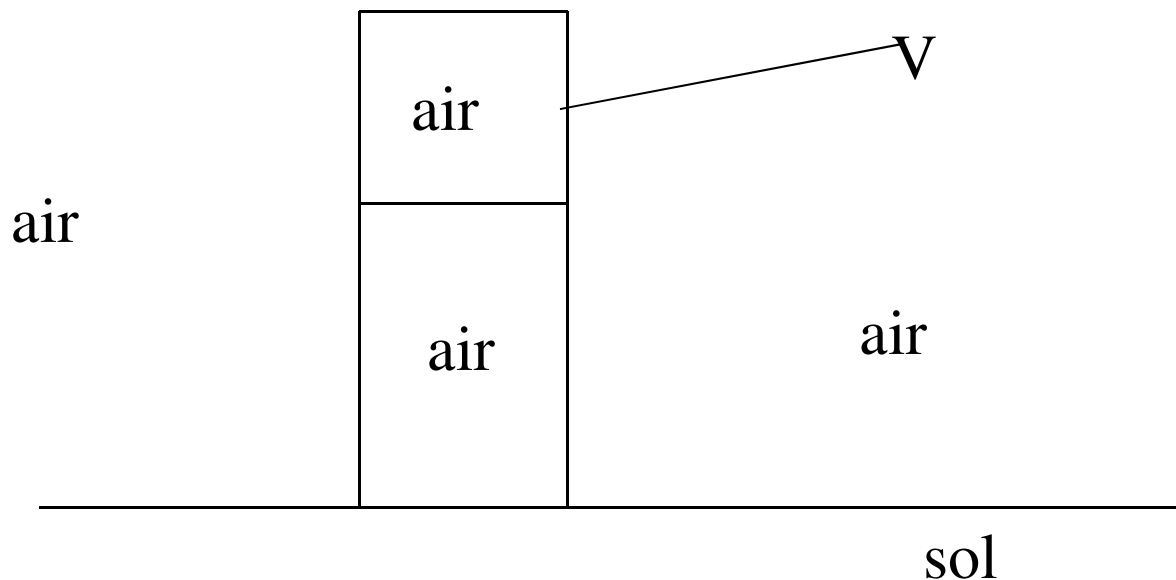
$$p = \frac{d\vec{F}_p}{dS} \vec{n}$$
$$= \frac{\text{Newtons}}{\text{m}^2}$$

Définition

$$1 \text{ Pascal} = 1 \text{ Pa} = \frac{1 \text{ Newton}}{1 \text{ m}^2}$$

# Exemple d'application des forces de volume et de surface

Equilibre statique d'un fluide – On considère un fluide immobile dans le champ de pesanteur. Il est donc en équilibre.



# Le fluide étant en équilibre

$$\sum \vec{F} = \vec{0}$$

$$\vec{p}_{\text{oids}} + \vec{F}_{\text{pression}} = \vec{0}$$

$$\int_V \rho \vec{g} dV - \int_S p \vec{n} dS = \vec{0} \quad \text{Th de Gauss} \quad \int_V \text{grad}(p) dV = \int_S p \vec{n} dS$$

$$\rho \vec{g} = \text{grad}(p)$$

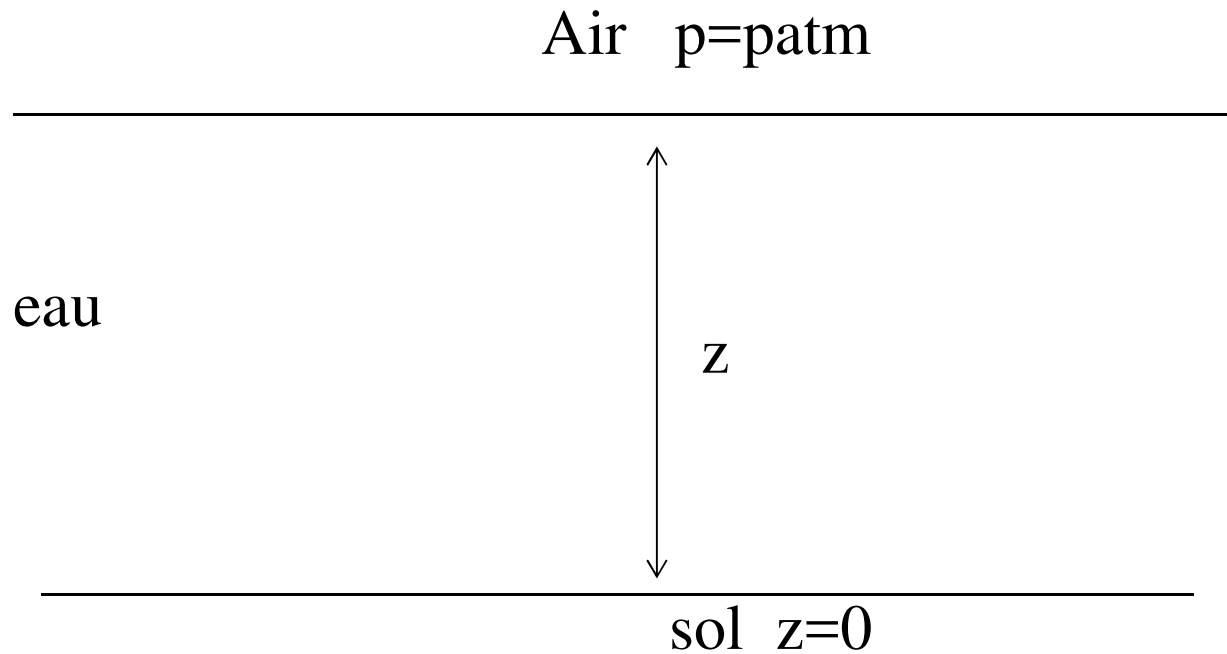
$$-\rho g \vec{k} = \frac{\partial p}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial p}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial p}{\partial z} \vec{k}$$

$$\text{Donc } dp + \rho g dz = 0$$

$$p - p_0 + \rho g(z - z_0) = 0 \quad \text{si densité constante}$$

$$p + \rho gz = p_0 + \rho gz_0$$

# Exemple



$$p_0 + \rho g z_0 = p_{atm} + \rho g z_{atm}$$

$$p_0 = 10^5 + 1000 \times 10 \times 10 = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Sous l'eau, tous les 10 m, la pression augmente de 1 atm  
→ Pbs aux tympans et oxygène dissous dans le sang

# Origine moléculaire de la pression

La théorie cinétique des gaz nous informe que, dans les conditions atmosphériques, l'agitation moléculaire anime les molécules à des vitesses de l'ordre de 500 m/s !

$$E_c = 3/2 kT = 3/2 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} T \approx 2 \cdot 10^{-23} T \text{ (joule)}$$

Mais,

$$E_c = 1/2 m v^2 \quad \text{avec} \quad m = \hat{M} / N_{\text{Avogadro}}$$

Donc,

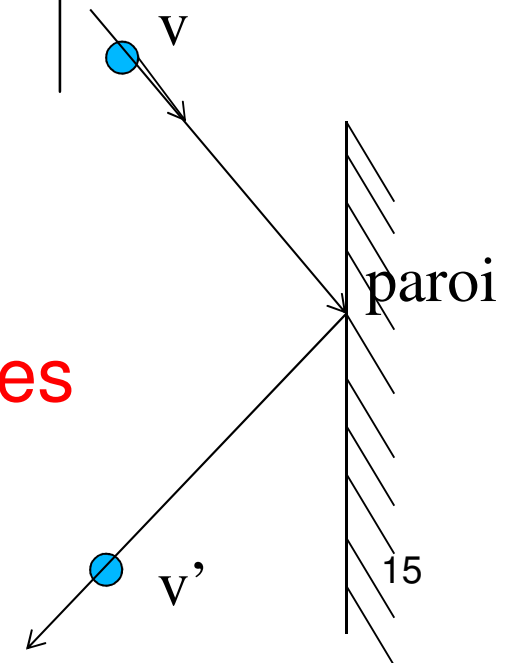
$$v = \sqrt{3kTN_{\text{av}} / \hat{M}} = \sqrt{3 \times 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} T / \hat{M}} \approx 5 \left( \frac{T}{\hat{M}} \right)^{1/2}$$

# Ordres de grandeur

Molécule	Masse molaire(kg)	vitesse d'agitation(m/ s)
O <sub>2</sub>	$32 \cdot 10^{-3}$	478
N <sub>2</sub>	$28 \cdot 10^{-3}$	511
H <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-3}$	1913
H <sub>2</sub> O	$18 \cdot 10^{-3}$	637
CO <sub>2</sub>	$44 \cdot 10^{-3}$	408

La vitesse d'agitation est un reflet de la température.

La pression correspond aux collisions des molécules sur les parois.

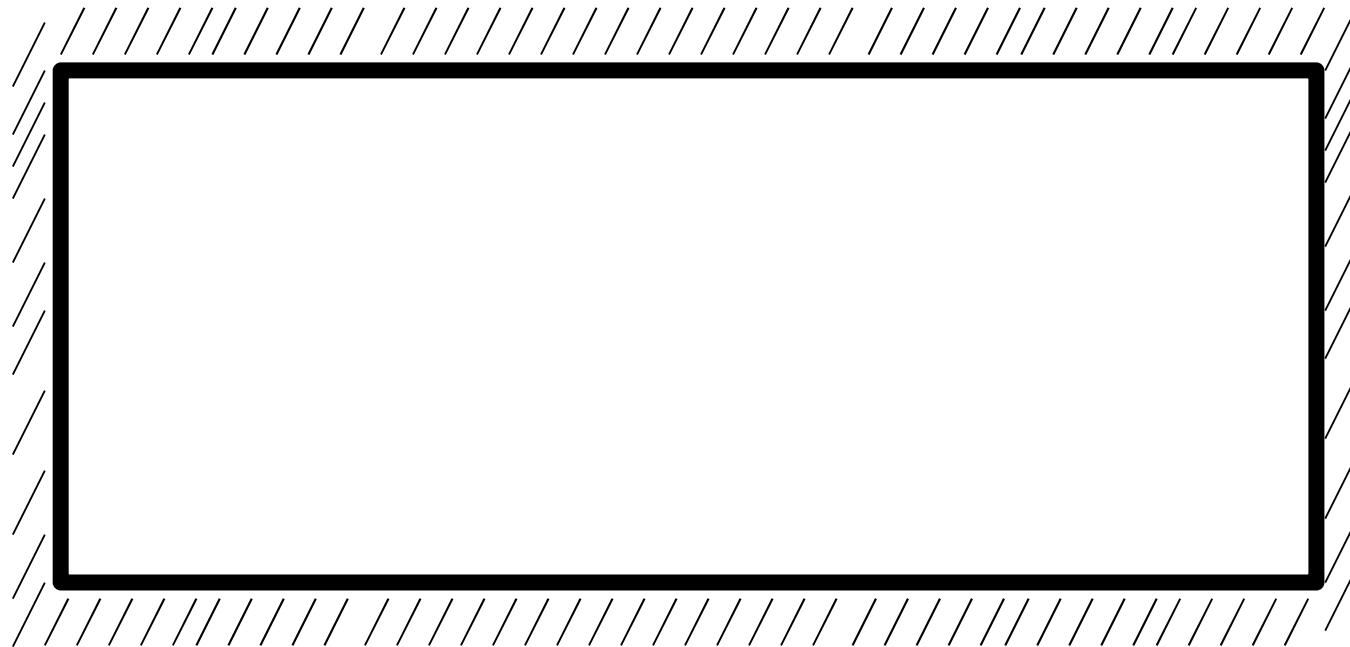


# Systemes thermodynamiques

- Un système thermodynamique est constitué d'un grand nombre de particules ou éléments.
- Il est souvent contraint par l'extérieur: environnement à température fixée, à pression fixée,...



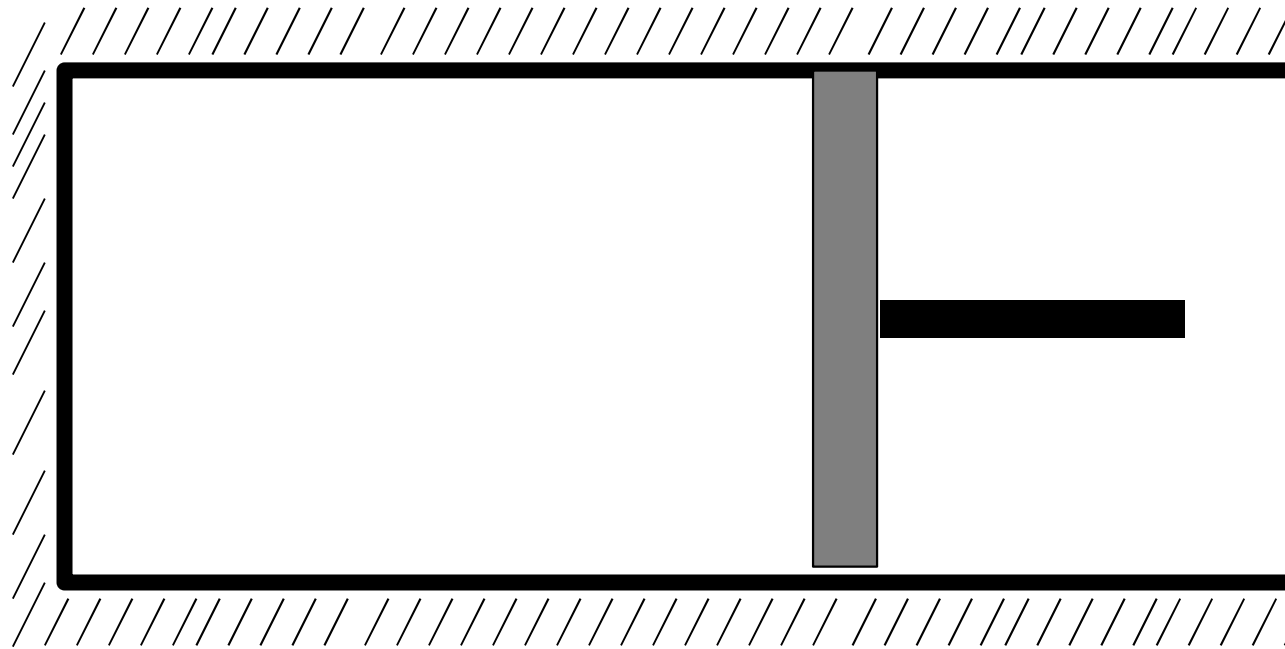
# Systeme isolé



La paroi interdit: - les échanges de masse,  
- les échanges de chaleur.

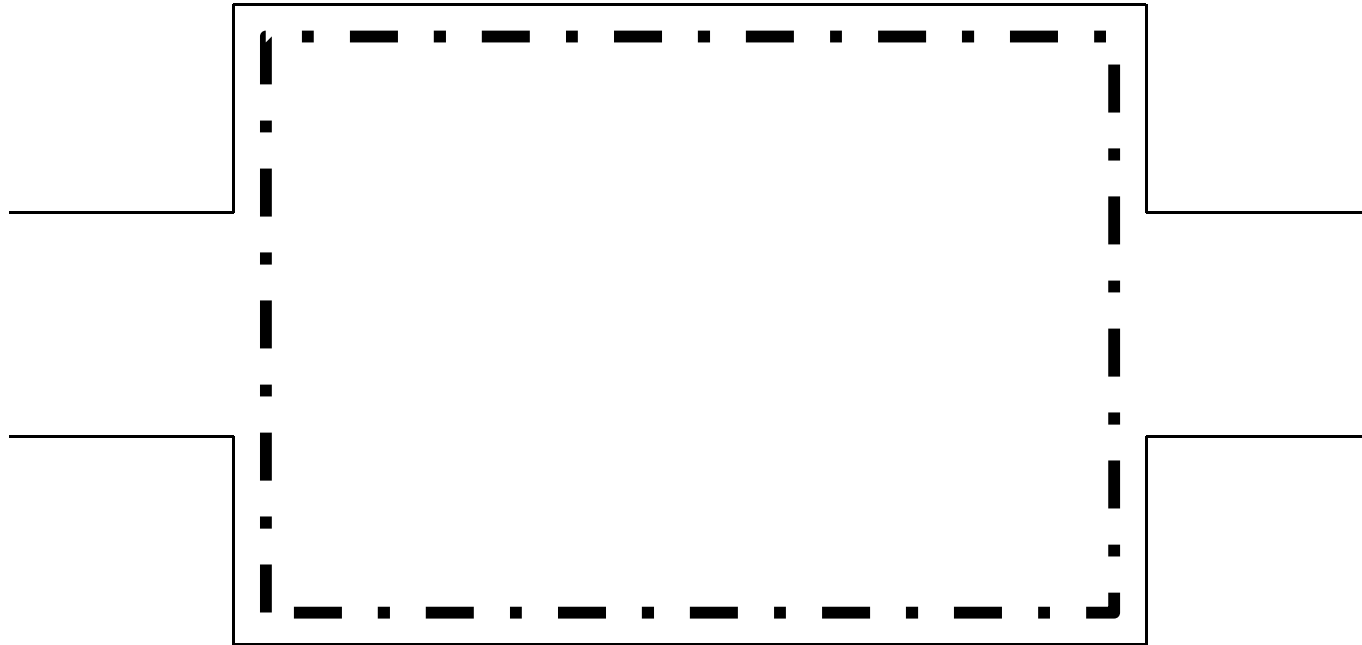
De plus, étant indéformable, elle interdit tout échange de travail.

# Systeme fermé



Les parois sont adiabatiques et imperméables MAIS déformables  
→ échange de travail.

# Systeme ouvert



- Échange de matière au travers d'un écoulement fluide (→ mécanique des fluides),
- Échange de chaleur aux parois (thermique et physique des transferts),
- Parois éventuellement mobiles → échange de travail

# Etat thermodynamique

L'état du fluide est caractérisé par:

- sa masse  $m$ , ou le nbe de moles  $n$ ,
- son volume  $V$  (m<sup>3</sup>),
- sa température  $T$  (K),
- sa pression  $P$  (Pa).

Ainsi 4 variables sont nécessaires.

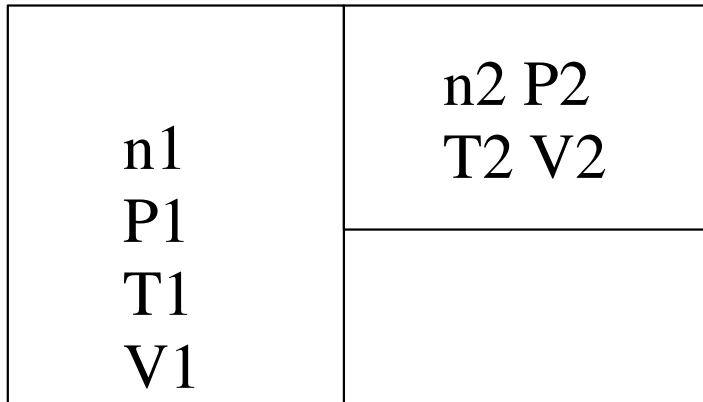
$n$  et  $V$  augmentent avec la taille du système:

variables **extensives**

$P$  et  $T$  ne dépendent pas de la taille:

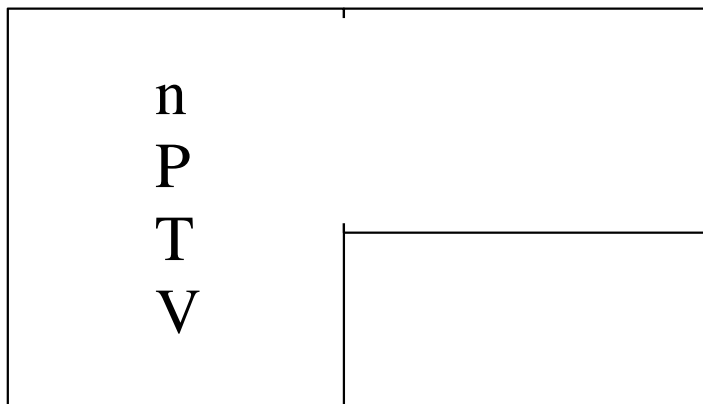
variables **intensives**.

# Exemple : Réunion de deux systèmes



Avant

$$n = n_1 + n_2$$
$$V = V_1 + V_2$$



Après

~~$$P = P_1 + P_2$$
$$T = T_1 + T_2$$~~

$$P_1 < P < P_2$$
$$T_1 < T < T_2$$

# Equation d'état

Les 4 variables ne sont pas indépendantes.

L'établissement de la relation liant ces variables a pris plus de 150 ans!

- Boyle (1662) et Mariotte (1676) établissent qu'à T constante le produit PV est également constant.
- Avogadro (1811) établit que des volumes égaux à même T et P contiennent le même nbe de molécules.
- Gay-Lussac (1810) détermine qu'à pression constante le volume occupé par une quantité de gaz est proportionnel à T.

# Gaz parfaits

- L'ensemble des observations précédentes conduit à une fonction,

$$f(n, T, P, V) = 0$$

- Les expériences permettent de préciser la relation:

$$PV - n\hat{R}T = 0$$

c'est-à-dire,

$$PV = n\hat{R}T \quad \hat{R} = 8.314 \text{ J/K/mol}$$

La loi d'état est une propriété caractéristique de la matière qui n'est pas fournie par la thermodynamique. Elle résulte d'expériences ou d'une théorie (physique statistique ici).

# Unités MKS (méca flu)

$$P = \frac{n\hat{R}T}{V} = \frac{\hat{R} n\hat{M}}{\hat{M} V} T = \frac{\hat{R} M}{\hat{M} V} T$$

On note  $R = \frac{\hat{R}}{\hat{M}}$  constante du gaz considéré ( $R_{\text{air}} = 286 \text{ J/Kg/K}$ )

$$\rho = \frac{M}{V}$$

$$P = \rho RT$$



# Remarque

$f(n, T, P, V) = 0$  est aussi appelée équation d'état incomplète.

En effet, le lien entre l'énergie interne (que nous verrons plus tard) et les variables thermo n'est pas encore précisé.

Pour le gaz parfait, la relation supplémentaire est,

$$dE = n \hat{C}_v dT$$

que l'on baptise équation d'état calorique. On verra plus tard son origine.

Cette relation n'est pas la première loi de la thermo. C'est une équation d'état, toujours vraie quelle que soit la transformation, si le gaz est parfait.

# Lois d'état de gaz réels

Il en existe de nombreuses: gaz denses, liquides, polymères etc.

- Noble-Abel  $P(V-b) = n\hat{R}T$

contient un effet répulsif à courte distance.

Lorsque les molécules se rapprochent 'trop', tellement que  $V$  s'approche de 'b' (covolume), la pression tend vers l'infini pour séparer les molécule (les détendre).

Utile pour les gaz denses ( $\rho < 1000 \text{ kg/m}^3$ ) : moteurs à poudre, canons etc.

# Loi d'état pour liquides et solides

Le son se propage dans les solides et les liquides (et bien sûr dans les gaz). Ces matériaux sont donc tous compressibles (plus ou moins):

Def :

$$c^2 = \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s$$

Contrairement aux gaz, les molécules de liquides et solides ne sont pas libres de voler dans tous les sens à 500 m/s... Des forces cristallines (électromagnétiques) les maintiennent presque immobiles.

$$P = \frac{n\hat{R}T}{V} - \gamma P_\infty$$

agitation  $\longrightarrow$   $\longleftarrow$  attraction  
(aimant)

# suite

- Dans la littérature on trouve cette équation d'état sous l'appellation 'stiffened gas' (gaz raide). En unités MKS elle s'écrit:

$$P = (\gamma - 1)\rho e - \gamma P_\infty$$

$$e = \frac{P + \gamma P_\infty}{P + P_\infty} C_v T$$

# Equation d'état de van der Waals

- Nous avons vu trois effets présents dans la matière:
  - agitation moléculaire:  $n\hat{R}T$
  - répulsion à courte distance :  $(V-b)$
  - attraction à courte distance :  $-\gamma P_\infty$

La première formulation mêlant ces 3 effets est due à van der Waals (1873)

$$P = \frac{n\hat{R}T}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad \leftarrow \begin{array}{l} \text{attraction} \\ \text{non} \\ \text{constante} \end{array}$$

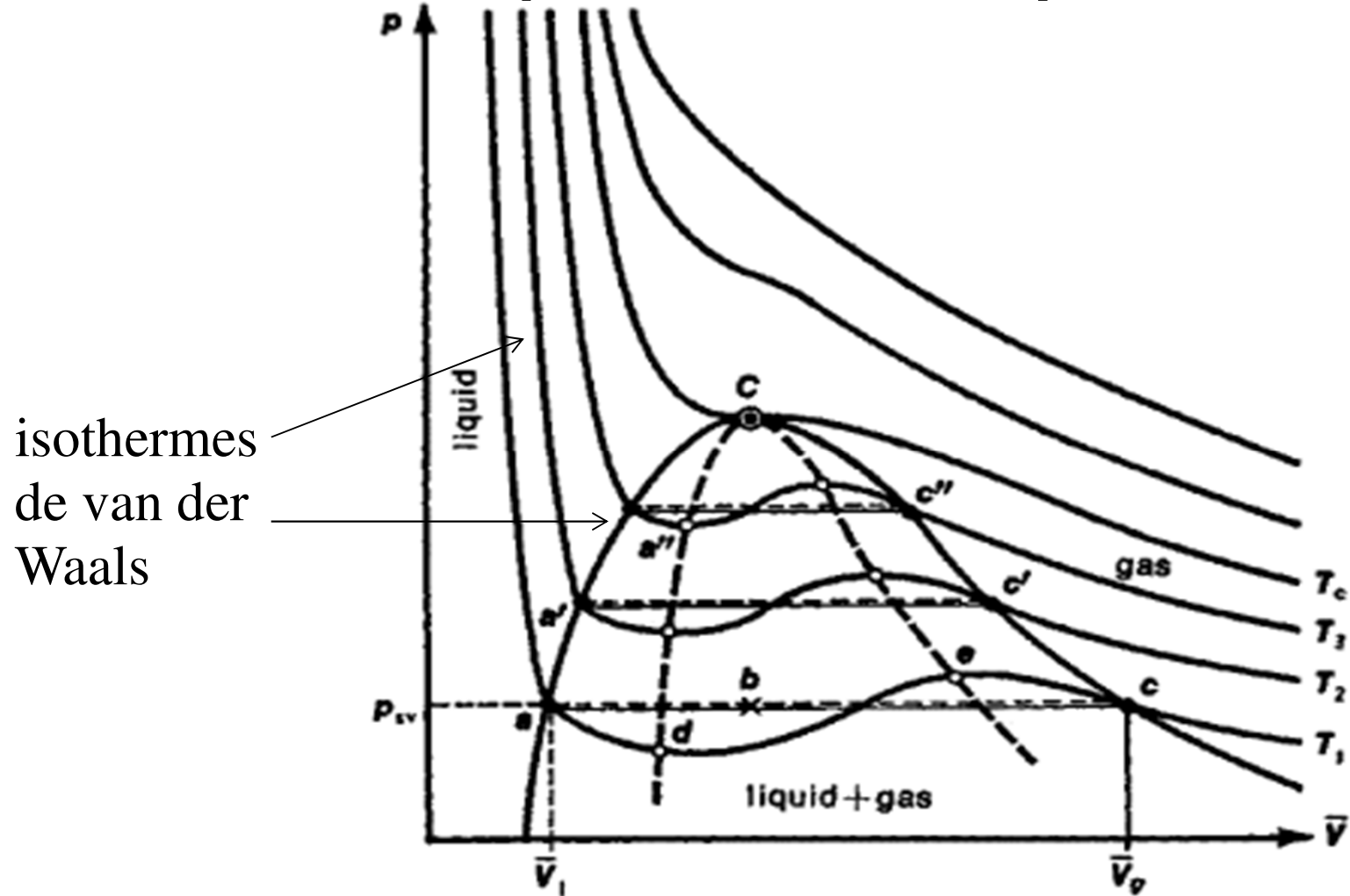
# Attraction fonction du volume

- ou fonction de la densité

$$P = \frac{\rho RT}{1 - \rho b} - a\rho^2$$

- ou de la distance intermoléculaire.
- Tentative de traitement de la transition de phase avec effets attractifs évanescents pour reproduire le comportement volatil des gaz.

# Diagramme de phase



Bonne reproduction des différents états de la matière, y compris de la transition liquide – vapeur.

# MAIS ...

il y a un défaut. La vitesse du son au carré,

$$c^2 = \left. \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s$$

n'est pas définie dans la zone de transition de phase.

Problématique toujours d'actualité en recherche.



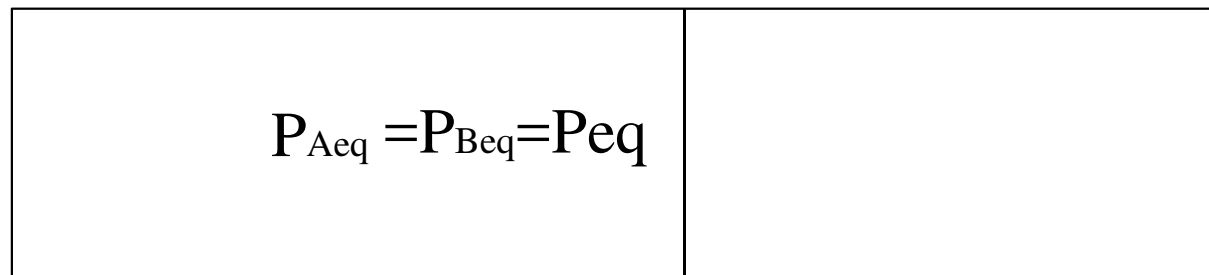
# Les différents types d'équilibre

- Equilibre mécanique



Piston matériel ou immatériel (surface de contact entre les deux gaz)

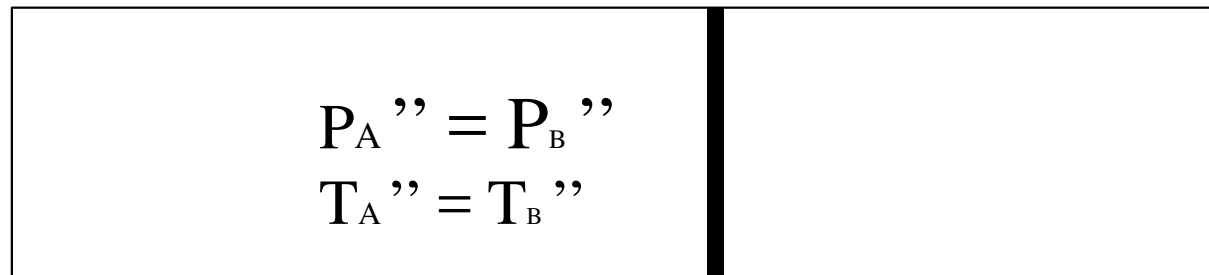
Le piston va se déplacer jusqu'à ce que les pressions soient égales: équilibre mécanique atteint



# Equilibre thermique



A l'équilibre:



# Equilibre chimique



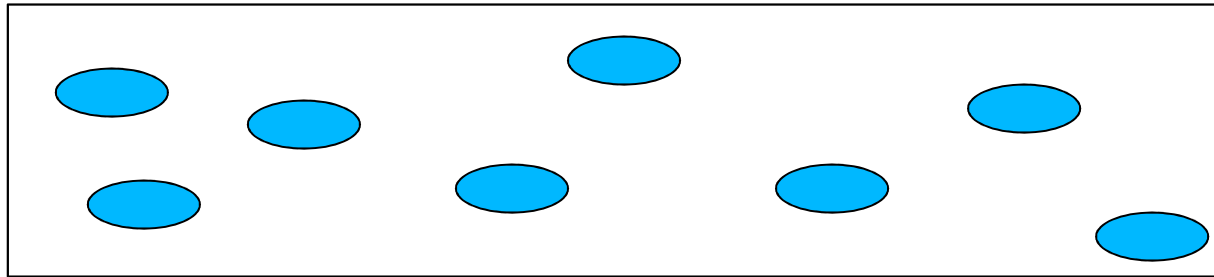
Mélange de H2 dans O2 puis combustion.

A l'équilibre:

T uniforme  
P uniforme  
H2O uniforme  
Puis un peu de H2, O2, OH etc.

L'état d'équilibre est atteint lorsque plus rien n'évolue.

# Equilibre de phase



Gouttes d'eau + vapeur par exemple.

L'équilibre est atteint lorsque toutes les grandeurs sont uniformes en espace et invariantes en temps.

Un système est dit en équilibre thermodynamique si les équilibres mécanique, thermique, chimique et de phase sont tous atteints.

# Transformations type

- Isobare :  $p=cste$ ,
- Isochore:  $V=cste$ ,
- Isotherme:  $T=cste$ ,
- Adiabatique: pas d'échange de chaleur avec l'extérieur
  - soit transformation très rapide, telle que les échanges n'ont pas le temps de s'opérer avec l'extérieur (moteur par exemple),
  - soit paroi parfaitement calorifugée.

# Traitement mathématique des variations

- On a le droit d'écrire

$$\int_1^2 dP = P_2 - P_1$$

Les pressions  $P_1$  ou  $P_2$  ont un sens physique, ainsi que leur différence.

- On n'a PAS le droit d'écrire

~~$$\int_1^2 \delta Q = Q_2 - Q_1$$~~

Car  $Q_1$  ou  $Q_2$  ne représentent rien. Seule la quantité  $\Delta Q$  a un sens:

$$\int_1^2 \delta Q = \Delta Q = Q_{1-2}$$