

mini Manuel de Thermodynamique

Cours + Exercices

Jean-Noël Foussard

Maître de conférences à l'INSA de Toulouse

Stéphane Mathé

Professeur agrégé de chimie à l'INSA de Toulouse

2^e édition

DUNOD

© Dunod, 2009, 2018
11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff
www.dunod.com
ISBN 978-2-10-079277-1

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Table des matières

Table des matières

III

1	Notions fondamentales	1
1.1	La thermodynamique	1
1.2	La notion de système	2
	Définition	2
	Les différents types de systèmes	3
	Description de l'état d'un système	5
	Homogénéité et hétérogénéité d'un système	9
1.3	Évolution d'un système	10
	État de repos et état d'équilibre d'un système	10
	La notion de transformation	11
1.4	Fonction d'état et grandeur de transformation	14
1.5	Les systèmes thermoélastiques physiques	16
	Équations d'état	17
	Les coefficients thermoélastiques	18
1.6	Le modèle du gaz parfait	18
	Approche expérimentale du gaz parfait	19
	Définition du gaz parfait	19
	Mélange de gaz parfaits	21
	Points clefs	26
	Exercices	27
	Solutions	29
2	Travail et chaleur	34
2.1	L'échange de travail avec l'extérieur	34
	Les travaux mécaniques	35
	Les autres travaux	39

2.2 L'échange de chaleur avec l'extérieur	40
La notion de chaleur	40
L'échange de chaleur	41
Coefficients calorimétriques, capacités calorifiques	42
La notion de source thermique	46
Points clefs	47
Exercices	48
Solutions	49

3 Le premier principe **54**

3.1 Le premier principe et l'énergie interne	54
Énoncé du premier principe	55
Premier principe et transformation ouverte	55
Conséquence du premier principe	55
L'énergie interne d'un système, fonction d'état	56
3.2 Application au gaz parfait	58
La loi de Joule	59
Conséquences pour le gaz parfait	60
Points clefs	64
Exercices	66
Solutions	67

4 La fonction enthalpie **71**

4.1 Cas des systèmes fermés	72
Intérêt de la fonction enthalpie	72
Cas d'un système thermoélastique physique homogène	72
Cas particulier du gaz parfait	73
4.2 Introduction aux systèmes ouverts	76
Bases de l'étude d'un écoulement	76
Bilan de matière	76
Le travail de transvasement	78
Le bilan énergétique	79
Cas particulier d'un système ouvert stationnaire	80
La détente de Joule et Thomson	83
Points clefs	87

Exercices	88
Solutions	90
5 Le deuxième principe	92
5.1 Les insuffisances du premier principe	93
Transformation cyclique monotherme	93
La notion de qualité de l'énergie	94
Le niveau de transfert de la chaleur	94
5.2 Le deuxième principe	95
Relation de définition de l'entropie	95
Bilan entropique et deuxième principe	97
Bilan entropique des systèmes ouverts en régime stationnaire	98
Conséquences du deuxième principe	98
Spontanéité d'une transformation	100
5.3 Entropie et système thermoélastique	101
L'équation fondamentale de Gibbs	101
Entropie et variables d'état	101
Troisième principe et signification physique de l'entropie	103
5.4 Les fonctions dérivées de l'entropie	105
Énergie libre et enthalpie libre	107
Énergie libre par rapport à l'ambiance	107
Enthalpie libre par rapport à l'ambiance	108
Points clefs	110
Exercices	113
Solutions	114
6 Grandeurs de réaction	116
6.1 Notions préliminaires	116
La notion d'équation bilan	117
Conditions d'étude des échanges d'énergie	118
La notion d'avancement de réaction	119
Grandeurs de réaction	121
6.2 Enthalpie et énergie interne de réaction	123
Réactions isothermes et isobares	123
Enthalpie de réaction et température	124

Réactions isothermes et isochores	126
Relation entre les deux grandeurs de réaction	127

6.3 Détermination des grandeurs de réaction **129**

La notion d'état standard	129
La notion d'enthalpie standard de formation	131
Combinaison de réactions, la loi de Hess	131

Points clefs 138

Exercices 143

Solutions 145

7 Thermodynamique du corps pur **150**

7.1 Notions de base sur le corps pur **150**

Changements d'état d'un corps pur	151
Le phénomène de vaporisation	153
Le phénomène de l'ébullition	156
Enthalpie libre molaire d'un corps pur	157
Entropie absolue d'un corps pur	159

7.2 Aspect thermodynamique **162**

Évolution et équilibre	162
La notion de variance	164
La relation fondamentale de Clapeyron	167
Représentation graphique	172
Les retards aux transitions de phase	176

Points clefs 177

Exercices 179

Solutions 181

8 Les fluides réels **185**

8.1 Les isothermes d'Andrews **185**

Évolution isotherme d'un fluide réel	185
La règle des moments	187

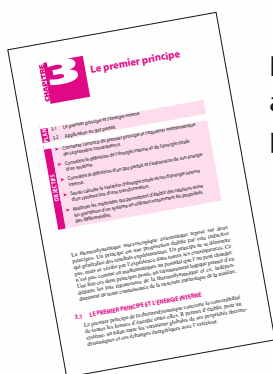
8.2 Équation d'état des fluides réels **189**

L'équation de Van der Waals	189
L'équation de Redlich-Kwong	190
L'équation de Peng-Robinson	193

8.3	Calcul des fonctions thermodynamiques des fluides réels	196
	La notion de grandeur résiduelle	197
	Expression des grandeurs résiduelles	198
	Équations d'état et grandeurs résiduelles	200
8.4	Les diagrammes thermodynamiques	201
	Grandeurs relatives à un fluide homogène	201
	Les diagrammes entropique et enthalpique	204
	Points clefs	213
	Exercices	215
	Solutions	216
9	Les machines thermiques	223
9.1	Les différents types de machines dithermes	223
	Les machines motrices	224
	Les machines réceptrices	226
9.2	Étude des machines dithermes motrices	226
	Machine motrice à combustion externe	226
	La machine de référence de Carnot	228
	Améliorations de la machine de Carnot	231
	La notion de rendement isentropique	233
9.3	Étude des machines dithermes réceptrices	235
	Points clefs	239
	Exercice	240
	Solution	242
	Index	245

Comment utiliser le Mini-Manuel

La page d'entrée de chapitre



Elle donne le plan du cours, ainsi qu'un rappel des objectifs pédagogiques du chapitre.

Le cours

Le cours, concis et structuré, expose les notions importantes du programme.

Les rubriques



Une erreur à éviter



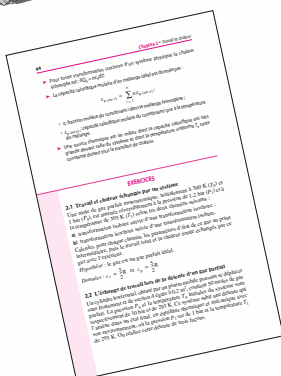
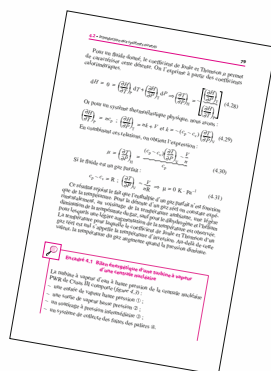
Un peu de méthode



Un exemple pour comprendre



Les points clés à retenir



Les exercices

Ils sont proposés en fin de chapitre, avec leurs solutions, pour se tester tout au long de l'année.

Notions fondamentales

PLAN

- 1.1 La thermodynamique
- 1.2 La notion de système
- 1.3 Évolution d'un système
- 1.4 Fonction d'état et grandeur de transformation
- 1.5 Les systèmes thermoélastiques physiques
- 1.6 Le modèle du gaz parfait

OBJECTIFS

- Connaître le sens très précis des termes utilisés par le thermodynamicien afin d'appréhender au mieux les lois de la thermodynamique.
- Maîtriser les outils mathématiques qui permettent la résolution d'un problème de thermodynamique.
- Connaître les caractéristiques et le domaine d'application du modèle gaz parfait.

1.1 LA THERMODYNAMIQUE

Le terme « thermodynamique » vient de deux mots grecs : *thermos* (le feu) et *dunamicos* (la puissance). Cette discipline apparaît donc comme la science qui traite des relations entre les phénomènes thermiques et les phénomènes mécaniques. Si cette conception correspond bien aux travaux réalisés aux XVIII^e et XIX^e siècles, ce rôle initial est largement dépassé de nos jours. En effet, cette science ne constitue pas vraiment un chapitre de plus de la physique ou de la chimie car les principes qu'elle décrit s'appliquent universellement à un grand nombre de problématiques et ce dans tous les domaines.

La thermodynamique est la science des transformations de la matière, de l'énergie et des états d'équilibre.

Il existe deux approches de la thermodynamique :

- Une approche globale qui repose sur trois principes admis une fois pour toutes et dont on déduit par un raisonnement purement logique les différentes lois de la thermodynamique. Cet aspect, de type phénoménologique, fait intervenir un très petit nombre de variables. C'est dans ces conditions que l'on parle de thermodynamique macroscopique axiomatique, objet de ce cours.
- Une approche microscopique qui prend en compte chaque particule élémentaire réelle contenue dans le système étudié. Ce point de vue met en œuvre de nombreuses variables et engendre des calculs mathématiques relativement complexes. Dans ce deuxième cas on parle de thermodynamique microscopique ou de thermodynamique statistique.



Ce deuxième point de vue n'est nullement incompatible avec le précédent car, par le biais d'hypothèses convenables et d'un traitement statistique des variables, on peut accéder aux grandeurs macroscopiques, telles que la pression et la température, utilisées pour décrire les systèmes en thermodynamique macroscopique.

1.2 LA NOTION DE SYSTÈME

La thermodynamique classique étudie les échanges de matière et d'énergie qui ont lieu entre un milieu matériel appelé système macroscopique et son environnement appelé extérieur.



Il n'est pas possible de résoudre un problème de thermodynamique tant que l'on n'a pas défini avec précision ces deux entités.

Définition

Un système macroscopique est la portion d'espace, limitée par une surface réelle ou fictive, contenant la matière étudiée. Il est constitué d'un grand nombre de particules (atomes ou molécules).



L'expression « grand nombre de particules » a son importance car dans ces conditions il est possible de caractériser le système par les valeurs moyennes, au sens statistique du terme, des variables qui servent à le décrire. Ce sont ces valeurs moyennes qui sont accessibles lors des mesures.

On appelle extérieur tout ce qui n'appartient pas au système. L'ensemble système plus extérieur constitue l'Univers.

L'Univers thermodynamique (*figure 1.1*) a bien souvent des dimensions très limitées (la portion de l'Univers astronomique en interaction avec le système).

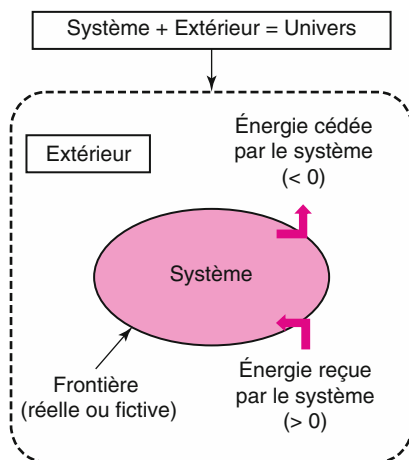


Figure 1.1 La notion de système.

Il faut toujours définir avec précision la nature et la frontière du système. La frontière d'un système peut parfois être fictive sans que cela ne porte à conséquence, l'essentiel étant de bien définir le système.



Exemple 1.1. Pour un gaz enfermé dans un cylindre muni d'un piston coulissant, il est judicieux d'adopter comme système la seule masse gazeuse. Dès lors l'extérieur sera constitué par tout le reste (organes liés au piston et piston lui-même, parois du cylindre, atmosphère environnante, etc.). Bien que faisant partie de l'extérieur, les parois du cylindre et le piston constituent la frontière visible de notre système.

Les différents types de systèmes

Lors des échanges entre un système et l'extérieur, on distingue les transferts de matière et les transferts d'énergie.

Par convention, celle dite du banquier, tout ce que le système reçoit de l'extérieur est compté positivement, tandis que tout ce qu'il cède à l'extérieur est compté négativement.

Ces considérations permettent de définir les deux types de systèmes rencontrés en thermodynamique macroscopique (*tableau 1.1*).

TABLEAU 1.1 DIFFÉRENTS TYPES DE SYSTÈMES THERMODYNAMIQUES.

Nature du système	Fermé	Ouvert
Échange de matière	Non	Oui
Échange d'énergie	Oui	Oui

Un système fermé qui n’échange pas d’énergie est appelé système isolé. De par sa définition même, l’Univers thermodynamique est isolé.



Exemple 1.2. Différents types de systèmes

- La matière solide d’une bougie allumée constitue un système ouvert car de la matière solide est consommée et part à l’extérieur.
- Un moteur à explosion en fonctionnement constitue un système ouvert car de l’air et du carburant entrent et les gaz brûlés sortent.
- Un réveil matin en train de sonner constitue un système fermé car il n’y a pas d’échange de matière avec l’extérieur.
- L’eau liquide qui bout dans une casserole constitue un système ouvert car de l’eau liquide change d’état et quitte le système.
- L’air contenu dans une chambre à air constitue un système fermé si la chambre à air est étanche.

Une classification des systèmes fermés est résumée dans le *tableau 1.2*.

TABLEAU 1.2 CLASSIFICATIONS DES SYSTÈMES FERMÉS.

Nature du système	Caractéristique
Physique	Sa composition reste constante
Chimique	Sa composition varie suite à des réactions chimiques
Physico-chimique	Sa composition varie suite à des équilibres entre phases
Thermoélastique	N’échange avec l’extérieur que des travaux mécaniques

Nous n’étudierons pas les systèmes pour lesquels les effets de surface sont importants (les systèmes émulsionnés) et les systèmes de type stellaire.