

Vocabulaire de la thermodynamique

Introduction

Ce premier chapitre a pour but d'établir le vocabulaire de la thermodynamique. Dans cette partie introductive, une approche pragmatique de la thermodynamique a été préférée à une approche axiomatique.

Dans un premier temps, nous verrons ce qu'est un système thermodynamique à l'équilibre. Puis dans un second temps, nous détaillerons comment le caractériser grâce à ses variables d'état.

Plan du chapitre 15

A. Qu'est-ce qu'un système thermodynamique ?

- | | |
|---|---|
| 1. Définitions | x |
| 2. Échelles de description | x |
| 3. Types de système thermodynamique | x |

B. Comment caractériser un système thermodynamique ?

- | | |
|---|---|
| 1. Grandeurs physiques et système thermodynamique | x |
| 2. État d'équilibre..... | x |
| 3. Variables d'état et état d'équilibre | x |

C. Quelques grandeurs physiques et variables d'état

- | | |
|--|---|
| 1. Nombre de constituants N , nombre de moles n , masse m | x |
| 2. Volume V et ses dérivés..... | x |
| 3. Pression P | x |
| 4. Température T | x |
| 5. Énergie interne U , énergies internes molaire U_m et massique u | x |
| 6. Enthalpie H , enthalpies molaire H_m et massique h | x |

D. Caractérisation expérimentale

- | | |
|--|---|
| 1. Capacités thermiques à volume constant C_V | x |
| 2. Capacités thermiques à pression constante C_P | x |

- | | |
|----------------|---|
| Méthodes | x |
|----------------|---|

A. Qu'est-ce qu'un système thermodynamique ?

A.1. Définitions

Comme en mécanique, l'étude d'un problème thermodynamique démarre par la définition du système considéré.

Définition 1

Système

Un système physique (Σ) est un ensemble de corps (solides, liquides et (ou) gazeux) délimité par une **surface fermée** ; cette surface pouvant être réelle ou virtuelle. Ce qui est situé à l'extérieur de la surface fermée est appelé **milieu extérieur**.

Pour illustrer, considérons un glaçon de masse $m = 1$ g, placé dans un congélateur. Ce dernier peut constituer un système physique (Σ) dont la surface de contour naturelle, qui le sépare du milieu extérieur, est matérialisée par ses parois réelles (schéma de gauche en pointillés). Cependant, il est possible de choisir comme système physique (Σ) le glaçon et une partie de l'air qui l'entoure. Dans ce cas, la surface qui sépare le système du milieu extérieur est virtuelle (schéma de droite en pointillés).

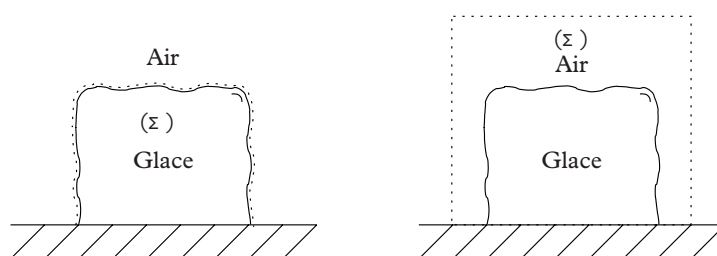


Fig. 1. Deux systèmes physiques.

Par ailleurs, un système physique quelconque contient en général un très grand nombre de constituants (molécules, particules, ...). À partir de ce constat, on peut définir un système thermodynamique.

Définition 2

Système thermodynamique¹

On appelle système thermodynamique (Σ) tout système physique qui contient un très grand nombre N de constituants.

1. En réalité, un système thermodynamique est plutôt un système physique sur lequel on applique les lois de thermodynamique. Ensuite, on constate de façon pragmatique que la plupart des systèmes thermodynamiques contiennent un grand nombre de particules.

Le glaçon précédemment défini constitue bien évidemment un système thermodynamique car le nombre de molécules d'eau contenue dans ce dernier est très grand. En général, le nombre de constituants N est de l'ordre du nombre d'Avogadro N_a défini par :

$$N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Dans le glaçon, le nombre N de molécules d'eau est :

$$N = \frac{m N_a}{M_{\text{eau}}} = \frac{1}{18} 6,0 \cdot 10^{23} \approx 3,3 \cdot 10^{22} \text{ molécules}$$

où $M_{\text{eau}} = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la masse molaire de l'eau et m la masse du glaçon. Ainsi, il y a trente mille milliards de milliards de molécules d'eau dans le glaçon. Pour caractériser entièrement le système, il faudrait alors connaître les positions et les vitesses des N constituants à chaque instant. Elles sont déter-

minées grâce aux lois de la dynamique. Il faudrait résoudre $6N$ équations à $6N$ inconnues ($3N$ inconnues pour les coordonnées de position et $3N$ inconnues pour les composantes de vitesse). Le nombre N étant très important, il est totalement illusoire de vouloir résoudre ce système même avec les ordinateurs les plus puissants. Pour contourner ce problème, deux approches sont alors possibles. La première, plutôt phénoménologique, ne considère que les propriétés macroscopiques du système : c'est la **thermodynamique**. Quant à la seconde, elle s'intéresse à la structure microscopique du système : c'est la **physique statistique**. Ces deux approches sont cohérentes entre elles et conduisent aux mêmes résultats.

A.2. Échelles de description

Pour étudier un système thermodynamique, il existe plusieurs échelles de description possibles et ces échelles dépendent du système lui-même. Par exemple, un glaçon pourrait être décrit par les trois niveaux de description suivants.

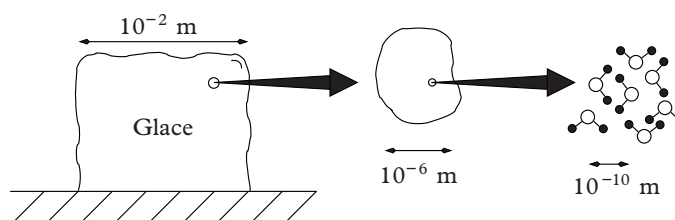


Fig. 2. Différentes échelles.

- **Échelle microscopique :** C'est l'échelle des molécules d'eau c'est-à-dire des constituants élémentaires du système. Pour caractériser entièrement le système à cette échelle, il est nécessaire de connaître la vitesse et la position de chaque molécule ou d'utiliser la physique statistique. Ici l'ordre de grandeur de cette échelle est de quelques Angström (10^{-10} m).
- **Échelle macroscopique :** C'est l'échelle du glaçon ou, plus généralement, celle du quotidien. À cette échelle, pour déterminer l'état d'un système, l'approche est plutôt phénoménologique et elle ne prend en compte que les propriétés moyennes macroscopiques du système. Ici l'ordre de grandeur de cette échelle est de quelques centimètres (10^{-2} m).
- **Échelle mésoscopique :** C'est l'échelle intermédiaire entre l'échelle microscopique et l'échelle macroscopique. À cette échelle, les propriétés du système sont moyennées localement. L'ordre de grandeur de l'échelle mésoscopique est de quelques micromètres (10^{-6} m).

Dans le cadre du programme de première année, la description est surtout faite à l'échelle macroscopique et l'accent est mis sur le lien entre les phénomènes microscopiques et la mesure de leurs grandeurs macroscopiques associées.

A.3. Types de système thermodynamique

Enfin, pour définir entièrement un système thermodynamique, outre son échelle de description il faut identifier s'il est isolé, fermé ou ouvert. La définition associée à chacun de ces types est la suivante.

- Un système thermodynamique (Σ) est dit **isolé** s'il n'échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur.
- Un système thermodynamique (Σ) est dit **fermé** s'il échange de l'énergie avec le milieu extérieur mais pas de matière.
- Un système thermodynamique (Σ) est dit **ouvert** s'il échange de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

Ainsi, un glaçon placé dans une bouteille isotherme (ou dans un vase de Dewar) est un système isolé car il ne peut échanger ni énergie, ni matière avec l'extérieur. En revanche, avant qu'il ne fonde, mais laissé à l'air libre, il constitue un système fermé car il n'échange que de l'énergie avec le milieu extérieur. Enfin, lorsqu'il commence à fondre, il devient un système ouvert, car de l'eau liquide s'échappe de la surface fermée qui le sépare du milieu extérieur.

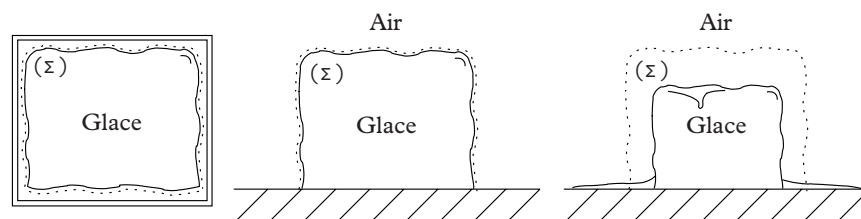


Fig. 3. Différents types de système : isolé, fermé et ouvert.

Pour conclure, le préalable à toute étude thermodynamique est de bien définir le système et d'identifier son type (isolé, fermé ou ouvert). À présent, intéressons nous à sa caractérisation.

B. Comment caractériser un système thermodynamique ?

B.1. Grandeurs physiques et système thermodynamique

B.1.1. Grandeurs physiques

Pour décrire l'état macroscopique d'un système thermodynamique (Σ), il est possible d'utiliser certaines grandeurs physiques indépendantes. Ces grandeurs peuvent être de natures très différentes. Certaines sont constitutives du système (nombre de constituants N , nombre de moles n , masse m), d'autres sont d'origine mécanique (pression P), géométrique (volume V , surface S , longueur L), thermique (température T , entropie), électrique (potentiel électrique, charge q , polarisation \mathcal{P}), magnétique (aimantation \overline{M}). Ces grandeurs physiques peuvent être **scalaires** (telles que la pression, la température ou le volume) ou **vectorielles** (telles que la polarisation ou l'aimantation). Enfin, certaines grandeurs peuvent dépendre à la fois du temps et de l'endroit du système où elles sont mesurées^{2,3}.

2. Dans ce cas-là, la grandeur physique \mathcal{G} s'écrit en un point M du système $\mathcal{G}(M, t)$.

3. Parfois certaines grandeurs physiques ne sont même pas définies si le système thermodynamique est très loin de l'équilibre.

4. Nous supposons ici que les notions d'extensivité et d'additivité d'une grandeur physique sont identiques.

5. Par construction on a : $\mathcal{G}(\Sigma) = \mathcal{G}(\Sigma_1 \cup \Sigma_2)$.

B.1.2. Propriétés : intensivité et extensivité

Parmi toutes les grandeurs physiques, on peut en distinguer deux types : les extensives⁴ et les intensives. Considérons une grandeur physique quelconque \mathcal{G} qui prend la même valeur en tout point d'un système thermodynamique (Σ). Si on scinde le système (Σ) en deux sous-systèmes (Σ_1) et (Σ_2), on a la propriété suivante ($\Sigma = (\Sigma_1) \cup (\Sigma_2)$) et ⁵.

Définition 3

- La grandeur \mathcal{G} est dite **extensive** si elle dépend de la taille du système c'est-à-dire si $\mathcal{G}(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = \mathcal{G}(\Sigma_1) + \mathcal{G}(\Sigma_2)$.
- La grandeur \mathcal{G} est dite **intensive** si elle ne dépend pas de la taille du système c'est-à-dire si $\mathcal{G}(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = \mathcal{G}(\Sigma_1) = \mathcal{G}(\Sigma_2)$.

Application 1

Déterminer le caractère intensif ou extensif des grandeurs suivantes : masse m , température T , masse volumique ρ .

Solution

Considérons un système thermodynamique (Σ) pour lequel sa masse $m(\Sigma)$, sa température $T(\Sigma)$ et sa masse volumique $\rho(\Sigma)$ sont constantes. Si on scinde (Σ) en sous systèmes (Σ_1) et (Σ_2) , on a :

- $m(\Sigma) = m(\Sigma_1) + m(\Sigma_2)$;
- $T(\Sigma) = T(\Sigma_1) = T(\Sigma_2)$;
- $\rho(\Sigma) = \rho(\Sigma_1) = \rho(\Sigma_2)$.

La masse est donc une grandeur extensive alors que la température et la masse volumique sont intensives.

B.2. État d'équilibre

B.2.1. Phase

En général, un système thermodynamique (Σ) quelconque contient un ou plusieurs solide(s), liquide(s) et (ou) gaz. Par la pensée, ce système peut alors être scindé en plusieurs sous-systèmes qui contiennent, chacun, qu'un seul solide, qu'un seul liquide ou qu'un seul gaz.

Définition 4

Phase

Par définition, on appelle **phase** d'un système thermodynamique, un sous système où toutes les variables d'état intensives d'intérêt sont **continues**.

Par ailleurs, un système thermodynamique qui ne contient qu'une seule phase est dit **monophasé**. De la même façon, s'il contient deux phases, il est dit **diphasé** et trois phases, il est dit **triphasé**.

Application 2

Déterminer le nombre de phases contenues dans les deux systèmes définis sur la première figure du chapitre.

Solution

Le système thermodynamique (Σ) de la figure de gauche est **monophasé** car il ne contient que le glaçon solide tandis que le système thermodynamique (Σ) de la figure de droite est **diphasé** car il contient de l'air et le glaçon.

De plus, la quasi totalité des systèmes thermodynamiques étudiés en première année sont constitués de phases supposées homogènes dont la définition est donnée ci-dessous.

Définition 5

Phase homogène

Une phase d'un système thermodynamique est dite **homogène** si toutes les variables d'état intensives ont la même valeur en tout point de la phase.

Ainsi, un système thermodynamique qui ne contient qu'une seule phase homogène est dit **homogène** ; il est dit **hétérogène** dans le cas contraire.

B.2.2. Équilibre thermodynamique

Par définition, un système thermodynamique hétérogène ou homogène est dit à l'équilibre thermodynamique lorsqu'il n'y a aucune modification observable

6. Il ne faudra pas confondre la notion d'état d'équilibre avec la notion d'état stationnaire pour un système fermé. Un système thermodynamique fermé hétérogène (ou homogène) est dans un état stationnaire lorsque, lors de l'observation, toutes ses variables d'état intensives sont constantes au cours du temps. Ainsi pour un système fermé, un état d'équilibre est un état stationnaire où il n'y a aucun transfert de matière et (ou) d'énergie au sein du système et avec le milieu extérieur.

à l'échelle macroscopique dans ce dernier. En revanche, il existe toujours un mouvement à l'échelle microscopique. Par conséquent, la notion d'état d'équilibre n'est pas indépendante de la durée d'observation. En effet, un glaçon placé dans un congélateur semble ne pas évoluer. Cependant, si on attend suffisamment longtemps, le glaçon finira par s'écouler comme un liquide. Ainsi il est possible de définir la notion d'**état d'équilibre thermodynamique**⁶ de la façon suivante pour un système isolé ou fermé.

Définition 6

État d'équilibre thermodynamique

Système isolé

Un système thermodynamique isolé hétérogène (ou homogène) est à l'équilibre thermodynamique lorsque, lors de l'observation, toutes ses variables d'état intensives sont constantes au cours du temps et s'il n'y a aucun transfert de matière et (ou) d'énergie au sein du système.

Système fermé

Un système thermodynamique fermé hétérogène (ou homogène) est à l'équilibre thermodynamique lorsque, lors de l'observation, toutes ses variables d'état intensives sont constantes au cours du temps et s'il n'y a aucun transfert de matière et (ou) d'énergie au sein du système et avec le milieu extérieur.

Application 3

Parmi les trois situations suivantes, lesquelles correspondent à un système dans un état d'équilibre :

- un glaçon laissé à l'air ambiant
- un glaçon laissé dans un congélateur fermé
- un glaçon placé dans un congélateur ouvert.

Solution

Dans la première situation, le glaçon est dans un état **hors équilibre** car il va recevoir de l'énergie de la part du milieu extérieur (atmosphère) qui va le faire fondre. Dans la seconde situation, le glaçon est à l'**équilibre** thermodynamique puisque il ne reçoit ni matière ni énergie de la part du milieu extérieur et sa température, pression, masse volumique... restent constantes. Enfin, dans la dernière situation, le glaçon n'est pas dans un état d'équilibre même si sa température, masse volumique... restent constantes au cours du temps. En effet, il reçoit de l'énergie de la part de l'atmosphère et cette énergie est ensuite prélevée par le congélateur : il est dans un état **stationnaire**.

7. On parle aussi de **paramètres d'état** ou de **fonctions d'état**. Si on note \mathcal{G} une fonction d'état, sa variation $\Delta\mathcal{G}$ entre deux états d'équilibre ne dépendra que de ces deux états.

8. Une variable d'état neutre est une variable d'état qui n'intervient pas dans la situation étudiée.

B.3. Variables d'état et état d'équilibre

Lorsqu'un système thermodynamique est dans un état d'équilibre, son état macroscopique est entièrement déterminé par la connaissance de seulement quelques grandeurs physiques appelées variables d'état⁷. De plus, on appelle **variables indépendantes** les variables d'état nécessaires et suffisantes à la description d'un système thermodynamique à l'équilibre, les autres variables d'état étant soit neutres⁸ soit reliées aux variables indépendantes par l'intermédiaire d'équations appelées **équations d'état**.

Par exemple, l'état macroscopique d'un glaçon à l'équilibre thermodynamique est entièrement déterminé par la donnée de sa masse m et de sa température T . Ces deux variables d'état étant des variables indépendantes, toutes les autres variables d'intérêt s'en déduisent.

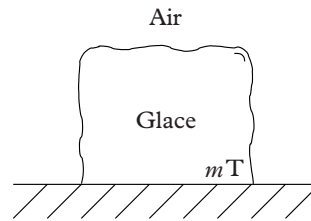


Fig. 4. Caractérisation de l'état macroscopique d'un glaçon.

C Quelques grandeurs physiques et variables d'état

C.1. Nombre de constituants N , nombre de moles n , masse m

C.1.1. Nombre de constituants N

9. Il faut également qu'il n'y ait pas de réaction chimique ou nucléaire dans le système.

N représente le nombre de constituants élémentaires du système thermodynamique. Si le système thermodynamique est isolé ou fermé, N est une constante⁹ et c'est une variable d'état **extensive**, **positive** et **sans unité**.

C.1.2. Nombre de moles n

Le nombre de moles n d'un système thermodynamique est relié au nombre de constituants par la relation :

$$n = \frac{N}{N_a}$$

où N_a est le nombre d'Avogadro. Le nombre de moles est une variable d'état **extensive** et **positive**. L'unité de n est la mole notée **mol**.

C.1.3. Masse m

La masse m d'un système thermodynamique homogène, de masse molaire moyenne M , est reliée au nombre de constituants par la relation

$$m = \frac{NM}{N_a}$$

où N_a est le nombre d'Avogadro. La masse est une variable d'état **extensive** et **positive**. L'unité du système international de la masse est le kilogramme, noté **kg**¹⁰.

10. On veillera à bien convertir toutes les grandeurs données avec des grammes en kilogrammes.

C.2. Volume V et ses dérivés

C.2.1. Volume V

11. Le volume est ici défini à l'équilibre car il n'est pas forcément défini lorsque le système est hors équilibre. Par exemple, lors d'une explosion, le volume du gaz n'est pas défini.

Le volume V d'un système thermodynamique homogène à l'équilibre¹¹ représente son extension spatiale. C'est une variable d'état **extensive** et **positive**. Ainsi, si le système est hétérogène, il suffit d'additionner le volume des différentes phases. Dans le système international, le volume se mesure en mètre cube (m^3). Le litre (L), défini par $1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3$, est également fréquemment utilisé pour mesurer des volumes de gaz ou de liquide.

C.2.2. Volume molaire V_m

Le volume molaire V_m d'un système thermodynamique homogène à l'équilibre contenant n moles est relié au volume V par la relation :

$$V_m = \frac{V}{n}.$$

Le volume molaire est une variable d'état intensive mesurée, dans le système international, en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

C.2.3. Volume massique v

Le volume massique v d'un système thermodynamique homogène à l'équilibre, de masse m , est relié au volume V par la relation :

$$v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}.$$

Le volume massique est une variable d'état intensive et il a pour unité, dans le système international, le $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Enfin, on peut remarquer que le volume massique est l'inverse de la masse volumique ρ du système thermodynamique.

C.2.4. Volume particulaire

Le volume particulaire v^* d'un système thermodynamique homogène à l'équilibre représente le volume moyen occupé par un constituant. Il est défini par :

$$v^* = \frac{V}{N} = \frac{1}{n^*}.$$

Le volume particulaire est une variable d'état intensive et il a pour unité, dans le système international, le m^3 . Enfin, on peut remarquer que le volume particulaire est l'inverse de la densité particulaire n^* qui représente le nombre de constituants par mètre cube.

C.3. Pression P

C.3.1. Définition pragmatique

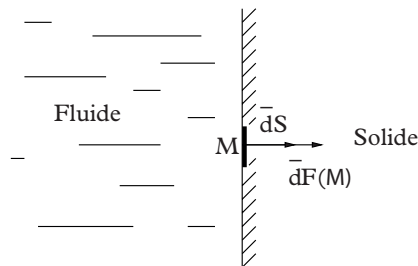


Fig. 5. Force de pression sur une paroi solide.

Considérons un fluide (gaz ou liquide) au repos, en contact et en équilibre avec une paroi solide comme schématisé ci-dessus. D'un point de vue microscopique, les particules de fluide vont frapper la paroi solide et ainsi créer une force sur cette dernière. Si dS est une surface élémentaire entourant un point M de la paroi, alors le fluide exerce en M une force élémentaire $d\vec{F}(M)$ normale à la paroi et orientée vers cette dernière. Si on note $d\vec{S}$ le vecteur surface élémentaire orienté, les vecteurs $d\vec{F}(M)$ et $d\vec{S}$ sont colinéaires. Le coefficient de proportionnalité $P(M)$ entre les deux vecteurs est appelé pression du fluide exercée au point M .

Définition 7

La pression $P(M)$ exercée par un fluide, sur une surface élémentaire dS entourant un point M , est définie par :

$$d\vec{F}(M) = P(M)d\vec{S}.$$

Ainsi qualitativement, plus la surface est importante, plus la force pressante est grande. De la même manière, plus la pression du fluide est importante, plus la force pressante est grande. Par ailleurs, la pression dépend *a priori* du point M considéré. Cependant, excepté dans le chapitre sur la statique des fluides, la dimension caractéristique du système thermodynamique est toujours petite devant l'échelle de variation de la pression. Dans ce cas-là, la pression a la même valeur en tout point d'une phase d'un système thermodynamique à l'équilibre et est une variable d'état **positive** et **intensive**.

C.3.2. Unités

Les différentes unités pour exprimer une pression sont :

- le **pascal** (Pa) dans le Système international ($1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$) ;
- l'**atmosphère** (atm) avec $1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$;
- le **bar** (bar) avec $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$;
- le **millimètre de mercure** (mmHg) avec $1 \text{ mmHg} = 133,32 \text{ Pa}$;
- le **torricelli** (torr) avec $1 \text{ torr} = 1 \text{ mmHg} = 133,32 \text{ Pa}$;
- le **mètre colonne d'eau** (mCE) avec $1 \text{ bar} = 10,19 \text{ mCE}$ (à 4°C).

C.3.3. Équilibre mécanique

Par définition, un système thermodynamique fermé hétérogène (ou homogène) est à l'**équilibre mécanique** lorsque, lors de l'observation, les forces et les moments s'équilibrent sur chaque sous-partie du système. En général, ceci est équivalent à ce que la pression P du système soit égale à la pression P_{ext} du milieu extérieur. À tout instant on a alors :

$$P = P_{\text{ext}}.$$

C.4. Température T

C.4.1. Définition pragmatique

Considérons un système thermodynamique constitué d'une seule phase. La **température** définie à l'échelle microscopique est indicatrice du degré d'agitation des constituants qui composent le système à l'échelle microscopique. Ainsi, plus l'agitation des particules est importante, plus la température est importante. Sur l'exemple ci-dessous, la température T_2 du glaçon de droite est plus importante que la température T_1 du glaçon de gauche. En effet, à l'échelle microscopique les molécules d'eau du glaçon de droite sont plus agitées que les molécules d'eau du glaçon de gauche.

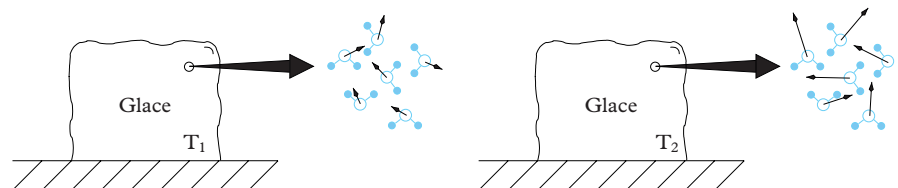


Fig. 6. Glaçons à des températures différentes.

C.4.2. Équilibre thermique

À présent, si on met en contact deux systèmes thermodynamiques constitués d'une seule phase et ayant des températures différentes, les constituants du

premier système, dont la température est supposée plus importante, ont une agitation plus grande que les constituants du second système. Le premier système va alors transmettre naturellement une partie de son agitation au second jusqu'à atteindre un équilibre où les agitations dans les deux systèmes sont comparables. Ce transfert d'agitation entre les deux systèmes, noté Q , est appelé **transfert thermique**. Lorsque les deux systèmes thermodynamiques ont la même température, ils sont dits en **équilibre thermique**. La température T est une variable d'état **positive** et **intensive**.

12. On parle aussi de source de chaleur.

Enfin, si l'un des deux systèmes thermodynamiques est un **thermostat**¹², c'est-à-dire un système thermodynamique fermé qui n'échange que de l'énergie sous forme de transfert thermique sans que sa température T_{ext} change, l'autre système sera à l'équilibre thermique lorsqu'à tout instant :

$$T = T_{\text{ext}}.$$

C.4.3. Principe zéro de la thermodynamique

La propriété énoncée précédemment constitue le principe zéro de la thermodynamique. La notion « être en équilibre thermique avec » est une relation d'ordre totale.

C.4.4. Principe zéro de la thermodynamique

- **Réflexivité** : Un système thermodynamique est à l'équilibre thermique avec lui-même.

- **Antisymétrie** : Deux systèmes thermodynamiques mis en contact tendent à acquérir un état d'équilibre pour lequel ils sont à la même température.

- **Transitivité** : Deux systèmes thermodynamiques en équilibre thermique avec un troisième sont en équilibre thermique entre eux.

Application 4

Deux glaçons de températures initiales T_1 et T_2 sont placés dans un congélateur de température T_{ext} . Quelles sont les températures finales T_{1f} et T_{2f} des deux glaçons ?

Solution

Le congélateur est assimilable à un thermostat ; sa température T_{ext} reste constante tout au long de la transformation. Au bout d'un certain temps, les glaçons seront à l'équilibre thermique avec le thermostat et, par transitivité, ils seront à l'équilibre thermique entre eux. Ainsi :

$$T_{1f} = T_{2f} = T_{\text{ext}}.$$

C.4.5. Unités

Les principales unités pour exprimer une température sont :

– le **kelvin** (K) dans le Système international

– le **degré Celsius** ($^{\circ}\text{C}$) où la température en degré Celsius t est reliée à la température en kelvin T par la relation :

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

– le **degré Fahrenheit** ($^{\circ}\text{F}$) où la température en degré Fahrenheit t_{F} est reliée à la température en degré Celsius t par la relation approchée :

$$t_{\text{F}}(^{\circ}\text{F}) = \frac{9}{5} t(^{\circ}\text{C}) + 32.$$

C.5. Énergie interne U , énergies internes molaire U_m et massique u

C.5.1. Énergie interne

Par définition, l'énergie interne U d'un système thermodynamique constitué d'une seule phase est la somme des valeurs moyennes des énergies cinétiques

13. *A priori* avec cette définition, il n'est pas nécessaire d'être à l'équilibre thermodynamique.

14. L'énergie interne peut également être définie comme l'énergie mécanique du système au repos dans son ensemble, c'est-à-dire dans lequel le centre d'inertie est au repos.

microscopiques de translation et de rotation $\langle \mathcal{E}_{c, \text{micro}} \rangle$ et des énergies potentielles intérieures d'interaction $\langle \mathcal{E}_{p, \text{int}} \rangle$ des constituants qui composent le système^{13, 14}. Ainsi :

$$U = \langle \mathcal{E}_{c, \text{micro}} \rangle + \langle \mathcal{E}_{p, \text{int}} \rangle.$$

Si en plus le système est à l'équilibre thermodynamique, l'énergie interne est une variable d'état extensive. Pour un système hétérogène, il suffit d'additionner l'énergie interne des différentes phases pour obtenir l'énergie interne totale. Enfin, l'énergie interne a la dimension d'une énergie et dans le système international, son unité est le Joule (J).

C.5.2. Énergie interne molaire U_m

L'énergie interne molaire U_m d'un système thermodynamique homogène à l'équilibre, contenant n moles, est reliée à l'énergie interne U par la relation :

$$U_m = \frac{U}{n}.$$

L'énergie interne molaire est une variable d'état intensive et elle a pour unité, dans le système international, le $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

C.5.3. Énergie interne massique u

L'énergie interne massique u d'un système thermodynamique homogène, à l'équilibre, de masse m , est reliée à l'énergie interne U par la relation :

$$u = \frac{U}{m}.$$

L'énergie interne massique est une variable d'état intensive et elle a pour unité, dans le système international, le $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$.

C.6. Enthalpie H , enthalpies molaire H_m et massique h

Par définition, l'enthalpie H d'un système thermodynamique homogène, à l'équilibre, est la somme de l'énergie interne U et du produit de sa pression P et de son volume V . Par conséquent :

$$H = U + PV.$$

Par ailleurs, l'enthalpie est une variable d'état **extensive**. Ainsi, si le système est hétérogène, il suffit d'additionner l'enthalpie des différentes phases pour obtenir l'enthalpie totale. Enfin, l'enthalpie a la dimension d'une énergie et dans le système international, son unité est le Joule (J).

C.6.1. Enthalpie molaire H_m

L'enthalpie molaire H_m d'un système thermodynamique homogène à l'équilibre, contenant n moles, est reliée à l'enthalpie H par la relation :

$$H_m = \frac{H}{n}.$$

L'enthalpie molaire est une variable d'état intensive et elle a pour unité, dans le système international, le $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

C.6.2. Enthalpie massique h

L'enthalpie massique h d'un système thermodynamique homogène, à l'équilibre, de masse m , est reliée au volume V par la relation :

$$h = \frac{H}{m}.$$

L'enthalpie massique est une variable d'état intensive et elle a pour unité, dans le système international, le $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$.

D. Caractérisation expérimentale

Dans la partie précédente, nous avons défini l'énergie interne et l'enthalpie d'un système thermodynamique. Cependant ces deux variables d'état sont difficiles à mesurer directement. En pratique, pour pouvoir les déterminer, on mesure expérimentalement deux nouvelles variables d'état : la capacité thermique à volume constant et la capacité thermique à pression constante dont les définitions sont données ci-dessous.

D.1. Capacités thermiques à volume constant C_v

D.1.1. Capacité thermique à volume constant

La capacité thermique à volume constant C_v d'un système thermodynamique homogène à l'équilibre est par définition l'énergie qu'il faut apporter au système pour élever sa température d'un degré à volume constant. Cette définition se traduit mathématiquement par la relation suivante si le volume du système est maintenu constant et si on suppose que C_v est indépendante du volume et de la température :

$$C_v = \frac{\Delta U}{\Delta T}.$$

où ΔU est la variation d'énergie interne du système lorsque sa température varie de ΔT . L'unité d'une capacité thermique est donc le $J \cdot K^{-1}$. De plus, la capacité thermique à volume constant est une grandeur en général positive puisqu'il faut apporter de l'énergie pour échauffer un système thermodynamique.

D.1.2. Capacité thermique molaire à volume constant

La capacité thermique molaire à volume constant C_{v_m} est, par définition, le rapport entre la capacité thermique à volume constant C_v et le nombre de moles n du système.

$$C_{v_m} = \frac{C_v}{m}.$$

L'unité d'une capacité thermique molaire est donc le $J \cdot K^{-1} \cdot mol$.

D.1.3. Capacité thermique massique à volume constant

La capacité thermique massique à volume constant c_v est, par définition, le rapport entre la capacité thermique à volume constant C_v et la masse m du système.

$$c_v = \frac{C_v}{m}.$$

L'unité d'une capacité thermique massique est donc le $J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$.

D.2. Capacités thermiques à pression constante C_p

D.2.1. Capacité thermique à pression constante

La capacité thermique à pression constante C_p d'un système thermodynamique homogène à l'équilibre est par définition l'énergie qu'il faut apporter au système pour élever sa température d'un degré à pression constante. Cette définition se traduit mathématiquement par la relation suivante si la pression est maintenue constante et si on suppose que C_p est indépendante du volume et de la température :

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T}.$$

où ΔH est la variation d'enthalpie du système lorsque sa température varie de ΔT . L'unité d'une capacité thermique à pression constante est donc le $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$. De plus, la capacité thermique à pression constante est une grandeur en général positive puisqu'il faut apporter de l'énergie pour échauffer un système thermodynamique.

D.2.2. Capacité thermique molaire à pression constante

La capacité thermique molaire à pression constante C_{p_m} est, par définition, le rapport entre la capacité thermique à volume constant C_p et le nombre de moles n du système :

$$C_{p_m} = \frac{C_p}{n}.$$

L'unité d'une capacité thermique molaire est donc le $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

D.2.3. Capacité thermique massique à pression constante

La capacité thermique massique à pression constante c_p est, par définition, le rapport entre la capacité thermique à volume constant C_p et la masse m du système :

$$c_p = \frac{C_p}{m}.$$

L'unité d'une capacité thermique massique est donc le $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

L'essentiel

✓ Système

Un **système** physique est un ensemble de corps (solides, liquides et (ou) gazeux) délimité par une **surface fermée**, cette surface pouvant être réelle ou virtuelle. Ce qui est à l'extérieur de la surface fermée est appelé **milieu extérieur**.

✓ Système thermodynamique

On appelle **système thermodynamique** tout système physique qui contient un très grand nombre de constituants.

✓ Types de système

- Un système thermodynamique (Σ) est dit **isolé** s'il échange ni matière ni énergie avec le milieu extérieur.
- Un système thermodynamique (Σ) est dit **fermé** s'il échange de l'énergie avec le milieu extérieur mais pas de matière.
- Un système thermodynamique (Σ) est dit **ouvert** s'il échange de la matière et de l'énergie avec le milieu extérieur.

✓ État d'équilibre thermodynamique

• Système isolé

Un système thermodynamique isolé hétérogène (ou homogène) est à l'équilibre thermodynamique lorsque, lors de l'observation, toutes ses variables d'état intensives sont constantes au cours du temps et s'il n'y a aucun transfert de matière et (ou) d'énergie au sein du système.

• Système fermé

Un système thermodynamique fermé hétérogène (ou homogène) est à l'équilibre thermodynamique lorsque, lors de l'observation, toutes ses variables d'état intensives sont constantes au cours du temps et s'il n'y a aucun transfert de matière et (ou) d'énergie au sein du système et avec le milieu extérieur.

✓ Variables d'état

- Variables d'état constitutives extensives et positives

$$N \quad n = \frac{N}{WA} \quad m = \frac{NM}{WA}$$

- Volume et ses dérivés

$$V \quad V_m = \frac{V}{n} \quad N = \frac{V}{m} = \frac{1}{P} \quad N^* = \frac{V}{N} = \frac{1}{n^*}$$

- Pression : variable d'état intensive et positive
- Température : variable d'état intensive et positive
- Énergie interne et ses dérivés

$$U = \langle \mathcal{E}_{c, \text{micro}} \rangle + \langle \mathcal{E}_{p, \text{int}} \rangle \quad U_m = \frac{U}{n} \quad u = \frac{U}{m}$$

- Enthalpie et ses dérivés

$$H = U + PV \quad H_m = \frac{H}{n} \quad h = \frac{H}{m}$$

- Capacités thermiques

$$C_V = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T}$$