

## - Description des systèmes thermodynamiques -

Notions et contenus	Capacités exigibles
<b>Caractérisation d'un système thermodynamique</b> - Système thermodynamique. Échelles microscopique, mésoscopique et macroscopique. - État d'équilibre thermodynamique.	- Préciser les paramètres nécessaires à la description d'un état microscopique et d'un état macroscopique d'un système thermodynamique. - Définir l'échelle mésoscopique et en expliquer la nécessité. - Associer qualitativement la température et la pression aux propriétés physiques du système à l'échelle microscopique.
<b>Gaz parfait</b> - Modèle du gaz parfait. Masse volumique, température, pression. - Équation d'état du gaz parfait.	- Exploiter l'équation d'état du gaz parfait pour décrire le comportement d'un gaz.
- Énergie interne du gaz parfait. Extensivité de l'énergie interne. - Capacité thermique à volume constant d'un gaz considéré comme parfait.	- Exploiter l'expression de la variation d'énergie interne d'un gaz considéré comme parfait, l'expression de la capacité thermique à volume constant étant fournie.
<b>Phase condensée indilatable et incompressible</b> - Modèle de la phase condensée indilatable et incompressible.	
- Énergie interne et capacité thermique à volume constant d'une phase condensée indilatable et incompressible.	- Exploiter l'expression de la variation de l'énergie interne d'une phase condensée incompressible et indilatable en fonction de sa température.

La **thermodynamique** est la branche de la physique qui étudie l'**aspect énergétique des systèmes physiques**. Cette science est née au début du 19<sup>ème</sup> siècle avec l'apparition des machines à vapeur dont la modélisation a nécessité l'introduction des notions d'énergie et d'échange d'énergie. Elle a ensuite apporté des éclaircissements sur des phénomènes aussi divers que le magnétisme, le fonctionnement des cellules, la structure des planètes et des étoiles.

La thermodynamique est une **théorie phénoménologique**, c'est-à-dire qu'elle tire ses principes de l'expérience. Sa grande force réside en ce qu'elle permet d'étudier l'évolution d'un système à partir de ses propriétés macroscopiques sans faire appel à la structure de la matière.

Le but de ce chapitre est de présenter des modèles thermodynamiques simples pour un corps pur dans l'état solide, liquide ou gaz.

### I- Les outils de description de la thermodynamique

#### 1) Le système thermodynamique

Comme avant toute étude en mécanique, il faut commencer par définir le **système thermodynamique** qui sera étudié.

##### ☛ Définition :

☛ Application 1 : Estimer l'ordre de grandeur du nombre de molécules d'eau présentes dans un litre d'eau liquide. Conclure.  
Données : masse volumique de l'eau liquide, masse molaire de l'eau et constante d'Avogadro.

**Des transferts d'énergie ou de matière peuvent se produire à travers la frontière du système.** On caractérise alors les systèmes en fonction de la possibilité ou non de ces transferts d'énergie avec l'extérieur :

##### ☛ Système ISOLE :

##### ☛ Système FERME :

##### ☛ Système OUVERT :

➤- **Application 2** : Pour les trois dispositifs ci-dessous, identifier le système thermodynamique le plus naturel, la surface de contrôle qui le délimite, et indiquer s'il est isolé, fermé ou ouvert :

	Système thermodynamique	Surface de contrôle	Isolé / Fermé / Ouvert ?
Une bouée			
Un thermos de café			
Un bol d'eau chaude			

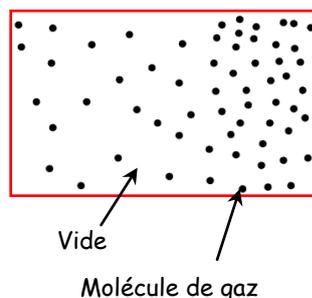
## 2) Les échelles d'observation

On distingue trois échelles d'observation :

- : elle correspond au **domaine observable à l'œil nu**. À cette échelle, on observe le système dans son ensemble et **la matière apparaît continue** car on ne peut pas distinguer les atomes les uns des autres.

➔ Distance caractéristique : \_\_\_\_\_.

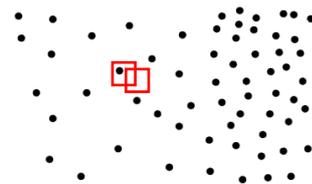
Cette échelle **n'est PAS TOUJOURS ADAPTEE pour décrire le système**. Prenons l'exemple du calcul de la masse volumique d'un gaz non homogène : à cette échelle, le rapport de la masse  $m$  de fluide sur le volume macroscopique  $V$  qu'il occupe conduira à une masse volumique moyenne, qui ne rendra donc pas compte de l'existence de zones plus ou moins denses au sein du gaz.



- : elle correspond au domaine des particules (atomes, molécules, ...) constituant la matière. À cette échelle, **la matière apparaît discontinue** car on peut distinguer les atomes les uns des autres et même « voir » l'absence de matière.

➔ Distance caractéristique : \_\_\_\_\_.

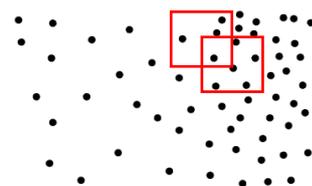
Cette échelle **n'est PAS DU TOUT ADAPTEE pour décrire le système**. Reprenons l'exemple du calcul de la masse volumique d'un gaz non homogène : on constate alors que celle-ci passe d'une valeur non nulle (présence de molécules de gaz) à une valeur nulle (absence de molécules de gaz) si on décale très légèrement l'emplacement du volume microscopique.



Pour que la valeur de la masse volumique dans ce volume microscopique ait un sens, il faudrait faire une moyenne des masses volumiques calculées à proximité immédiate de ce volume ; puis, si on veut connaître l'information sur la totalité du gaz, refaire ce genre de calculs pour tous les volumes microscopiques du système. Or, ceci est impossible à réaliser, même par les ordinateurs les plus puissants.

- : c'est une échelle d'observation qui est intermédiaire entre les deux précédentes :

➔ elle est **grande par rapport à l'échelle** \_\_\_\_\_, pour que chaque élément de volume contienne un grand nombre de particules et que **la matière paraisse continue** ;  
 ➔ elle est **petite par rapport à l'échelle** \_\_\_\_\_, ce qui permet une description locale du système.



Cette échelle **est TOUJOURS ADAPTEE pour décrire le système**. Reprenons l'exemple du calcul de la masse volumique d'un gaz non homogène. On peut imaginer qu'on décompose celui-ci en différentes zones :

- ➔ zones suffisamment grandes pour que le nombre de molécules de gaz présentes dans chaque zone soit important et que la valeur de la masse volumique ait un sens (celle-ci ne change alors pas brusquement si on décale très légèrement l'emplacement de la zone) ;
- ➔ des zones suffisamment petites pour que chacune soit caractérisée par sa propre masse volumique. La description de l'ensemble de ces zones rend alors correctement compte des fluctuations de la masse volumique d'une zone à l'autre du fluide.

## 3) Les grandeurs d'état

☛ Définition :

Exemples :

L'expérience montre qu'il est nécessaire et suffisant de connaître un petit nombre de grandeurs d'état pour décrire un système simple à l'échelle macroscopique : ces grandeurs d'état sont appelées **paramètres d'état** du système.

## a/ Classification des grandeurs d'état

### ☛ Grandeurs d'état EXTENSIVES ou INTENSIVES :

#### Conséquence :

(soit  $G$  une grandeur extensive valant  $G_1$  et  $G_2$  pour deux systèmes différents : si on réunit les deux systèmes,  $G = G_1 + G_2$ )



Pour savoir si une grandeur d'état est extensive ou intensive, il suffit de regarder si sa valeur change quand la taille du système change ...

### ☛ Application 3 : pour chaque grandeur d'état qui suit, indiquer si elle est intensive ou extensive.

Masse	Quantité de matière	Pression	Température	Volume	Masse volumique	Concentration molaire

### ☛ Grandeurs d'état MOLLAIRE et MASSIQUE : pour toute grandeur d'état $G$ extensive, on peut définir :

- La grandeur molaire associée :
- La grandeur massique associée :

### ☛ Application 4 : Considérons un système de volume $V$ , de masse $m$ et contenant $n$ moles.

a) Donner les expressions du volume molaire et du volume massique.

b) Relier le volume massique à la masse volumique.

## b/ Deux grandeurs d'état particulières : la température et la pression

Dans un gaz macroscopiquement au repos, les entités ne sont pas immobiles. Elles sont animées de mouvements incessants qui constituent **l'agitation thermique**. Dans des conditions usuelles, une molécule de gaz se déplace à une vitesse de l'ordre de quelques centaines de mètres par seconde et subit de l'ordre de  $10^9$  chocs par seconde.

Certaines grandeurs d'état tirent leur origine de cette agitation thermique : c'est le cas de la pression et de la température.

### La TEMPERATURE

#### ☛ Interprétation microscopique :

➔ Unité du système international :

➔ Autres unités : -

- Le degré Fahrenheit ( $^{\circ}\text{F}$ ) :  $T(^{\circ}\text{F}) = 1,8 \times \theta(^{\circ}\text{C}) + 32$ .

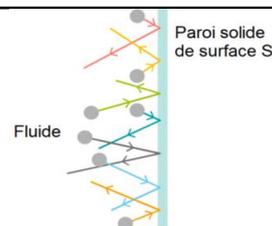


- Dans un gaz monoatomique, l'énergie cinétique moyenne d'une molécule est reliée à la température  $T$  en Kelvin par la formule :  $\langle E_c \rangle = 3/2 \times k_B \times T$  où  $k_B$  est la constante de Boltzman ( $k_B = 1,38.0^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ), traduisant une proportionnalité entre énergie cinétique et température.

- La température en Kelvin est parfois appelée **température absolue**, par référence au zéro absolu, température la plus basse possible correspondant à un état de repos des particules.

### La PRESSION

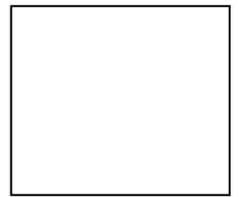
#### ☛ Interprétation microscopique :



☛ Définition :

➔ Unité du système international :

➔ Autre unité :



La définition précédente permet de calculer la pression exercée par un fluide sur une surface de solide, également appelée **pression cinétique**. Par extrapolation, on définit la **pression au sein d'un fluide** (même s'il n'est pas en contact avec une paroi) comme la pression qui serait mesurée sur une surface fictive qui serait située en cet endroit du fluide. Une pression est mesurée par un manomètre.

## II- Etat d'équilibre thermodynamique

### 1) Définition

L'état d'équilibre thermodynamique est **l'état vers lequel tend à évoluer spontanément n'importe quel système thermodynamique abandonné à lui-même**. Dans cet état :

- 
- 

L'état d'équilibre thermodynamique implique que soient réalisés **au moins deux équilibres particuliers** :

- l'équilibre MECANIQUE :
- l'équilibre THERMIQUE :

☛- **Application 5** : Si un système est séparé du milieu extérieur par des parois mobiles (ex : piston), que peut-on dire de la pression du système et de la pression extérieure une fois l'équilibre thermodynamique atteint ?

☛- **Application 5-bis** : Si un système est séparé du milieu extérieur par des parois permettant les transferts thermiques, que peut-on dire de la température du système et de la température extérieure une fois l'équilibre thermodynamique atteint ?

### 2) Equation d'état

Lorsqu'un système est dans un état d'équilibre thermodynamique, **les grandeurs d'état sont reliées entre elles par une EQUATION D'ETAT**. Cette équation est spécifique à chaque système étudié, mais les comportements des gaz et des phases condensées (liquides et solides) peuvent, dans certaines conditions, être étudiés en utilisant des modèles dont les équations d'état sont très simples.

#### a/ Systèmes gazeux : modèle du GAZ PARFAIT

L'étude des propriétés des gaz **aux faibles pressions** ( $P < 1$  bar) a permis de dégager un modèle, appelé MODELE DU GAZ PARFAIT, et une équation d'état qui lui est associée.

##### Loi de BOYLE-MARIOTTE (1670)

Le produit  $P \times V$  d'une quantité de gaz fixée reste constant à température fixée

##### Loi de GAY-LUSSAC et CHARLES (1800)

Le produit  $P \times V$  ne dépend pas de la nature du gaz, mais n'est fonction que de la température

##### Loi d'Avogadro-Ampère (1810)

Le produit  $P \times V$ , à température fixée, est proportionnel au nombre de molécules de gaz

☛ Un gaz qui satisfait rigoureusement aux lois de Boyle-Mariotte, Gay-Lussac, Charles et Avogadro-Ampère est appelé « **GAZ PARFAIT** ». En combinant ces trois lois, on obtient l'**équation d'état des gaz parfaits** (EEGP) :



Conversions « Pression » :  
 **$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$  et  $1 \text{ hPa} = 10^2 \text{ Pa}$**

Conversion « Volume » :  
 **$1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$**

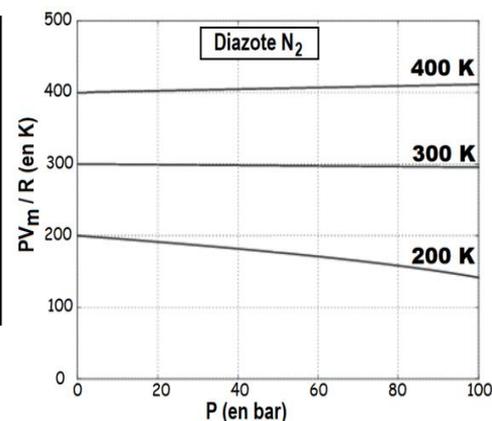
Conversion « Température » :  
 **$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$**

➤- **Application 6** : En considérant l'air comme un gaz parfait de masse molaire  $29,0 \text{ g.mol}^{-1}$ , déterminer son volume molaire et sa masse volumique à 1013 hPa et à  $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A quelles conditions un gaz peut-il être considéré comme parfait ?

- 
- 

➤- **Application 7** : En regard du diagramme  $PV_m/R = f(P)$  du diazote représenté ci-contre, indiquer les conditions de température et de pression pour lesquelles on peut considérer un gaz comme parfait.



## **b/ Systèmes solides ou liquides : modèle de la PHASE CONDENSEE INDILATABLE et INCOMPRESSIBLE**

Par définition, on appelle "**phase condensée**" un **liquide** ou un **solide**. Cette appellation vient du fait que *la masse volumique des liquides et des solides est en général environ 1000 fois supérieure à celle des gaz* : l'état liquide et l'état solide sont donc les états les plus "condensés" de la matière.

Par comparaison aux gaz, les phases condensées sont en général :

- **peu COMPRESSIBLES** :
- **peu DILATABLES** :

En quoi consiste le modèle de la PHASE CONDENSEE INDILATABLE ET INCOMPRESSIBLE ?

Conséquence :

➤- **Application 8** : Donner un ordre de grandeur du volume molaire des liquides et des solides (à  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) en vous basant sur l'eau liquide et le fer solide dont les caractéristiques sont précisées ci-dessous.

Données :  $\rho_{\text{EAU}} = 1000 \text{ g.L}^{-1}$  ;  $\rho_{\text{FER}} = 7870 \text{ kg.m}^{-3}$  ;  $M_{\text{EAU}} = 18,0 \text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M_{\text{FER}} = 55,8 \text{ g.mol}^{-1}$

### III- Energie interne et capacité thermique à volume constant

#### 1) Energie interne

##### a/ Définition et propriétés

Dans le cours de mécanique du lycée, on définit l'énergie mécanique d'un objet macroscopique comme la somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle :  $E_m = E_c + E_p$ . Cette énergie est "**macroscopique**", dans le sens où elle est "visible à l'œil nu" : on voit bien qu'un camion qui roule à  $130 \text{ km.h}^{-1}$  a beaucoup d'énergie cinétique, ou qu'une boule de bowling posée sur une étagère à 3 m de hauteur a beaucoup d'énergie potentielle.

Considérons maintenant un bol contenant de l'eau à  $90^\circ\text{C}$ . A priori, on ne voit pas que l'eau dans le bol contient de l'énergie : elle est parfaitement calme et immobile. Pourtant, si on met la main dedans, cela va être très douloureux ! Le bol contient bien de l'énergie, mais c'est une **énergie "microscopique"**, invisible à l'œil nu, due à l'agitation thermique des molécules d'eau, qui se déplacent dans toutes les directions de l'espace, avec une vitesse d'autant plus grande que la température est grande. Cette énergie microscopique, invisible à l'œil nu mais que l'on peut facilement ressentir au toucher, s'appelle **ENERGIE INTERNE**.

##### ☛ Définition :

L'énergie interne possède **deux propriétés principales**. C'est une :

- à l'équilibre thermodynamique, **on peut connaître la valeur de U grâce aux valeurs des grandeurs d'état T, P, V, n du système thermodynamique dont elle dépend**. Une propriété importante des fonctions d'état concerne leur variation entre deux états d'équilibre, l'état initial EI d'un système et son état final EF : **la variation  $\Delta U$  de l'énergie interne entre ces deux états  $\Delta U = U(EF) - U(EI)$  ne dépend que de EI et de EF mais pas du chemin suivi entre ces deux états**. Nous reviendrons sur cette notion dans le chapitre suivant.

- (et par conséquent **additive**) : soit 2 systèmes disjoints d'énergie internes respectives  $U_1$  et  $U_2$ . L'énergie interne du système correspondant à la réunion des 2 systèmes précédents vaut  $U_1 + U_2$ .

Du fait de cette dernière propriété, on peut définir pour un système contenant  $n$  moles et de masse  $m$  :

- L'énergie interne MOLLAIRE :

- L'énergie interne MASSIQUE :

##### b/ Application aux modèles du GAZ PARFAIT et de la PHASE CONDENSEE INDILATABLE et INCOMPRESSIBLE

Prenons l'exemple d'un gaz parfait monoatomique, c'est-à-dire constitué uniquement d'atomes (cas des gaz nobles comme l'hélium ou le néon ...). Dans ce cas, l'énergie interne se résume à la somme des énergies cinétiques de chaque atome puisqu'on rappelle que dans un gaz parfait, les particules n'interagissent pas entre elles. On montre alors que l'énergie cinétique moyenne de chaque particule vaut  $\langle E_c \rangle = 3/2 \times k_B \times T$  où  $k_B$  est la constante de Boltzman ( $k_B = 1,38.0^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ ).

☛- **Application 9** : En supposant que  $N_A \times k_B = R$ , déterminer l'expression de l'énergie interne puis de l'énergie interne molaire d'un gaz parfait monoatomique.

##### ☛ Généralisation :

## 2) Capacité thermique à volume constant

### a/ Définition et propriétés

Quand on chauffe un système thermodynamique (par exemple de l'eau dans une casserole ou l'air dans une pièce), on modifie son énergie interne. La question importante qui se pose alors est : « *quelle est la **variation d'énergie interne** associée à une **variation de la température** de  $x$  degrés ?* » : la capacité thermique à volume constant est une grandeur qui a été introduite pour faire un lien entre ces deux variations.

☛ Définition :

☛ Formule :  $dU$  = variation élémentaire de l'énergie interne du système  
 $dT$  = variation élémentaire de la température du système

Du fait de l'extensivité de cette grandeur, on peut définir pour un système contenant  $n$  moles et de masse  $m$  :

• La capacité thermique MOLAIRES à volume constant :

• La capacité thermique MASSIQUE à volume constant :



Pour une phase condensée indilatable et incompressible, on n'est pas obligé de préciser « à volume constant », car celui-ci est toujours supposé constant. On trouve alors les notations  $C$ ,  $C_m$  et  $c$ .

### b/ Application : calcul d'une variation d'énergie interne

Si on reformule l'expression de  $C_V$  pour isoler la variation d'énergie interne  $dU$ , on obtient :  $dU = C_V \times dT$ .

➔ Si la capacité thermique à volume constant DEPEND de la température, la variation d'énergie interne  $\Delta U$  d'un système lors d'une transformation à volume constant où la température passe de la valeur  $T_i$  à la valeur  $T_f$  est donnée par la formule ci-contre :

➔ Si la capacité thermique à volume constant NE DEPEND PAS de la température sur la gamme de température étudiée, ce qui sera souvent le cas cette année, l'expression de la variation d'énergie interne  $\Delta U$  devient :

☞ - Application 10 : Cas d'un GAZ PARFAIT :

A l'aide des résultats obtenus au paragraphe III-1.b/, déterminer la variation d'énergie interne  $\Delta U$  de  $n = 5,0$  mol d'hélium passant d'une température initiale  $T_i = 25$  °C à une température finale  $T_f = 75$  °C à volume constant.

☞ - Application 11 : Cas d'une PHASE CONDENSEE INDILATABLE et INCOMPRESSIBLE :

La capacité thermique massique à volume constant de l'eau vaut  $c_v = 4,18 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$  et on peut la considérer comme une constante. On chauffe 250 mL d'eau initialement à une température  $T_i = 20$  °C. Quelle sera sa température finale  $T_f$  si on lui apporte une énergie de 15 kJ ?



La capacité thermique à volume constant de l'eau a servi aux nutritionnistes pour définir **la calorie** qui est l'énergie permettant d'élever la température d'un gramme d'eau de 1 °C ( 1 cal = 4,18 J).