

Thermodynamique 1 – De la dynamique à la thermodynamique

La thermodynamique est un sujet curieux. La première fois qu'on l'aborde, on ne le comprend pas du tout.

La deuxième fois, on pense qu'on le comprend, sauf l'un ou l'autre point.

La troisième fois, on sait qu'on ne le comprend pas, mais à ce stade on y est tellement habitué qu'on ne s'en préoccupe plus.

Arnold Sommerfeld

Au tournant du XIXe siècle, l'approche de la dynamique est dans une impasse, qui conduit à une remise en question radicale des lois de la physique par de nombreux savants. Cette impasse est la suivante : dans le cours de dynamique, nous avons vu que l'on cherchait à définir une **grandeur conservative, c'est-à-dire qui restait constante au cours d'un mouvement, d'une transformation d'un système**. Nous avons ainsi défini l'énergie mécanique, et constaté qu'elle demeurait constante lorsque toutes les forces sont conservatives :

$$\frac{dE_m}{dt} = 0$$

Malheureusement, il ne s'agit que d'une situation idéale, car des forces non conservatives sont toujours à l'œuvre comme les frottements, qui conduisent à une **dissipation** de l'énergie mécanique :

$$\frac{dE_m}{dt} = \mathcal{P}^{NC}$$

Dans le cas des frottements, le terme \mathcal{P}^{NC} est négatif (puissance résistante) et donc l'énergie mécanique diminue au cours du temps. Où est donc passée cette énergie ? Comment traiter ce problème alors qu'on ne peut pas accéder à l'expression mathématique de \mathcal{P}^{NC} ?

Le début du XIXe siècle est également le début de l'ère industrielle, portée notamment par l'invention de la machine à vapeur. On se met à comprendre qu'un corps porté à haute température peut transmettre une forme d'énergie et provoquer un mouvement. On parle alors de « chaleur » (nous préciserons ce terme), jusque-là vue comme une sorte de fluide, mais que certains commencent à associer à une forme de mouvement des constituants ultimes de la matière. Dans ce cas, $\mathcal{P}^{NC} > 0$ car les phénomènes non conservatifs liés à la « chaleur » produisent du mouvement.

Jusqu'ici pourtant, nous n'avons pas fait intervenir les phénomènes thermiques dans les équations ... C'est ce qu'on fait les physiciens du XIXe siècle. Petit à petit est venue l'idée que le transfert d'énergie par chaleur était équivalent au travail, et que s'il on prenait en compte l'énergie thermique, une loi de conservation de l'énergie était possible : c'est le premier principe de la thermodynamique (nous l'aborderons dans le prochain chapitre).

Cependant, si l'énergie se conserve en quantité, toutes les formes d'énergies ne sont pas équivalentes en qualité : l'énergie thermique est une forme d'énergie moins « utilisable » que l'énergie mécanique par exemple. Lorsqu'il y a dissipation d'énergie sous forme thermique, cela constitue une dégradation, irréversible. Le second principe de la thermodynamique définit une grandeur non conservative pour en rendre compte : l'entropie (c'est l'objet du troisième chapitre de thermodynamique).

Avant d'aborder ces deux principes, nous devons redéfinir les systèmes que nous allons étudier : les systèmes thermodynamiques. Il ne s'agit plus de s'intéresser aux causes du mouvement comme dans la dynamique, mais également aux phénomènes thermiques. Cela va nous amener à définir de nouvelles grandeurs pour décrire au mieux ces systèmes, et également de mieux comprendre ce qui se produit à l'échelle microscopique lors d'une transformation. C'est l'objet de ce chapitre.

1. Description d'un système thermodynamique

1.1. Les échelles de la matière

En mécanique, les systèmes étudiés jusqu'ici étaient des solides indéformables : nous n'avons jamais eu à prendre en compte les actions **intérieures** à ces systèmes. C'est la première grande différence avec la thermodynamique, où les systèmes étudiés pourront être solides, liquides, gazeux. Et prendre en compte les phénomènes thermiques nécessitera de comprendre les actions à l'intérieur de ces systèmes, c'est-à-dire entre leurs constituants. Pour cela, nous allons devoir utiliser plusieurs niveaux de « zoom » et passer de l'un à l'autre pour une description efficace.

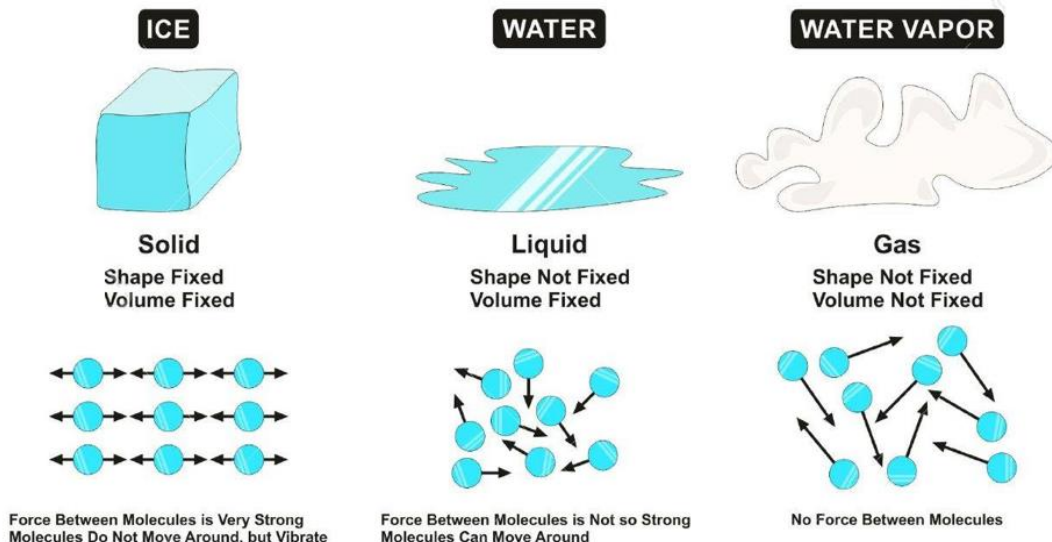
DEFINITIONS

- **L'échelle macroscopique** est l'échelle humaine. Elle a pour ordre de grandeur le mètre. A cette échelle, la matière paraît continue.
- **L'échelle microscopique** est l'échelle des particules les plus petites du système (molécule, atome, électron). Son ordre de grandeur est typiquement l'angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$).
- **L'échelle mésoscopique** est l'échelle intermédiaire, elle dépend de la densité des corps étudiés, mais elle varie souvent entre 1 nm et 10 μm . Elle est très petite devant l'échelle macroscopique mais très grande devant l'échelle microscopique. Un volume mésoscopique contient un très grand nombre de particules. A cette échelle, la matière apparaît encore comme continue, mais cette échelle est suffisamment petite pour que les grandeurs qui définissent le système restent les mêmes en tout point. C'est donc une échelle très pratique pour étudier un système thermodynamique.

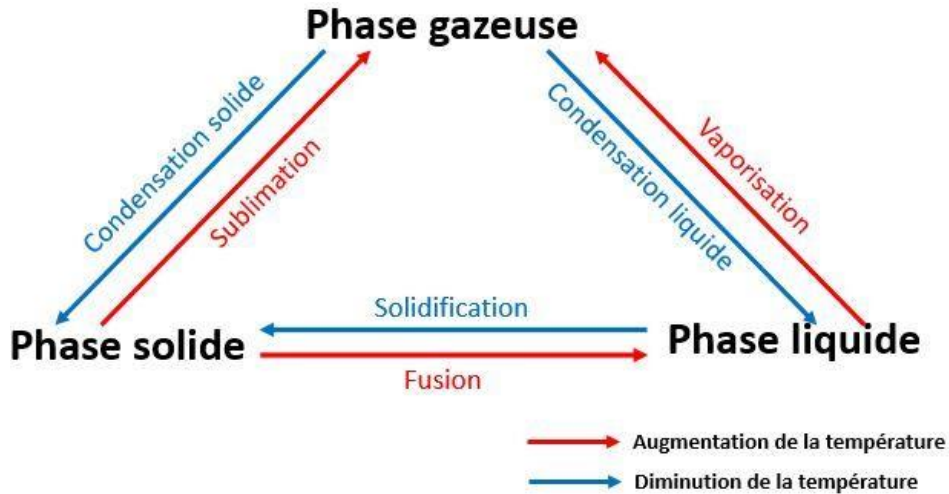
1.2. Les états de la matière (rappel, cf cours de chimie)

Pour les corps purs, les trois états principaux (appelés **phases**) de la matière sont les états solide, liquide, et gazeux.

- Les états solide et liquide sont appelés **phases condensées**. Les interactions entre les entités qui les composent sont suffisamment fortes devant l'agitation thermique pour les garder au contact.
 - Dans les solides, ces entités gardent une même position moyenne (leur position fluctue autour de cette position, avec une amplitude plus ou moins importante sur la température) : ils gardent donc une forme et un volume propre.
 - Dans les liquides, les entités sont mobiles les unes par rapport aux autres : ils ont un volume propre mais une forme indéterminée (ils prennent la forme du récipient).
- Les états gazeux et liquide sont appelés **fluides**.
 - Dans les gaz, les interactions sont très faibles par rapport à l'agitation thermique. Les entités sont libres de leur mouvement et occupent l'espace disponible. La forme et le volume d'un gaz sont indéterminés



Changement d'état



Lorsqu'un corps passe d'une phase à l'autre, on parle de changement d'état. Le nom des principaux changements d'état sont résumés dans le diagramme ci-dessus.

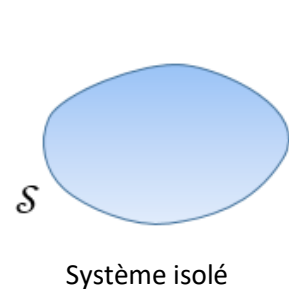
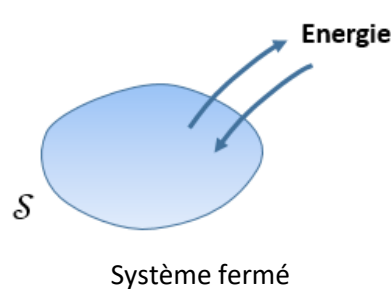
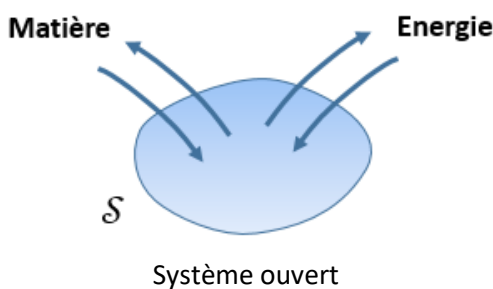
Remarque : ne pas confondre les phénomènes d'ébullition et d'évaporation (qui sont deux formes de vaporisation dans des conditions différentes).

- L'évaporation est un phénomène de surface, qui se produit à température inférieure à la température d'ébullition à pression atmosphérique (l'eau s'évapore à température ambiante, donc bien en dessous de 100 °C !), car la pression de vapeur au-dessus de la surface est très basse.
- L'ébullition se fait au sein du liquide (en général la partie située en contact avec le système de chauffage) : la pression partielle étant cette fois égale à la pression atmosphérique (on est à l'intérieur du liquide), le changement d'état se fait à la température d'ébullition et se traduit par l'apparition d'une bulle de vapeur au sein du liquide.

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

DEFINITIONS

- Un **système thermodynamique** est un système **macroscopique** constitué d'un très grand nombre d'entités microscopiques. Il est délimité par une surface S fermée, qui peut être fictive (choisie arbitrairement) ou matérielle.
- Un système est dit **fermé** s'il n'échange pas de matière avec l'extérieur. Il peut cependant échanger de l'énergie.
- Un système est dit **ouvert** s'il peut échanger de la matière et de l'énergie avec l'extérieur.
- Un système est dit **isolé** s'il n'y a aucun échange avec l'extérieur : ni matière, ni énergie.



1.4. Etat d'un système thermodynamique

En mécanique, l'état d'un point matériel est défini par sa masse, sa position et sa vitesse. Un système thermodynamique est défini par un très grand nombre d'entités dont il est difficile de prévoir le mouvement individuel : il faut recourir à des notions de statistique, ce qui est l'objet de la mécanique statistique, qui tente de décrire les systèmes thermodynamiques à l'échelle microscopique. Nous y reviendrons plus loin.

La thermodynamique propose une autre approche, à savoir la description de tels systèmes à l'échelle **macroscopique ou mésoscopique** : à cette échelle, la matière apparaît comme **continue**, ce qui permet d'utiliser des grandeurs physiques moyennes, telles que la température ou la pression, **qui n'ont aucun sens à l'échelle microscopique**. Ces grandeurs macroscopiques sont appelées **variables d'état**.

DEFINITION

Tout système thermodynamique est décrit par un petit nombre de paramètres physiques appelés **variables d'état**. Une fois les variables d'état du système fixées, son état est **parfaitement déterminé**.

Pour un corps constitué d'une seule espèce chimique, sous une seule phase, les variables d'état sont :

- La **température** T
- La **pression** P
- Le **volume** V
- La **quantité de matière** n

Dans certains cas, d'autres variables peuvent intervenir (phénomènes de surface, phénomènes électriques, etc.). Dans ce cas, on le précisera explicitement dans l'énoncé du problème.

1.5. Température et chaleur

L'élaboration des concepts de température et de chaleur a été longue et difficile. Pendant longtemps, les deux ont été confondus. Progressivement on a distingué la température, qui traduit la sensation de chaud ou de froid, et la chaleur, cause des changements de température du corps considéré. Celle-ci a d'abord été conçue comme un fluide subtil (le calorique) que le corps pouvait absorber ou évacuer. Progressivement, cette idée a été remplacée par une autre : la chaleur a été assimilée à une forme de **mouvement des entités microscopiques** constituant le corps en question, celles-ci étant animées de mouvements d'agitation incessants, translation, vibration, rotation : c'est l'**agitation thermique**. C'est de cette idée qu'est née la thermodynamique : si la chaleur est une forme de mouvement, alors on peut l'intégrer dans les équations de la dynamique car elle serait analogue à une forme de travail (nous y reviendrons ultérieurement).

DEFINITION

La **température** d'un système thermodynamique est une notion macroscopique et statistique. Elle mesure l'énergie cinétique moyenne des particules qui constituent le système, énergie due à l'agitation thermique.

La température d'une molécule, par exemple, n'a aucun sens puisqu'il s'agit d'une entité microscopique.

Dans le système international, la température s'exprime en Kelvin (K). On rappelle que la conversion entre degrés Celsius et Kelvin s'effectue ainsi :

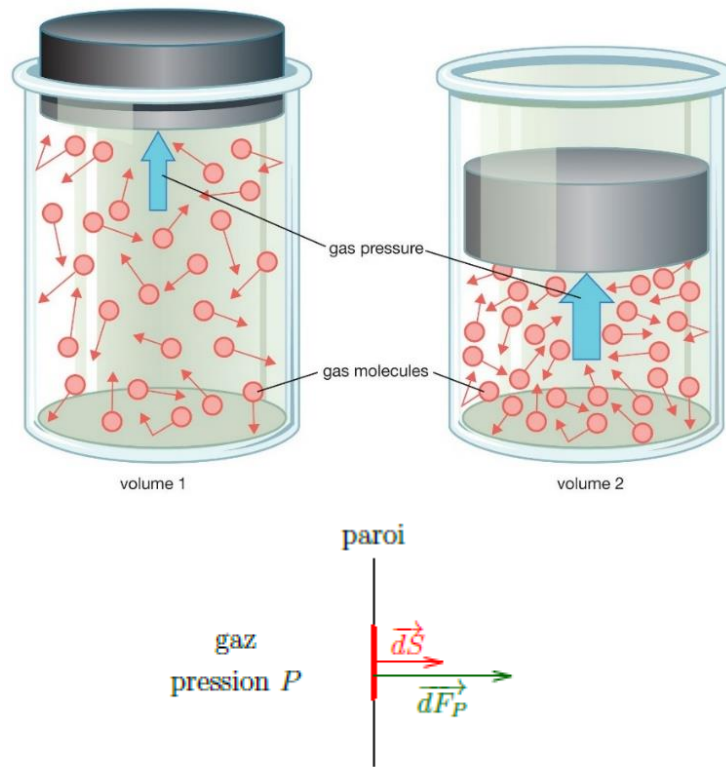
$$T^K = T^C + 273,15$$

La température a la propriété de s'uniformiser lorsque le système évolue sans intervention extérieure. L'**équilibre thermique** est atteint lorsque la température a la même valeur en tout point.

1.6. Pression

Pression moléculaire

Considérons un gaz constitué de N molécules enfermées dans un récipient. Du fait de l'agitation thermique, les molécules de gaz vont entrer en collision avec la paroi du récipient. Elles exercent de ce fait une force sur la paroi, dirigée du gaz vers l'extérieur. Soit M un point de la paroi et dS_M un élément infinitésimal de surface centré sur M . On définit le vecteur surface \vec{dS}_M associé comme le vecteur infinitésimal orthogonal à l'élément de paroi, dirigé vers l'extérieur du récipient, et de norme égale à la surface élémentaire dS_M .



DEFINITION

Soit $d\vec{F}$ la force exercée **par le gaz** sur l'élément de paroi dS_M situé en M. La **pression moléculaire** P du gaz est définie comme la grandeur vérifiant l'équation :

$$d\vec{F} = P d\vec{S}_M$$

Avec $d\vec{S}_M$ le vecteur orthogonal à la paroi en M ; dirigé du gaz vers l'extérieur et de norme dS_M .
La pression s'exprime en Pascal ($\text{Pa} = 1 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$) dans le système international. On l'exprime également en bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$).

ATTENTION

Le vecteur $d\vec{S}_M$:

- Est un vecteur infinitésimal
- N'est pas un vecteur unitaire
- Sa norme est homogène à une surface : $\|d\vec{S}_M\|$ s'exprime en m^2 dans le SI.

Pression d'une force quelconque

La définition précédente était limitée à la force exercée par des particules sur une paroi. En réalité, cette définition est transposable à n'importe quelle force ayant une composante normale par rapport à une surface :

DEFINITION

La pression P_F exercée par une force quelconque s'exerçant perpendiculairement à une surface S s'écrit :

$$P = \frac{\|\vec{F}\|}{S}$$

A VOUS DE JOUER

Une personne de 70 kg se tient debout sur un sol horizontal. Evaluer l'ordre de grandeur de la pression exercée par cette personne sur le sol si elle est en baskets, puis si elle est en talons aiguilles.

1.7. Variables d'état extensives et intensives

En physique il est important de distinguer deux types de grandeurs dont la nature est très différente : celles qui dépendent de l'**extension** (la taille) d'un système, et celles qui sont **intensité pure** (nous allons préciser) c'est-à-dire qu'elles n'ont aucun rapport avec la taille du système.

DEFINITIONS

- Une variable X est dite **extensive** si elle est proportionnelle à la taille du système. Des grandeurs telles que le volume, la masse, le nombre de particules, par exemple, sont des variables extensives. Si la taille du système est multipliée par deux, ces grandeurs seront multipliées par deux.

Les variables extensives sont **additives** : si on considère deux systèmes Σ_1 et Σ_2 pour lesquels la variable extensive X vaut respectivement X_1 et X_2 alors la variable X_{tot} associée à l'ensemble $\{\Sigma_1 + \Sigma_2\}$ vaut :

$$X_{tot} = X_1 + X_2$$

- Une variable Y est dite **intensive** quand elle ne dépend pas de la taille du système. Des grandeurs telles que la pression et la température sont des variables intensives.

Additionner des variables intensives n'a donc aucun sens !

La température d'une maison n'est pas la somme des températures des différentes pièces ...

A VOUS DE JOUER

Une boîte est séparée en deux compartiments de volume V_1 et V_2 respectivement, contenant une quantité de matière de gaz n_1 et n_2 respectivement. Les gaz dans les deux compartiments sont à température T et pression P . On enlève la séparation entre les deux compartiments. Quelle est la température, la pression, le volume et la quantité de matière du gaz à l'intérieur de la boîte ? En déduire quelles variables d'état sont extensives et lesquelles sont intensives.

DEFINITION

La **grandeur molaire** X_m d'une grandeur extensive X d'un système thermodynamique ayant une quantité de matière n est définie par :

$$X_m = \frac{X}{n}$$

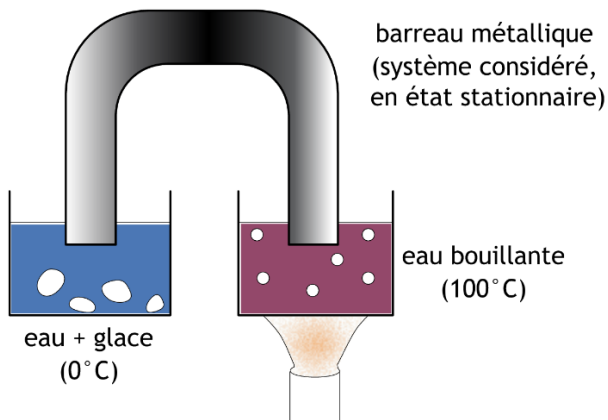
La **grandeur massique** x d'une grandeur extensive X d'un système thermodynamique ayant une masse m est définie par :

$$x = \frac{X}{m}$$

Ces deux grandeurs, X_m et x , sont **intensives**.

2. Equilibre d'un système thermodynamique

2.1. Qu'appelle-t-on équilibre thermodynamique ?



L'état thermodynamique d'un système est stationnaire si les paramètres macroscopiques qui définissent son état (volume, pression, densité, température, etc.) **n'évoluent pas au cours du temps**. Dans l'exemple ci-dessous, les extrémités d'un barreau métallique sont en contact avec deux sources de températures différentes (eau glacée, eau bouillante), maintenues constantes. Cet état est bien stationnaire : la température n'est pas uniforme mais sa valeur en un point du système est constante dans le temps.

Il ne s'agit cependant pas d'un équilibre thermodynamique !

Pour être en équilibre, un système doit être stationnaire **en l'absence d'échange avec le milieu extérieur**. Dans l'exemple précédent, une fois isolée, la barre évolue ce qui prouve qu'elle n'était pas dans un état d'équilibre. En revanche une barre dont la température est **uniforme**, en contact avec l'extérieur, est en équilibre thermodynamique : une fois isolée, elle garde sa température.

DEFINITION

L'**équilibre thermodynamique** d'un système est un état stationnaire sans échange de matière ou d'énergie d'un point à l'autre de ce système. Cela implique que les grandeurs d'état qui le caractérisent sont **constantes dans le temps** et **uniformes**.

En particulier, l'équilibre thermodynamique est l'état atteint par un système isolé au bout d'un temps suffisamment long (ce qui n'implique pas que tout système à l'équilibre thermodynamique est isolé !).

A RETENIR

Lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, alors les sous équilibres suivants sont également vérifiés :

- Equilibre mécanique
- Equilibre thermique
- Equilibre chimique

Equilibre mécanique

L'équilibre mécanique a déjà été étudié dans les chapitres concernant ce domaine. Pour un système thermodynamique, cet équilibre est atteint lorsqu'il n'existe aucun mouvement macroscopique de matière à l'intérieur de celui-ci. S'il existe des parties mobiles dans le système (piston, paroi déformable, etc.) l'équilibre mécanique est vérifié si ces parties sont **immobiles**, ce qui signifie que la somme des forces (et des moments) qui leur sont appliquées est nulle.

A VOUS DE JOUER

Soit un tube vertical rempli de gaz et fermé par un piston de surface $S = 50 \text{ cm}^2$ et de masse négligeable. On note P_1 la pression du gaz à l'intérieur du tube et $P_0 = 1 \text{ bar}$ la pression extérieure.

On suppose le système à l'équilibre.

1. Y a-t-il des parties mobiles ? Si oui, quelles sont-elles ?
2. Quel système choisit-on pour exploiter l'équilibre mécanique ?
3. En déduire l'expression de la pression P_1 .

On ajoute à présent une petite masse $m = 500 \text{ g}$ sur le piston.

4. En déduire la nouvelle expression de la pression P_1 .

Equilibre thermique

Prenons une tasse de café chaud, laissée à l'air libre. La température va diminuer jusqu'à se stabiliser à la température ambiante. A ce moment, on dit que l'**équilibre thermique** est atteint.

DEFINITION

Un système est à l'**équilibre thermique** avec le milieu extérieur lorsque sa température est identique en tout point du système, et égale à celle du milieu extérieur.

Remarques :

- On admettra que les systèmes évoluent spontanément vers l'état d'équilibre (on précisera cela ultérieurement)
- Initialement, le café n'est pas à l'équilibre thermique avec l'air ambiant. Pour que sa température diminue et atteigne la température ambiante, le café cède de l'énergie via un transfert thermique au milieu ambiant
- Il n'existe pas toujours d'équilibre thermique, par exemple lorsque les parois entourant le système sont calorifugées (le thermos se rapproche, imparfaitement, de ces conditions).
- Il y a un "principe zéro" de la thermodynamique qui stipule que « **deux systèmes thermodynamiques en équilibre avec un troisième sont en équilibre entre eux** ». Leur propriété commune est la température. Cela veut dire aussi que pour qu'il y ait transfert d'énergie, il faut une différence de température. C'est un principe mathématique de commutativité et de transitivité. Ce principe permet la définition et la mesure du concept de température, qui est un concept purement thermodynamique. On pourrait le résumer plus simplement par la phrase suivante : « La température est une grandeur physique repérable permettant de caractériser l'état d'un système » ... ou encore plus simplement : « On peut fabriquer un thermomètre » !

Equilibre chimique

Les conditions de l'équilibre chimique sont détaillées dans le cours de chimie. Nous nous limiterons ici à dire que si un système est constitué de plusieurs espèces chimiques susceptibles de réagir entre elles, cet équilibre est atteint lorsque la composition du système ne change plus.

2.2. Retour sur la notion de système isolé

Nous avons vu précédemment qu'un système est isolé s'il est fermé (il n'échange pas de matière avec l'extérieur) et qu'il n'échange pas d'énergie avec l'extérieur. Nous verrons dans le chapitre suivant qu'un système peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur de deux manières : par travail ou par chaleur (ou transfert thermique).

On peut ainsi définir des notions un peu moins restrictives que le système isolé :

- Système mécaniquement isolé : il n'échange pas de travail avec l'extérieur. Cela signifie que ses parois sont immobiles et qu'il n'y a pas de déformation.
- Système thermiquement isolé : dans ce cas, le système est parfaitement calorifugé (on parle aussi de système **adiabatique**, ou d'enceinte adiabatique, qui vient du grec ἀδιάβατος / *adiabatos* (« infranchissable »)).

2.3. Equation d'état

DEFINITION

On appelle **équation d'état** d'un système l'équation qui relie les différentes variables d'état à l'**équilibre thermodynamique**.

Cas du gaz parfait

Lorsqu'un gaz est très dilué, il est possible de négliger le volume global des entités microscopiques qui le composent, ainsi que les interactions attractives entre ces entités (interaction intermoléculaires). Seuls les chocs entre ces entités interviennent.

GAZ PARFAIT – EQUATION D'ETAT

Le gaz parfait est un **modèle théorique** dans lequel les molécules du gaz sont supposées ponctuelles. On suppose que ces molécules n'ont aucune interaction en dehors des chocs.

L'équation d'état du gaz parfait est :

$$PV = nRT$$

P : Pression du gaz considéré (en Pa)

V : Volume occupé par le gaz (en m³)

n : Quantité de matière (en mol)

R : Constante des gaz parfaits. $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

T : Température (en K)

Cette équation est à l'origine une observation empirique, issue de nombreuses expériences. Il est aujourd'hui possible de la démontrer dans le cadre de la mécanique statistique (voir plus bas).

A VOUS DE JOUER

On se place dans les conditions normales de température et de pression : $T = 273,15 \text{ K}$ et $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. On rappelle que la masse molaire de l'air vaut $M_{\text{air}} = 29,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. En supposant que l'air puisse être assimilé à un gaz parfait, donner son volume molaire puis sa masse volumique.

Cas d'une phase condensée indilatable et incompressible

On rappelle que les phases condensées correspondent aux solides et aux liquides. Ces états possèdent deux caractéristiques communes :

- Lorsqu'on les comprime (on augmente la pression) **leur volume diminue peu** : ces phases sont peu compressibles.
- Lorsqu'on les chauffe (on augmente la température) **leur volume augmente peu** : ces phases sont peu dilatables.

DEFINITIONS

Une phase condensée est dite **indilatable** et **incompressible** lorsque son volume reste constant malgré tout changement de température ou de pression.

L'équation d'état d'une phase condensée indilatable et incompressible s'écrit :

$$V = nV_{m,0}$$

Avec $V_{m,0}$ le volume molaire dont la valeur est constante, indépendante de la température et de la pression.

A VOUS DE JOUER

On rappelle que la masse volumique de l'eau liquide dans les conditions normales de température et de pression est $\rho_{\text{eau}} = 1,013 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

1. Rappeler la valeur de la masse molaire de l'eau.
2. Calculer son volume molaire et son volume massique et comparer à ceux de l'air obtenu précédemment.

2.4. Coefficients thermoélastiques

La plupart des fluides (gaz et liquides) peuvent être caractérisés à leur équilibre thermodynamique par trois paramètres : P , V et T (dans le cas des systèmes fermés la quantité de matière n est une constante). Cependant ces paramètres ne sont pas indépendants, car ils sont liés par l'équation d'état que l'on peut écrire de manière générale sous la forme :

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

Dans le cas des gaz parfait la fonction f se déduit facilement de la relation vue précédemment :

$$PV = nRT$$

Soit :

$$f(P, V, T) = PV - nRT = 0$$

Encore une fois, on suppose que le système est fermé, donc que n est une constante. Cette relation, imposée à l'équilibre, suppose qu'il n'existe que **deux degrés de liberté** : seules deux variables peuvent être fixées par l'opérateur. La troisième sera automatiquement imposée par l'équation d'état.

Cela signifie que chaque paramètre est une fonction des deux autres : $V(P, T)$; $P(V, T)$; $T(P, V)$

OUTIL MATHEMATIQUE : FONCTIONS A PLUSIEURS VARIABLES

Soit f une fonction dépendant de plusieurs variables x_i . La **dérivée partielle** de la fonction **par rapport à la variable x_j** est la dérivée de f par rapport à x_j les autres variables $x_{i \neq j}$ étant gardées constantes :

$$\frac{\partial f}{\partial x_j} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x_1, \dots, x_j + h, \dots, x_n) - f(x_1, \dots, x_n)}{h}$$

Si la fonction f est différentiable, sa **différentielle** df s'écrit :

$$df = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i$$

A VOUS DE JOUER

Soit la fonction suivante :

$$f(x, y, z) = 3x^2 + 2xy + z^3$$

Calculer :

$$\frac{\partial f}{\partial x} =$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} =$$

$$\frac{\partial f}{\partial z} =$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} =$$

La fonction $f(P, V, T)$ n'est pas toujours connue. Aussi, pour caractériser l'évolution d'un fluide d'un état (P, V, T) à un état voisin $(P + dP, V + dV, T + dT)$ on définit trois coefficients, qualifiés de coefficients thermoélastiques et pouvant être mesurés expérimentalement.

Coefficient de dilatation isobare : dilatation sous l'effet de la température

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Ce coefficient représente de façon concrète l'augmentation relative de volume pour une élévation de température à pression constante.

Coefficient de compression isochore : augmentation de pression sous l'effet de la température

A VOUS DE JOUER

Déterminer un ordre de grandeur pour la distance moyenne entre deux molécules :

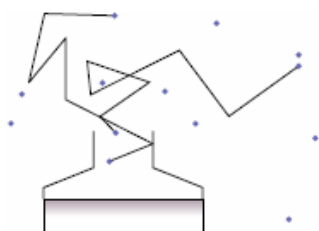
1. Pour un gaz dans les conditions atmosphériques usuelles, la densité moléculaire étant de l'ordre de $2,7 \cdot 10^{25}$ molécules par m^3 ;
2. Pour l'eau liquide.

Le résultat recherché étant un ordre de grandeur et non une valeur exacte, on peut simplifier le problème en supposant que les molécules occupent les centres d'un empilement régulier de cubes.

3.2. Agitation moléculaire

L'agitation moléculaire, ou agitation thermique, est un phénomène qui concerne tous les états de la matière :

- Les molécules d'un solide sont animées de mouvements vibratoires autour de leurs positions moyennes ;
- Les molécules de gaz se déplacent presque librement entre deux chocs et peuvent, après un grand nombre de collisions, se trouver au voisinage d'un point quelconque du volume disponible. Si on ouvre un flacon de parfum, une partie se vaporise ; les molécules se répandent dans la pièce et deviennent vite détectables à plusieurs mètres.



Les molécules de parfum se répandent dans l'atmosphère en subissant des chocs.

Dans les conditions usuelles, les vitesses moyennes d'agitation avoisinent quelques centaines de mètres par seconde, et une molécule subit environ 10^8 collisions par seconde.

Distribution des vitesses des molécules dans un gaz

Considérons un gaz au repos : son mouvement global est donc nul et la vitesse de son barycentre $\vec{v}(G) = \vec{0}$.

Supposons que ce gaz est monoatomique et constitué de N atomes isolés (ex : les gaz rares comme l'hélium). On peut alors parler de **molécules monoatomiques** (constituées d'un seul atome neutre, non lié à d'autres atomes). Chaque molécule i est animée d'une vitesse \vec{v}_i qui constitue sa vitesse d'agitation, celle-ci évoluant au gré des collisions. Cette agitation est désordonnée et la moyenne vectorielle des vitesses est nulle :

$$\vec{v}_m = \frac{1}{N} \sum_i \vec{v}_i = \vec{v}(G) = \vec{0}$$

Nous admettons également qu'après un grand nombre de chocs les vitesses d'agitation se répartissent de façon isotrope ; cela signifie que toutes les directions sont équivalentes.

Pour étudier le mouvement de ces molécules, nous allons travailler sur des grandeurs moyennes, toujours définies à l'échelle mésoscopique : le calcul s'effectue sur un volume de dimensions suffisamment grandes pour que le nombre de molécules le composant soit grand mais restant petit à l'échelle d'observation.

DEFINITIONS

- La **vitesse moyenne** v_m est la moyenne de la norme du vecteur vitesse :

$$v_m = \langle \|\vec{v}\| \rangle = \frac{1}{N} \sum_i \|\vec{v}_i\|$$

En passant d'une somme continue à une somme discrète on obtient :

$$v_m = \frac{1}{N} \int \|\vec{v}\| dN$$

Où dN est le nombre de molécules dont la vitesse $v = \|\vec{v}\|$ est comprise entre v et $v + dv$.

- La **vitesse quadratique** u est définie par :

$$u^2 = \langle \|\vec{v}\|^2 \rangle = \frac{1}{N} \int \|\vec{v}\|^2 dN$$

Ces deux grandeurs statistiques, homogènes à une vitesse, sont en général différentes mais de même ordre de grandeur. Il ne faut pas les confondre avec le vecteur vitesse moyenne qui est nul pour un gaz au repos.

3.3. Modèle du gaz parfait monoatomique

Les molécules monoatomiques sont les plus simples à étudier car elles se comportent comme des particules ponctuelles. Leur mouvement se limite donc à un mouvement de translation et leur énergie cinétique est :

$$E_c = \frac{1}{2} m v_i^2$$

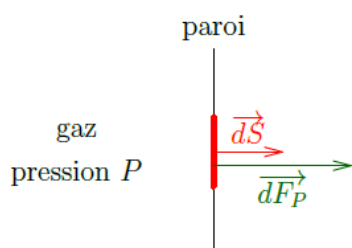
Les molécules polyatomiques ont un mouvement plus complexe qui se décompose en une translation de leur barycentre et des mouvements de vibration et de rotation dans le référentiel barycentrique.

Les forces attractives entre molécules sont caractérisées par une portée de quelques nanomètres. Lorsque la densité moléculaire est faible, le nombre de molécules suffisamment proches pour être en interaction est donc faible. Le gaz parfait correspond au cas limite où il est possible de négliger les forces attractives.

A RETENIR : HYPOTHESES DU GAZ PARFAIT MONOATOMIQUE

- Les molécules sont assimilables à des **points matériels**.
- Le gaz est au repos : la vitesse des molécules se réduit à la vitesse d'agitation pour laquelle **toutes les directions sont équivalentes** (isotropie).
- Le gaz est en équilibre thermodynamique interne. Les **grandeurs statistiques ont partout la même valeur**, y compris au voisinage des parois (homogénéité).
- La vitesse des molécules n'est pas modifiée par la présence de la paroi, sauf lors des chocs.

3.4. Pression



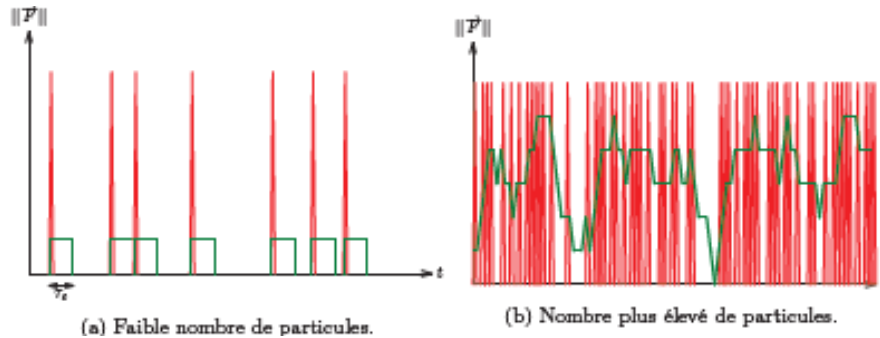
Considérons un gaz parfait constitué de n^* molécules de masse m par unité de volume, enfermé dans un récipient. Du fait de l'agitation thermique, les molécules de gaz vont entrer en collision avec la paroi du récipient. Elles exercent de ce fait une force sur la paroi, dirigée du gaz vers l'extérieur. Soit M un point de la paroi et dS un élément infinitésimal de surface centré sur M .

On définit le **vecteur surface** $d\vec{S}$ associé comme le vecteur infinitésimal orthogonal à l'élément de paroi, dirigé vers l'extérieur du récipient, et de norme égale à la surface élémentaire dS .

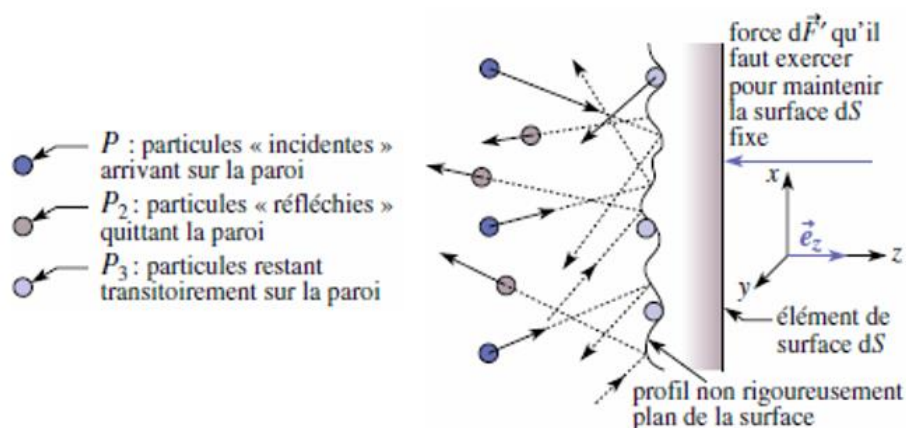
Soit $d\vec{F}$ la force exercée par le gaz sur la paroi. La pression moléculaire P du gaz est définie comme la grandeur vérifiant l'équation :

$$d\vec{F} = Pd\vec{S}$$

Nous ne pouvons pas calculer l'effet dû à chacune des particules, car le nombre de chocs par unité de temps sur l'élément de surface dS est très grand. On peut faire l'analogie avec des gravillons : si nous faisons tomber un petit caillou d'une hauteur fixée sur le dos de la main, nous ressentons une force brève sur la peau correspondant au choc du caillou. Si nous faisons couler des gravillons de cette même hauteur sur la main, nous ne ressentons plus chaque choc mais une force constante qu'il faut contrer en tendant les muscles. Cette « force » est due à la variation de quantité de mouvement des cailloux lors de leur choc avec la main.



Il est donc nécessaire de raisonner de manière statistique sur une durée d'observation δt « suffisamment grande » pour qu'il existe un équilibre entre le flux des particules « incidentes » et celui des particules « réfléchies » :



Nous considérons 3 phases :

- Les particules arrivent avec la vitesse \vec{v} (particules incidentes P)
- Elles interagissent avec la paroi durant un temps τ très court (particules P_3)
- Elles repartent avec la vitesse \vec{v}' (particules réfléchies P_2)

La répartition des vitesses en norme est identique pour les particules incidentes et réfléchies.

Calcul de la pression

Lors de son interaction avec la paroi, chaque particule est soumise à une force $\vec{f}_{\text{paroi} \rightarrow \text{particule}}$ très brève et très intense. A chaque instant, la relation fondamentale de la dynamique s'écrit :

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{f}_{\text{paroi} \rightarrow \text{particule}}$$

En intégrant cette équation sur la durée τ de l'interaction durant laquelle $\vec{f}_{\text{paroi} \rightarrow \text{particule}}$ est non nulle on obtient :

$$\vec{p}' - \vec{p} = \int_0^\tau \vec{f}_{\text{paroi} \rightarrow \text{particule}} dt$$

Nous allons maintenant raisonner sur l'élément de surface dS durant la durée δt . La force moyenne exercée par la paroi sur le gaz s'écrit alors :

$$d\vec{F}' = -d\vec{F} = \frac{1}{\delta t} \int_0^{\delta t} \vec{f}_{\text{paroi} \rightarrow \text{particules}} dt = \frac{1}{\delta t} \sum_{\text{particules}} \int_0^{\tau} \vec{f}_{\text{paroi} \rightarrow \text{particules}} dt = \frac{1}{\delta t} \sum_{\text{particules}} \vec{p}' - \vec{p} = \frac{\delta \vec{p}' - \delta \vec{p}}{\delta t}$$

On a donc :

$$d\vec{F} = -\frac{\delta \vec{p}' - \delta \vec{p}}{\delta t}$$

A RETENIR

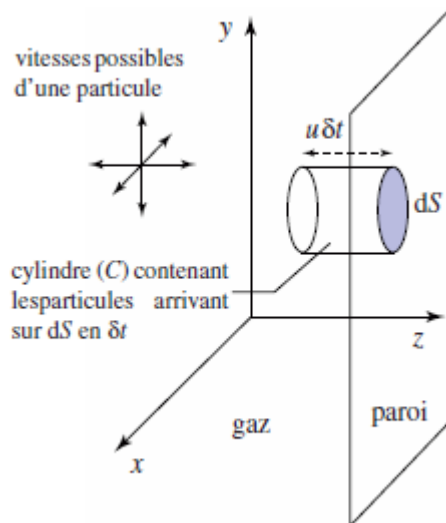
La pression P est définie par :

$$P d\vec{S} = -\frac{\delta \vec{p}' - \delta \vec{p}}{\delta t}$$

avec

- $\delta \vec{p}$ la quantité de mouvement des particules arrivant sur dS pendant δt ,
- $\delta \vec{p}'$ la quantité de mouvement des particules quittant dS pendant δt .

Nous disposons maintenant des éléments pour calculer la pression. Nous allons pour cela utiliser un modèle simplifié :



Choisissons un système d'axes xyz tel que $d\vec{S}$ soit selon \vec{e}_z . Supposons que **toutes les particules ont la même vitesse dans le gaz égale à la vitesse quadratique moyenne u** .

De plus ces particules sont astreintes à se déplacer **uniquement sur chacune des trois directions x , y , ou z dans un sens ou dans l'autre** de façon équiprobable, c'est-à-dire que leur vitesse vaut $\pm u\vec{e}_x$, $\pm u\vec{e}_y$ ou $\pm u\vec{e}_z$.

Pendant la durée δt , **seules les particules contenues dans le cylindre (C) et dont la vitesse est dirigée selon l'axe des z croissants atteindront la paroi**. Avec le modèle choisi, ceci représente le sixième des molécules de ce cylindre : un tiers des molécules se déplace selon (Oz) et la moitié de celles-ci selon l'axe des z croissants.

Leur nombre est de :

$$\delta n = \frac{1}{6} n^* V_{\text{cylindre}} = \frac{1}{6} n^* dS u \delta t$$

Chacune a une quantité de mouvement $\vec{p} = m u \vec{e}_z$ et par conséquent $\delta \vec{p} = \delta n \cdot \vec{p} = \delta n \cdot m u \vec{e}_z$. Nous en déduisons :

$$\delta \vec{p} = \frac{1}{6} n^* dS u \delta t m u \vec{e}_z = \frac{1}{6} n^* m u^2 dS \delta t \vec{e}_z$$

De même :

$$\delta \vec{p}' = -\frac{1}{6} n^* m u^2 dS \delta t \vec{e}_z$$

On peut désormais calculer la pression du gaz parfait :

$$P d\vec{S} = -\frac{\delta \vec{p}' - \delta \vec{p}}{\delta t} = \frac{1}{3} n^* m u^2 d\vec{S}$$

Soit finalement :

$$P = \frac{1}{3} n^* m u^2$$

Cette pression porte le nom de **pression cinétique** car elle fait intervenir la vitesse quadratique moyenne des molécules.

A RETENIR

La pression du gaz parfait monoatomique s'exprime en fonction de la vitesse quadratique moyenne u , de la masse m de chaque molécule et de la densité moléculaire n^* :

$$P = \frac{1}{3} n^* m u^2$$

Une grandeur unique (la pression), reliée à une grandeur statistique (la vitesse quadratique moyenne), permet donc de déterminer les actions mécaniques exercées par le gaz sur la paroi, sans qu'il soit nécessaire de connaître l'état mécanique de toutes les molécules de gaz. La relation trouvée repose sur une hypothèse d'isotropie des vitesses.

Cette hypothèse n'est vraie à tout instant (et non seulement en moyenne) que si les fluctuations sont négligeables, c'est-à-dire si le système gazeux considéré comporte un nombre suffisant de molécules et que l'étude soit effectuée à l'échelle mésoscopique.

3.5. Température cinétique

La température peut également être définie de manière statistique sur un volume mésoscopique. La température est liée à l'énergie d'agitation thermique moyenne, c'est-à-dire à l'**énergie cinétique moyenne moléculaire**. La température d'une molécule, par exemple, n'a aucun sens !

Pour un gaz parfait monoatomique, la température T est définie par la relation suivante :

$$\langle \mathcal{E}_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Où k_B est une constante universelle, appelée constante de Boltzmann. Si la température est exprimée en Kelvin (symbole : K), unité légale de température, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.

La température en un point est définie à partir d'un volume mésoscopique entourant ce point. Comme par ailleurs :

$$\langle \mathcal{E}_c \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m u^2$$

On en déduit la relation suivante définissant la **température cinétique** :

$$T = \frac{m u^2}{3 k_B}$$

3.6. Equation d'état du gaz parfait

La pression et la température cinétiques sont liées à la vitesse quadratique u :

- $P = \frac{1}{3} n^* m u^2$ soit $PV = \frac{1}{3} N m u^2$ où N est le nombre de molécules occupant le volume V
- $\langle \mathcal{E}_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m u^2$ soit $k_B T = \frac{1}{3} m u^2$

En éliminant u nous obtenons, pour un gaz à l'équilibre thermodynamique :

$$PV = N k_B T$$

Si n est la quantité de matière exprimée en moles nous pouvons écrire $N = N_A \cdot n$ où N_A est le nombre d'Avogadro. L'équation précédente devient alors :

$$PV = nRT$$

Avec :

$$R = N_A \cdot k_B = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Grâce à cette relation, la température cinétique du gaz parfait, initialement définie à partir d'une grandeur microscopique inaccessible à la mesure (la vitesse d'agitation), peut être mesurée à partir de la mesure du volume et de la pression du gaz parfait.

3.7. Energie interne

L'énergie interne d'un système thermodynamique est l'énergie qu'il renferme. C'est une **fonction d'état extensive**, associée à ce système.

Prenons l'exemple d'un système thermodynamique constitué de N particules, molécules ou atomes. Nous avons vu dans le cours de mécanique que la vitesse \vec{v}_i de chacune de ces particules se décompose en un mouvement d'ensemble à la vitesse du barycentre \vec{v}_G et un mouvement d'agitation désordonné à la vitesse \vec{v}_i^* dans le référentiel barycentrique :

$$\vec{v}_i = \vec{v}_G + \vec{v}_i^*$$

L'énergie totale du système se décompose ainsi comme suit :

- **Energie cinétique du système**

Pour un système de N particules de masse m l'énergie cinétique se décompose en deux termes :

$$\mathcal{E}_C^{TOT} = \frac{1}{2} N m v_G^2 + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^{*2}$$

Le terme $\mathcal{E}_C^{mac} = \frac{1}{2} N m v_G^2$ correspond à l'énergie cinétique d'ensemble, liée au mouvement cinétique du barycentre : c'est l'**énergie cinétique macroscopique**. Elle est nulle pour un gaz au repos.

Le terme $\mathcal{E}_C^{mic} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^{*2}$ est l'**énergie cinétique microscopique**, ou **énergie d'agitation**.

- **Energies potentielles**

Là encore on distingue deux types d'énergies potentielles : celles dont dérivent les forces extérieures qui s'appliquent à l'ensemble du système (énergie potentielle extérieure) et les énergies potentielles internes au système, dont dérivent les interactions intermoléculaires (mais aussi les interactions entre ions, atomes, électrons, noyaux, nucléons, etc.).

Au niveau microscopique, la notion de force non conservative n'a pas de sens ! Toutes les forces dérivent d'un potentiel !

$$\mathcal{E}_P^{TOT} = \mathcal{E}_P^{ext} + \mathcal{E}_P^{int}$$

Finalement, l'énergie totale d'un système peut s'écrire :

$$\mathcal{E}^{TOT} = (\mathcal{E}_C^{mic} + \mathcal{E}_P^{int}) + (\mathcal{E}_C^{mac} + \mathcal{E}_P^{ext})$$

Le second terme correspond à l'énergie mécanique du système dans son ensemble, telle que nous l'avons définie dans le cours de mécanique. Le premier terme correspond à l'énergie contenue **dans le système**, et donc appelée **énergie interne**, notée U :

$$U = \mathcal{E}_C^{mic} + \mathcal{E}_P^{int}$$

L'énergie totale du système peut ainsi se réécrire également comme suit :

$$\mathcal{E}^{TOT} = U + \mathcal{E}_C^{mac} + \mathcal{E}_P^{ext}$$

A RETENIR

L'énergie interne U d'un système est une **fonction d'état extensive**. Pour un système fermé ayant pour variables P, V, T (n est constant puisque le système est fermé). Comme l'équation d'état permet de lier les 3 variables restantes, il est possible de déterminer l'énergie interne **à partir de deux variables d'état** : (P, V) , (P, T) , (V, T) . Le plus fréquent est d'utiliser les variables T et V :

$$U = U(T, V)$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Cas du gaz parfait monoatomique

Dans le cas du gaz parfait, les choses sont encore plus simples. En effet, comme les interactions sont négligeable le terme \mathcal{E}_p^{int} peut être considéré comme nul. L'énergie interne se réduit donc à son énergie d'agitation cinétique :

$$\mathcal{E}_c^{mic} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^{*2}$$

Ce qui donne en prenant la moyenne :

$$U = \langle \mathcal{E}_c^{mic} \rangle = \frac{1}{2} N m u^2$$

Or on rappelle que c'est précisément cette énergie qui a permis de définir la température :

$$\langle \mathcal{E}_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

Soit pour un ensemble de N molécules en agitation :

$$U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

L'énergie interne d'un gaz parfait n'est fonction que de sa température.

3.8. Limites du modèle du gaz parfait

Le modèle du gaz parfait est excellent tant que la pression du fluide est suffisamment faible pour que l'on puisse négliger les forces d'interaction moléculaire. Dans le cas contraire, ces forces modifient l'équation d'état $PV = nRT$.

Energie potentielle d'interaction

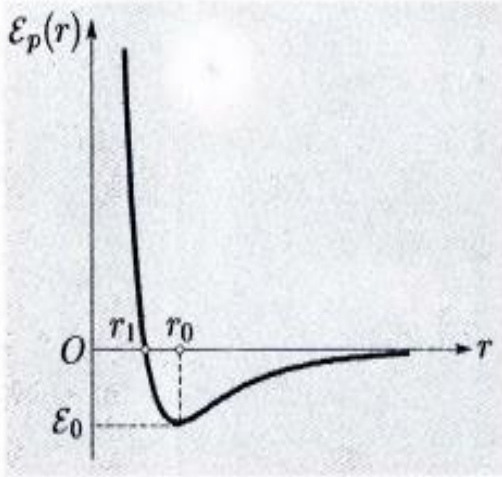
Les forces de Van der Waals dérivent d'une énergie potentielle dont la valeur est minimale pour une distance entre molécules égale à r_0 , ordre de grandeur de la taille des molécules.

Cette énergie potentielle peut être représentée par la fonction suivante :

$$\mathcal{E}_p(r) = 4\mathcal{E}_0 \left[\left(\frac{r_1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_1}{r} \right)^6 \right]$$

r_1 étant la distance entre molécules pour laquelle l'énergie potentielle s'annule et \mathcal{E}_0 la valeur minimale de l'énergie potentielle.

- Pour $r < r_0$: l'interaction est répulsive et varie en $\frac{1}{r^{12}}$ (très courte portée)
- Pour $r > r_0$: l'interaction est attractive et varie en $\frac{1}{r^6}$ (courte portée) ; dès que le gaz est assez dilué, cette interaction devient négligeable et les particules ne se « voient » pas ; son comportement est celui d'un gaz parfait.



Terme correctif de volume

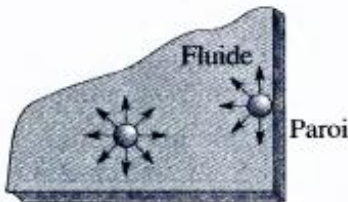
Lorsque la distance entre les molécules devient trop faible ($r < r_0$) l'interaction répulsive domine : les molécules se repoussent et nous devons prendre en compte leur taille. Chaque molécule a ainsi un volume propre inaccessible aux autres molécules.

On en déduit que la volume accessible à l'ensemble des molécules n'est pas V mais $(V - nb)$, n étant la quantité de matière et b le volume inaccessible relatif à une mole de gaz, que l'on appelle le **covolume molaire**.

On en déduit l'équation d'état :

$$p(V - nb) = nRT$$

Terme correctif de pression



Ce second terme correctif traduit l'attraction des molécules entre elles en raison des interactions intermoléculaires. Comme les molécules proches de la paroi sont attirées par les autres molécules contrairement à celles à l'intérieur du gaz. On doit donc retrancher au terme de pression dû aux collisions sur la paroi une pression dite **interne**.

Cette dernière est proportionnelle au nombre de collision, donc au nombre de molécules par unité de volume ($\frac{n}{V}$) et à l'énergie d'interaction qui elle aussi est proportionnelle à ce nombre de molécules donc varie comme $\frac{n}{V}$. La pression interne est donc de la forme $a \left(\frac{n}{V} \right)^2$, a étant une constante caractéristique des molécules.

Equation de Van der Waals

La prise en compte des deux termes correctifs donne l'équation des gaz réels proposée par Van der Waals :

$$P = \frac{nrT}{V - b} - a \frac{n^2}{V^2}$$

Soit :

$$\left(p + n^2 \frac{a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$