

I Description d'un système macroscopique à l'équilibre

1 Système macroscopique

Un système macroscopique est constitué d'un grand nombre d'entités chimiques N , de l'ordre du **nombre d'Avogadro** 6×10^{23} . Un système est dit :

- **ouvert**, si il peut échanger de la matière et de l'énergie avec le milieu l'extérieur
- **fermé**, si il ne peut pas échanger de matière avec le milieu l'extérieur
- **isolé**, si il ne peut échangé ni matière, ni énergie avec l'extérieur.

Dans la suite, on se restreint à des systèmes fermés.

2 Différentes échelles de description

L'**échelle microscopique** est l'échelle des entités chimiques (atomes, molécules). Sa longueur caractéristique est de l'ordre de la taille d'un atome : $L \sim 10^{-10}$ m. A cette échelle, la matière est discrète.

L'**échelle macroscopique** est l'échelle humaine. Sa longueur caractéristique est $L \sim 1$ m. A cette échelle, la matière peut être décrite de manière continue.

L'**échelle mesoscopique** est une échelle intermédiaire, très petite devant l'échelle macroscopique, mais très grande devant l'échelle microscopique, de sorte qu'elle permet une description continue de la matière. Dans un fluide (liquide ou gaz), la longueur caractéristique de l'échelle mesoscopique est telle que

$$\ell \ll L \ll 1 \text{ m}$$

où ℓ est le **libre parcours moyen**, c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par les entités chimiques entre deux chocs.

- Dans un liquide, le libre parcours moyen est de l'ordre de la taille des atomes $\ell \sim 10^{-10}$ m.
- Dans un gaz à pression et température usuelles ($T \simeq 20^\circ\text{C}$ et $P \simeq 1$ bar), le libre parcours moyen est environ 1000 fois plus grand, soit $\ell \sim 10^{-7}$ m.

3 Interprétation microscopique de la température

La température mesure l'agitation des entités chimiques. Pour un gaz parfait, l'énergie cinétique de translation moyenne d'une particule vaut

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

où k_B est la **constante de Boltzmann**. La constante de Boltzmann est liée à la constante des gaz parfaits R et à la constante d'Avogadro par la relation $\boxed{\mathcal{N}_A k_B = R} = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

On définit la **vitesse quadratique moyenne** $\boxed{u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}}$.

On a alors $\frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_B T$, d'où $u = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$

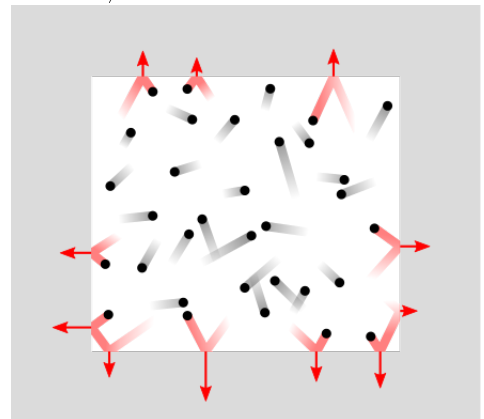
Pour une molécule de diazote ($M_{\text{N}_2} = 28 \text{ g/mol}$) à 20°C , on obtient $u \simeq 500 \text{ m/s}$

4 Interprétation microscopique de la pression

La pression P exercée par un fluide sur une surface est due aux chocs des entités chimiques sur la surface. La force pressante exercée par le fluide sur une surface d'aire S est :

$$\vec{F}_P = PS\vec{u}_n$$

où \vec{u}_n est le vecteur unitaire orthogonal à la surface, orienté du fluide vers la surface.



5 État microscopique et état macroscopique

Prenons l'exemple d'un gaz parfait à l'équilibre dans une enceinte.

- L'**état microscopique** de ce système, à un instant donné, est caractérisé les N vecteurs-position et les N vecteurs-vitesse des particules, soit $6N \sim 10^{24}$ composantes. Bien que le système macroscopique soit à l'équilibre, son état microscopique évolue à chaque instant.
- L'**état macroscopique** de ce système est caractérisé par un petit nombre de grandeurs d'état, comme la quantité de matière n , le volume V , la température T , la pression P , la masse volumique ρ ...

A un état macroscopique, correspond un grand nombre d'états microscopiques.

6 Équation, variables et fonctions d'état

Une **équation d'état** est une équation qui relie des grandeurs d'états. Les **variables d'état** sont un jeu de grandeurs d'état indépendantes, en nombre suffisant pour caractériser l'état macroscopique du système. Les autres grandeurs d'état, qui se déduisent des variables d'état par une équation d'état, sont des **fonctions d'état**.

7 Grandeurs extensives/intensives

Une grandeur G est **extensive** si pour deux systèmes disjoints \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 , on a

$$G(\mathcal{S}_1 \cup \mathcal{S}_2) = G(\mathcal{S}_1) + G(\mathcal{S}_2)$$

Exemples : le nombre d'entités N , la quantité de matière n , la masse m , le volume V

Une grandeur est **intensive** si elle peut être définie localement (à l'échelle mesoscopique).

Exemples : la température T , la pression P

Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive. Ainsi, la masse volumique $\rho = \frac{m}{V}$, le volume massique $v = \frac{V}{m}$ et le volume molaire $V_m = \frac{V}{n}$ sont des grandeurs intensives.¹

8 Équilibre thermodynamique

Un système macroscopique est à l'équilibre thermodynamique, lorsque ses grandeurs d'état intensives sont stationnaires (indépendantes du temps) et qu'il n'y a plus de flux de matière ou d'énergie. On distingue notamment :

- l'**équilibre thermique**, lorsque la température T est uniforme dans le système et $T = T_{\text{ext}}$.
- l'**équilibre mécanique**, lorsque toutes les parties macroscopiques du système sont immobiles. Pour un système soumis uniquement aux forces de pression, le système est à l'équilibre mécanique lorsque la pression P est uniforme dans le système et $P = P_{\text{ext}}$.

L'équilibre mécanique s'établit toujours beaucoup plus rapidement que l'équilibre thermique.

9 Énergie d'un système macroscopique

L'énergie d'un système macroscopique s'écrit :

$$E = E_m + U$$

où $E_m = E_c + E_p$ est l'énergie mécanique macroscopique du système et U son **énergie interne**, due à l'agitation thermique et aux interactions entre entités chimiques.

1. En thermodynamique, pour une grandeur extensive G , on notera $g = \frac{G}{m}$ la grandeur massique associée et $G_m = \frac{G}{n}$ la grandeur molaire associée.

II Modèles

1 Modèle du gaz parfait

a Équation d'état

Un gaz parfait est un gaz sans interactions (pas même d'interactions de contact : les particules sont supposées ponctuelles). L'équation d'état du gaz parfait s'écrit :

$$PV = nRT$$

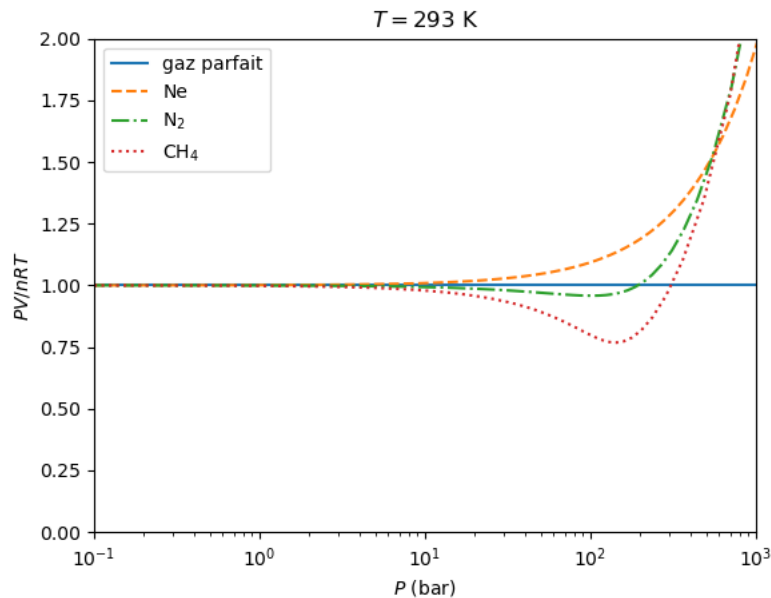
avec $R = k_B \mathcal{N}_A$, la constante des gaz parfaits.

Remarque : on peut choisir comme variables d'état $\{n, T, V\}$; P est alors une fonction d'état. On peut également choisir $\{n, T, P\}$; V est alors une fonction d'état.

Pour comparer le comportement d'un gaz réel à celui d'un gaz parfait, on peut tracer les isothermes (courbes à T constante) dans le diagramme d'Amagat, PV en fonction de P . L'équation de l'isotherme d'un gaz parfait dans le diagramme d'Amagat est :

$$PV = nRT = \text{constante}$$

Il s'agit d'une droite horizontale.



On constate que le modèle du gaz parfait est valable à basse pression, lorsque la densité de particules est suffisamment faible pour négliger les interactions.

b Énergie interne

L'énergie interne molaire U_m d'un gaz parfait ne dépend que de T (première loi de Joule), soit $U = nU_m(T)$.

— Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique, $\langle E_c \rangle = \frac{3}{2}k_B T$, donc

$$U = \sum_{i=1}^N E_{c_i} = N \langle E_c \rangle = \frac{3}{2} N k_B T$$

avec $k_B = \frac{R}{\mathcal{N}_A}$, soit $U = \frac{3}{2} nRT$

— Dans le cas d'un gaz parfait diatomique, $U = \frac{5}{2} nRT$

2 Modèle de la phase condensée incompressible et indilatable

a Équation d'état

Une phase condensée désigne un liquide ou un solide. Incompressible signifie que le volume ne dépend pas de la pression. Indilatable signifie que le volume ne dépend pas de la température. Ainsi, l'équation d'état d'une phase condensée incompressible et indilatable s'écrit :

$$\frac{V}{n} = \text{constante} (= V_m)$$

Remarque : pour une phase condensée incompressible et indilatable, V et n ne sont plus des grandeurs d'états indépendantes. Un jeu de variables d'états est donc $\{n, T, P\}$ ou $\{V, T, P\}$, mais pas $\{n, V, T\}$.

b Énergie interne

L'énergie interne molaire U_m d'une phase condensée incompressible et indilatable ne dépend que de T soit $U = nU_m(T)$.

3 Capacité thermique à volume constant

Dans le cas d'un gaz parfait ou une phase condensée incompressible et indilatable, la capacité thermique à volume constant est :

$$C_V = \frac{dU}{dT}$$

C_V ne dépend pratiquement pas de T sur la plage usuelle de températures. On a alors $\Delta U = C_V \Delta T$ au cours d'une transformation.

III Énergie échangée par un système au cours d'une transformation

1 Premier principe

L'énergie interne U est une **fonction d'état extensive**.² De plus, au cours d'une transformation,

$$\Delta E = \Delta E_m + \Delta U = W + Q$$

où W et Q sont respectivement le travail des forces non-conservatives et le **transfert thermique**, recus par le système. Notons que la variation d'énergie ΔE ne dépend que de l'état initial et de l'état final, contrairement aux termes d'échanges W et Q qui dépendent du chemin suivi entre l'état initial et l'état final.

Pour une transformation infinitésimale, le premier principe s'écrit :

$$dE_m + dU = \delta W + \delta Q$$

2 Modèles de transformations thermodynamiques

Une transformation est dite mono-qqchose, lorsqu'une grandeur extérieure reste constante au cours de la transformation.

- Lorsque la pression extérieure reste constante, on parle de transformation **monobare**.
- Lorsque la température extérieure reste constante, on parle de transformation **monotherme**. Un **thermostat** est un système qui peut échanger du transfert thermique, sans que sa température ne varie. Une transformation est monotherme si le milieu extérieur peut être modélisé par un thermostat, c'est-à-dire si sa capacité thermique est grande devant celle du système.

2. Ce point n'a rien d'évident : l'énergie interne s'écrit

$$U = \sum_i E_{c,\text{micro}}(i) + \sum_{i \neq j} E_{p,\text{int}}(i, j)$$

et dépend donc a priori des vecteurs-positions $\{\overrightarrow{OM}_i\}_{i \in [1, N]}$ et des vecteurs-vitesses $\{\vec{v}_i\}_{i \in [1, N]}$ des N particules du système. Il est particulièrement remarquable que pour un très grand nombre de particules $N \sim 6 \times 10^{23}$, U soit une fonction d'état, c'est-à-dire ne dépende que de quelques variables d'états! De plus, le terme d'interaction $\sum E_{p,\text{int}}(i, j)$ n'est a priori pas extensif. Là encore, ce n'est que pour très grand nombre de particules (et parce que les interactions entre entités chimiques sont à courte portée), que U est extensive.

Une transformation est dite iso-qqchose, lorsqu'une grandeur d'état du système reste constante au cours de la transformation.

- Lorsque le volume V reste constant, on parle de transformation **isochore**.
- Lorsque la pression P reste constante, on parle de transformation **isobare**. Une transformation est isobare si elle monobare et suffisamment douce pour que le système reste à l'équilibre mécanique ($P = P_{\text{ext}}$) tout au long de la transformation. Par contre, l'équilibre thermique étant beaucoup plus long à atteindre que l'équilibre mécanique, la température du système n'est pas forcément uniforme (et donc définie) au cours de la transformation.
- Lorsque la température T reste constante, on parle de transformation **isotherme**. Une transformation est isotherme si elle est monotherme et suffisamment lente pour que le système reste en équilibre thermique avec l'extérieur ($T = T_{\text{ext}}$) tout au long de la transformation. Comme l'équilibre mécanique s'établit toujours plus rapidement que l'équilibre thermique, le système reste également à l'équilibre mécanique ($P = P_{\text{ext}}$).

Une transformation est dite **adiabatique** lorsque le système n'échange pas de transfert thermique, soit $Q = 0$. Une transformation peut être considérée comme adiabatique si elle est suffisamment rapide, c'est-à-dire si la durée de la transformation est très petite devant le temps pour atteindre l'équilibre thermique avec l'extérieur.

3 Travail des forces de pression

Le travail élémentaire des forces extérieures de pression s'écrit : $\delta W_P = -P_{\text{ext}} dV$ ³

Le travail des forces extérieures de pression au cours d'une transformation est la somme des travaux élémentaires, sur le chemin suivi :

$$W_P = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV$$

Attention, la fonction $P_{\text{ext}}(V)$ le long du chemin est a priori inconnue.

- Dans le cas d'une **transformation isochore**, V est constant, donc $W_P = 0$.
- Dans le cas d'une **transformation monobare**, P_{ext} est constante, donc

$$W_P = -P_{\text{ext}} \int_{V_i}^{V_f} dV = P_{\text{ext}} (V_i - V_f)$$

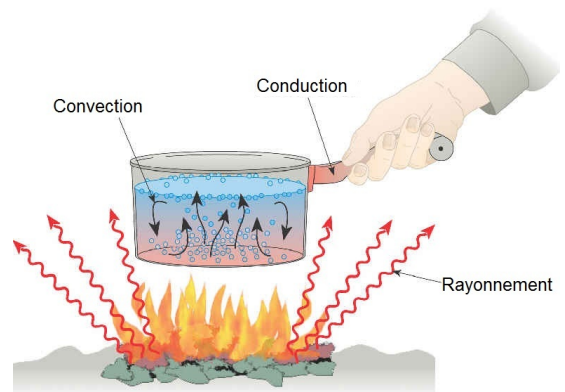
- Dans le cas d'une **transformation isotherme d'un gaz parfait**, T est constante et $P_{\text{ext}} = P = \frac{nRT}{V}$, donc

$$W_P = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right)$$

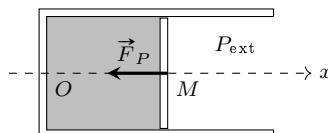
4 Transfert thermique

On distingue trois modes de transfert thermique :

- la **conduction**, due à la diffusion progressive de l'agitation thermique dans la matière
- la **convection**, transfert thermique qui accompagne les déplacements macroscopiques de la matière
- le **rayonnement**, transfert thermique par l'intermédiaire d'ondes électromagnétiques



3. Cette relation se vérifie facilement à une dimension. Considérons un cylindre de section S , fermé par un piston mobile, repéré par sa position x .



Le travail des forces extérieures de pression, reçu par le système (cylindre \cup contenu \cup piston) s'écrit : $\delta W_P = \vec{F}_P \cdot d\vec{OM}$, avec $\vec{F}_P = -P_{\text{ext}} S \vec{u}_x$ et $d\vec{OM} = dx \vec{u}_x$, c'est-à-dire $\delta W_P = -P_{\text{ext}} S dx = -P_{\text{ext}} dV$

IV Enthalpie

On définit l'enthalpie H d'un système par $H = U + PV$

U étant une fonction d'état extensive et le terme PV étant extensif, H est une **fonction d'état extensive**.

1 Premier principe pour une transformation monobare avec équilibre mécanique dans les états initial et final

Dans le cas d'une transformation monobare avec équilibre mécanique dans les états initial et final, P_{ext} est constante et $P_i = P_{\text{ext}} = P_f$, donc $W_P = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i) = P_i V_i - P_f V_f = -\Delta(PV)$

Le premier principe s'écrit :

$$\begin{aligned}\Delta E_m + \Delta U &= W_P + W_{\text{autre}} + Q \\ \Delta E_m + \Delta U &= -\Delta(PV) + W_{\text{autre}} + Q \\ \Delta E_m + \Delta(U + PV) &= W_{\text{autre}} + Q\end{aligned}$$

Ainsi, $\Delta E_m + \Delta H = W_{\text{autre}} + Q$

2 Enthalpie d'un gaz parfait

Dans le cas d'un gaz parfait, $H = U + PV = U + nRT$, d'où $H_m = U_m(T) + RT$.

On en déduit la deuxième loi de Joule : l'enthalpie molaire H_m d'un gaz parfait ne dépend que de T

3 Enthalpie d'une phase condensée incompressible et indilatable

Dans le cas d'une phase condensée incompressible et indilatable, les variations du terme PV sont généralement négligeables devant celles de U .

Ainsi, H_m d'une phase condensée incompressible et indilatable ne dépend pratiquement que de T

4 Capacité thermique à pression constante

Dans le cas d'un gaz parfait ou d'une phase condensée incompressible et indilatable, la capacité thermique à pression constante est : $C_P = \frac{dH}{dT}$

C_P ne dépend pratiquement pas de T sur la plage usuelle de températures. On a alors $\Delta H = C_P \Delta T$ au cours d'une transformation.⁴

a Expressions de C_V et C_P pour un gaz parfait

Dans le cas d'un gaz parfait, $H = U + nRT$. On en déduit la relation de Mayer : $C_P = C_V + nR$

On définit le coefficient de Laplace (ou indice adiabatique) d'un gaz : $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$

On en déduit : $C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$ et $C_P = \frac{\gamma nR}{\gamma - 1}$

b Capacité thermique d'une phase condensée incompressible et indilatable

Dans le cas d'une phase condensée incompressible et indilatable, P et V sont indépendants de T , donc $\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT}$, c'est-à-dire $C_P = C_V = C$

La capacité thermique massique de l'eau liquide est $c = \frac{C}{m} \simeq 4 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$

4. Pourquoi parle-t-on de capacité thermique, à volume constant pour $\frac{dU}{dT}$, et à pression constante pour $\frac{dH}{dT}$? Considérons un système, soumis uniquement aux forces extérieures de pression, dont la température varie de ΔT au cours d'une transformation.

— Pour une transformation isochore, $W = 0$, donc le premier principe s'écrit $\Delta U = Q$, or $\Delta U = C_V \Delta T$.

Ainsi, $C_V = \frac{Q}{\Delta T}$ pour une transformation à volume constant.

— Pour une transformation isobare, le premier principe s'écrit $\Delta H = Q$, or $\Delta H = C_P \Delta T$.

Ainsi, $C_P = \frac{Q}{\Delta T}$ pour une transformation à pression constante.