

Chapitre T1 – Description d'un système thermodynamique

Plan du cours

- I Descriptions microscopique et macroscopique**
 - I.1 Solide, liquide et gaz
 - I.2 Échelles microscopique et macroscopique
- II Description d'un système thermodynamique**
 - II.1 Système thermodynamique
 - II.2 Variables d'état
 - II.3 Température et pression
 - II.4 Équilibre thermodynamique
- III Modèle du gaz parfait**
 - III.1 Équation d'état
 - III.2 Énergie interne
- IV Phase condensée**

Ce qu'il faut savoir et savoir faire

- Préciser les paramètres nécessaires à la description d'un état microscopique et d'un état macroscopique sur un exemple.
- Relier qualitativement les valeurs des grandeurs macroscopiques aux propriétés du système à l'échelle microscopique.
- Exploiter l'équation d'état du gaz parfait pour décrire le comportement d'un gaz.
- Exploiter l'expression de la variation de l'énergie interne d'un gaz considéré comme parfait.
- Exploiter l'expression de la variation de l'énergie interne d'un système considéré incompressible et indilatable en fonction de sa température.

Questions de cours

- Présenter le modèle du gaz parfait et/ou d'une phase condensée indilatable et incompressible et énoncer leurs équations d'état.
- Donner la définition de la capacité thermique à volume constant et de ses équivalents molaire et massique.
- Retrouver l'expression de la capacité thermique molaire à volume constant d'un gaz parfait monoatomique
- Citer la valeur de la capacité thermique massique de l'eau.

Documents

Document 1 – Mouvement brownien

L'agitation microscopique peut être mise en évidence par les fluctuations qu'elle engendre, comme Jean Perrin l'a montré en 1908 en étudiant le mouvement de grains microscopiques (au sens très petits) en suspension dans l'eau : on parle ici de mouvement brownien (une expérience similaire : <https://youtu.be/UUSL0NqcY6k>).

Par exemple dans un gaz, le nombre de particules animées d'une vitesse \vec{v} n'est pas jamais exactement égal au nombre de particules animées d'une vitesse $-\vec{v}$. Chacun de ces nombres fluctue au cours du temps autour d'une valeur moyenne commune. Pour un système constitué de N particules, on montre que l'ordre de grandeur de l'amplitude de ces fluctuations varie comme \sqrt{N} . Si N est grand \sqrt{N} l'est aussi, mais en valeur relative, l'importance de ces fluctuations est donnée par $\sqrt{N}/N = 1/\sqrt{N}$, qui est d'autant plus faible que N est plus grand.

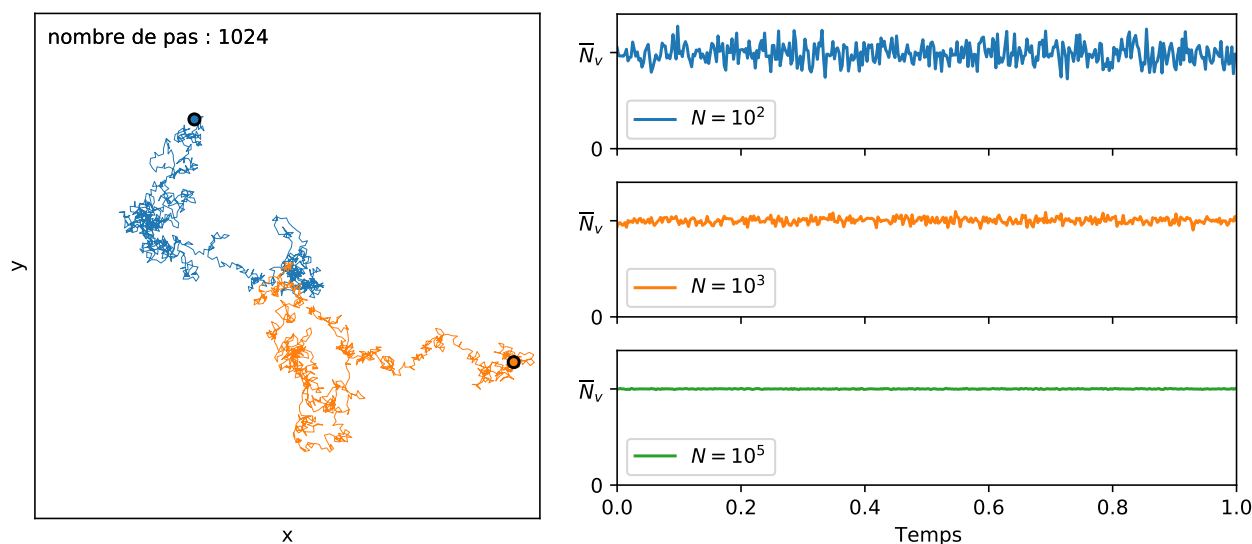


FIGURE 1 – À gauche : simulation d'une marche aléatoire. À droite : fluctuations du nombre de particules animées d'une vitesse \vec{v} dans un échantillon de gaz contenant N particules.

Document 2 – À propos de l'équation des gaz parfaits

La loi des gaz parfaits est une loi empirique, formulée par Émile Clapeyron en 1834. Elle résulte de la combinaison de plusieurs lois découvertes au préalable :

- la loi de Boyle – Mariotte (1662 et 1676) : $PV = \text{cste}$;
- première loi de Charles – Gay-Lussac (1787 et 1802) : $V \propto T$;
- deuxième loi de Charles – Gay-Lussac (1798 et 1802) : $P \propto T$;
- loi d'Avogadro – Ampère (1811 et 1814) : $V \propto n$.

Toutes ces lois, et donc la loi des gaz parfaits, restent valables pour des températures et pressions voisines des conditions normales de température et pression (CNTP : 0 °C, 1 atm).

L'équation d'état des gaz parfaits se démontre dans le cadre de la théorie cinétique des gaz, qui permet de définir la température cinétique et la pression cinétique par une interprétation microscopique de ces deux grandeurs. Pour un gaz parfait monoatomique, composé de N

particules de masse m , on montre que :

$$\frac{1}{2}m\langle\vec{v}^2\rangle = \frac{3}{2}k_B T \text{ et } P = \frac{1}{3}\frac{N}{V}m\langle\vec{v}^2\rangle,$$

où $\langle\vec{v}^2\rangle$ est la vitesse quadratique moyenne des particules (la moyenne du carré de leur vitesse \vec{v}), T la température, P la pression, V le volume du gaz et $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ la constante de Boltzmann. En combinant ces deux expressions, on retrouve l'équation d'état des gaz parfaits pour n moles de gaz :

$$PV = nRT,$$

où $R = \mathcal{N}_A k_B$ est la constante des gaz parfaits et $\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ le nombre d'Avogadro.

Document 3 – Capacité thermique d'un gaz

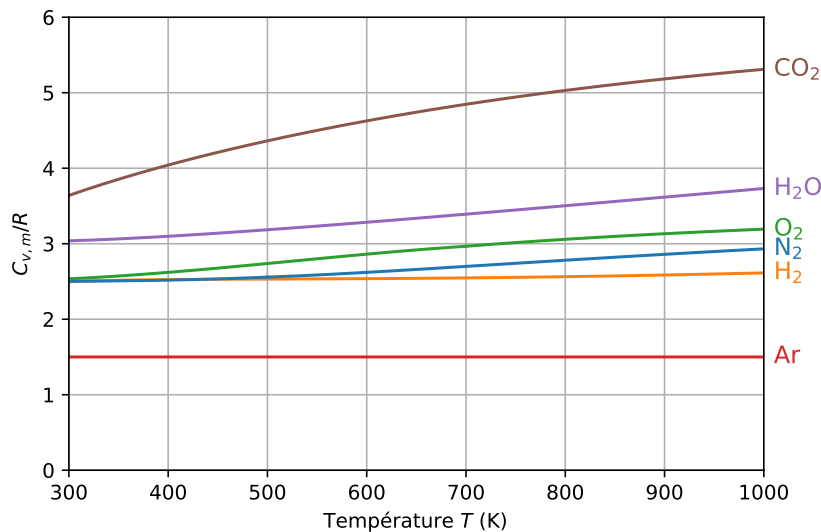


FIGURE 2 – Capacités thermiques molaires à volume constant $C_{v,m}$ de quelques gaz. En particulier, on remarque que $C_{v,m} \approx 3R/2$ pour un gaz monoatomique et que $C_{v,m} \approx 5R/2$ pour un gaz diatomique.

Données adaptées de nist.gov

Applications

Application 5 – Constante des gaz parfaits

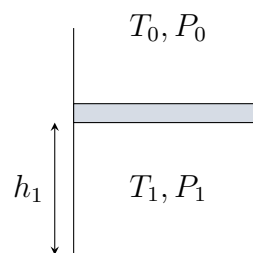
1. Rappeler l'expression de l'équation d'état des gaz parfaits pour n moles de gaz.
2. En déduire la dimension et l'unité de R en fonction des dimensions et unités du système international.
3. Exprimer la dimension de R en faisant apparaître une énergie. En déduire son unité en faisant intervenir le joule.
4. Calculer sa valeur avec les données du Doc. 2.

Application 6 – Équation d'état des gaz parfaits

Dans les questions qui suivent, l'air est considéré comme un gaz parfait de masse molaire $M = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Proposer une estimation de la quantité de matière d'air dans la salle. En déduire la masse d'air contenue dans la salle de classe.

Une enceinte de section S contenant n moles d'un GP est fermée par un piston de masse négligeable, libre de se déplacer verticalement sans frottement. L'ensemble n'est pas calorifugé. L'extérieur est de température et pression constantes T_0 et P_0 . À l'équilibre, le piston est à la hauteur h_1 .



2. Exprimer les température et pression T_1 et P_1 dans l'enceinte.
3. On ajoute une masse m et on attend le nouvel état d'équilibre. Exprimer alors les température et pression T_2 et P_2 et en déduire la hauteur finale h_2 du piston.

Application 7 – Variation d'énergie interne

On reprend les valeurs de la question 1 de (App. 6).

1. Déterminer la variation d'énergie interne ΔU de l'air de la salle de classe lors d'une élévation de température 1°C .
2. Quelle durée faudrait-il à un radiateur pour fournir cette énergie ?

Application 8 – Calories

Une calorie (cal) correspond à l'énergie nécessaire pour élever de 1°C la température d'un gramme d'eau. Convertir 1 kcal en joules.

Donnée : capacité thermique massique de l'eau $c_{v,\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

1 Descriptions microscopique et macroscopique

1.1 Solide, liquide et gaz

	Aspect macroscopique	Aspect microscopique
Solide		
Liquide		
Gaz		

Les phases solide et liquide sont semblables par le fait qu'elles gardent un volume quasi-constant quand on les comprime : elles sont incompressibles ($V = \text{cste}$). On parle de **phases condensées**.

Les phases liquides et gaz ont la capacité de s'écouler : on parle de **phases fluides**.

1.2 Échelles microscopique et macroscopique

Définition

On distingue les échelles :

- **macroscopique**, qui correspond à notre échelle, dont l'ordre de grandeur est le mètre : à cette échelle, la matière paraît continue ;
- **microscopique**, qui correspond à celle des particules élémentaires du système, dont l'ordre de grandeur est de 10^{-10} m : à cette échelle la matière est discontinue.

L'échelle **mésoscopique** est une échelle intermédiaire à la fois très petite devant l'échelle macroscopique et très grande devant l'échelle microscopique.

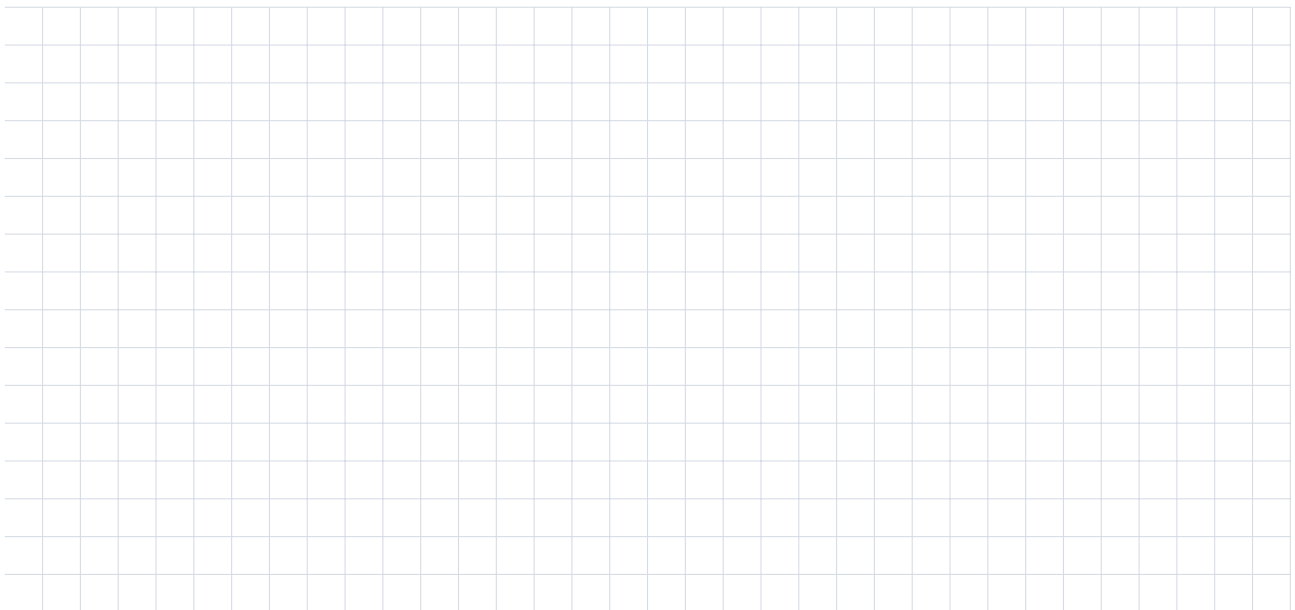
États microscopique et macroscopique

Comment décrire un système macroscopique, comme le gaz d'hélium (gaz simple car monoatomique) contenu dans un ballon par exemple ?

À l'échelle microscopique, cette description suppose la connaissance de l'**état microscopique** : pour calculer l'évolution temporelle des N atomes contenus dans le gaz, il faut connaître leurs **positions** ($3N$ coordonnées) et leurs **vitesse**s ($3N$ coordonnées) à chaque instant, soit $6N$ coordonnées. Cependant, le nombre de particules contenues dans ce ballon est de l'ordre de la constante d'Avogadro soit $N \sim 10^{23}$. Une approche basée sur les outils de la mécanique du point semble vaine...

Application 0 – Stockage et temps de calcul d'un état microscopique

1. On souhaite évaluer l'espace nécessaire pour stocker complètement l'état d'un système formé de N particules d'un gaz monoatomique. Proposer une estimation de la taille (nombre de particules et volume) du gaz dont il est possible de stocker l'état microscopique exact sur 1 To. Commenter.
2. À l'aide du programme `chapT1-temps_de_calcul.py`, proposer une estimation du temps de calcul nécessaire pour simuler l'évolution d'un système formé d'une mole de gaz (~ 25 L) pendant une seconde. Conclure.



Estimation du temps de calcul

`chapT1-temps_de_calcul.py`

Actuellement, les simulations les plus performantes peuvent traiter des systèmes formés au plus de $\sim 10^{12}$ particules...

La connaissance des positions individuelles ne semble cependant pas nécessaire pour décrire et étudier le comportement **macroscopique** d'un échantillon de matière. En effet, dans notre exemple, on constate que le ballon s'élève, ce qui était prévisible avec très peu de grandeurs : la donnée de la masse volumique de l'air, de la masse du ballon et de son volume suffisent à expliquer cette observation.

<https://youtu.be/vth-dV4ZdLY>

On s'intéresse alors plutôt à l'**état macroscopique**, décrit par des grandeurs comme la température ou la pression. Ces variables ne correspondent pas à une particule individuelle mais résultent d'une **statistique** sur un **très grand nombre de particules**.

2 Description d'un système thermodynamique

2.1 Système thermodynamique

Définition

On appelle **système thermodynamique** tout système constitué d'un très grand nombre de particules microscopiques. Le reste de l'environnement est appelé l'**extérieur**.

Rq : La définition du système doit être la première question à se poser avant d'aborder un problème :

- en thermodynamique comme en mécanique, il est **indispensable** de définir soigneusement le système ; (i.e. le ballon : {le gaz} ? {le gaz et le caoutchouc} ?)
- le système peut être délimité par une **surface matérielle** ou **fictive**.

On s'intéresse ensuite aux échanges de matière et d'énergie entre le système et l'extérieur.

Définition

On dit d'un système qu'il est :

- **fermé**, s'il n'échange pas de matière avec l'extérieur (il peut échanger de l'énergie avec l'extérieur) ;
- **ouvert**, s'il peut échanger de la matière avec l'extérieur (et aussi de l'énergie) ;
- **isolé**, s'il ne peut échanger ni matière, ni énergie avec l'extérieur.

Rq : Un système isolé est souvent considéré comme tel en négligeant les fuites thermiques.

Application 1 – Systèmes ouvert, fermé ou isolé ?

Pour chacun des exemples ci-dessous, décrire soigneusement le système thermodynamique le plus naturel, éventuellement à l'aide d'un schéma et dire s'il s'agit d'un système ouvert, fermé ou isolé.

- | | | |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 1. Un thermos de café. | 3. Un dirigeable. | 5. Un pneu crevé. |
| 2. Une montgolfière. | 4. Une bouteille d'eau. | 6. Une turbine d'avion. |

Quand on considère un système formé d'un très grand nombre de particules, certaines grandeurs apparaissent presque constantes malgré les fluctuations microscopiques (Doc. 1).

2.2 Variables d'état

Définition

Les **variables d'état** sont des grandeurs **macroscopiques** qui permettent de définir l'état du système.

On s'intéressera notamment à :

- la pression P (en pascals Pa) ;
- la température T (en kelvins K) ;
- le volume V (en mètres cubes m^3) ;
- la quantité de matière n (en moles mol).

Définition

On dit qu'une variable d'état est :

- **extensive** si sa valeur est proportionnelle à la taille du système : si sa taille est divisée par deux, une grandeur extensive l'est aussi ;
- **intensive** si sa valeur est indépendante de la taille du système.

Application 2 – Grandeur extensive ou intensive ?

1. Pour chacune des grandeurs suivantes, indiquer son statut, extensif ou intensif. Justifier.

1.a. La température.	1.d. La masse totale.
1.b. Le volume.	1.e. La pression.
1.c. La quantité de matière.	1.f. L'énergie interne.
2. Donner une grandeur qui n'est ni intensive, ni extensive.
3. Que peut-on dire du quotient de deux grandeurs extensives ? Donner un exemple.

On peut former des grandeurs intensives à partir de deux grandeurs extensives. Par exemple, on définit le volume molaire V_m et le volume massique v par :

$$V_m = \frac{V}{n}, \quad \text{et} \quad v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho},$$

avec V le volume du système, n sa quantité de matière et m sa masse.

De manière générale, pour une grandeur extensive A , on adoptera les notations :

- $A_m = A/n$ la grandeur **molaire** associée ;
- $a = A/m$ la grandeur **massique** associée.

2.3 Température et pression

Température

La température représente la tendance d'un système à céder de l'énergie via des transferts thermiques. Cela rend intuitif le constat que deux systèmes en contact et à l'équilibre ont la même température.

Rq : Il ne faut pas confondre la température avec la quantité d'énergie échangée lors d'un transfert thermique. En particulier on évitera d'utiliser le terme chaleur dont la signification est ambiguë.

Définition

Dans le système international d'unité, la température T s'exprime en **kelvins** (K). Sa valeur minimale est $0\text{ K} = -273,15\text{ }^\circ\text{C}$, c'est le **zéro absolu**. On a :

$$T = 273,15 + \theta,$$

où θ est la température en degré Celsius ($^\circ\text{C}$).

Au niveau microscopique, la température quantifie l'agitation des particules. Elle est liée à l'énergie associée :

- aux vibrations des particules dans un solide ;
- à leur vitesse dans un gaz.

Plus la température est élevée, plus l'agitation microscopique augmente. Ceci permet d'interpréter qualitativement la dilatation thermique des solides, l'augmentation de la résistance électrique dans un métal avec la température, le lien entre pression et température dans un gaz, etc.

Pression

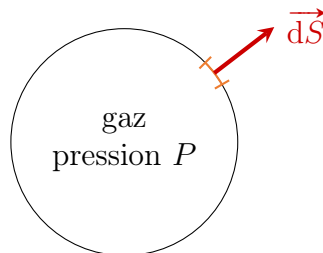
Dans un gaz, les particules entrent sans cesse en collision avec la paroi du récipient. Le gaz exerce donc une force sur la paroi, **dirigée du gaz vers la paroi**.

Définition

La force élémentaire \vec{dF} exercée par le gaz sur un élément de surface dS est liée à la pression P du gaz :

$$\vec{dF} = P\vec{dS},$$

où \vec{dS} est le vecteur surface élémentaire, normal à la surface, orienté du gaz vers la paroi et de norme dS .

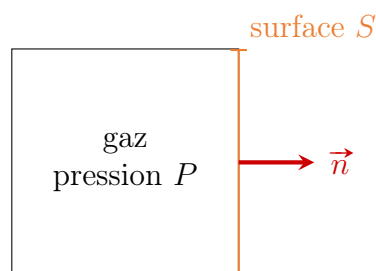


Propriété

Une surface plane en contact avec un gaz à la pression P est soumise à une force

$$\vec{F} = PS\vec{n}.$$

Elle s'exprime en pascals (pascal) : $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$.



Rq : La pression est une force par unité de surface.

Rq : L'unité SI de la pression est bien le pascal et pas le bar :

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa.}$$

Application 3 – Pression atmosphérique

1. Calculer l'intensité de la force exercée par l'air sur la surface supérieure de la table. Calculer la masse dont le poids a la même intensité. Pourquoi la table ne s'écroule-t-elle pas ?
2. Faire l'application numérique pour une surface de 1 cm^2 .

https://youtu.be/Zz95_VvTxZM et <https://youtu.be/zd5uDlfDwgc?t=280>

2.4 Équilibre thermodynamique

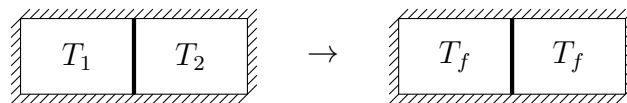
Définition

Un système thermodynamique à l'**équilibre** est un système :

- dont les variables d'état sont **stationnaires** ne dépendent pas du temps ;
- **qui n'échange pas** d'énergie ou de matière avec l'extérieur.

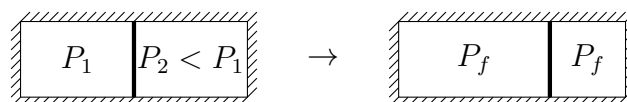
Cela suppose que le système est à l'équilibre :

- **thermique** (pas de gradient de température) ;



Deux systèmes en contact thermique (paroi non calorifugée ou diatherme) et à l'équilibre ont la même température.

- **mécanique** (pas de mouvement macroscopique) ;



Deux systèmes en contact mécanique (paroi mobile ou déformable) et à l'équilibre ont la même pression (cf. TD).

- de diffusion.

Application 4 – Équilibre ?

Pour chacun des exemples ci-dessous, indiquer si le système est à l'équilibre ou non. Justifier.

- | | |
|---|---|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Un cocktail étagé. 2. Le corps humain. 3. L'univers. | <ol style="list-style-type: none"> 4. Le café dans un thermos. 5. Le gaz d'un pneu dans un vélo à l'arrêt depuis longtemps. |
|---|---|

3 Modèle du gaz parfait

On constate expérimentalement que, dans une gamme raisonnable de températures et pressions, les propriétés d'un gaz ne dépendent pas de sa composition chimique. Ceci conduit au modèle du gaz parfait.

Définition

Le **modèle du gaz parfait** considère des particules :

- **ponctuelles**, c'est-à-dire petites devant la distance moyenne les séparant : le volume effectivement occupé par les particules est négligeable devant le volume total du système.
- **sans interaction** en dehors des chocs avec les parois : leurs trajectoires sont rectilignes et les chocs entre les particules sont négligés.

Tous les gaz réels peuvent être décrits comme des gaz parfaits pour des **faibles pressions** et **faibles températures** (autour des conditions normales de température et pression (CNTP) : 0°C et 1 atm = 1,013 bar).

3.1 Équation d'état

Une équation d'état est une relation vérifiée par les variables d'état du système à l'équilibre.

Application 5 – Constante des gaz parfaits

1. Rappeler l'expression de l'équation d'état des gaz parfaits pour n moles de gaz.
2. En déduire la dimension et l'unité de R en fonction des dimensions et unités du système international.
3. Exprimer la dimension de R en faisant apparaître une énergie. En déduire son unité en faisant intervenir le joule.
4. Calculer sa valeur avec les données du document 2.

Équation d'état des gaz parfaits

L'équation d'état des gaz parfaits est :

$$PV = nRT,$$

où P , V , n et T sont la pression, le volume, la quantité de matière et la température du gaz, et où $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ est la constante des GP.

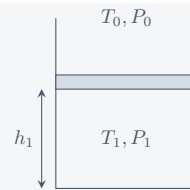
L'équation d'état des gaz parfaits a été formulée à partir d'observations expérimentales mais se démontre dans le cadre de la théorie cinétique des gaz (cf. Doc 2).

Application 6 – Équation d'état des gaz parfaits

Dans les questions qui suivent, l'air est considéré comme un gaz parfait de masse molaire $M = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Proposer une estimation de la quantité de matière d'air dans la salle. En déduire la masse d'air contenue dans la salle de classe.

Une enceinte de section S contenant n moles d'un GP est fermée par un piston de masse négligeable, libre de se déplacer verticalement sans frottement. L'ensemble n'est pas calorifugé. L'extérieur est de température et pression constantes T_0 et P_0 . À l'équilibre, le piston est à la hauteur h_1 .



2. Exprimer les température et pression T_1 et P_1 dans l'enceinte.
3. On ajoute une masse m et on attend le nouvel état d'équilibre. Exprimer alors les température et pression T_2 et P_2 et en déduire la hauteur finale h_2 du piston.

3.2 Énergie interne

L'**énergie interne** U d'un système thermodynamique est la moyenne de l'énergie mécanique microscopique totale des particules microscopiques du système, qui comprend :

- l'énergie cinétique des particules microscopiques, dans le référentiel barycentrique ;
- l'énergie potentielle d'interaction entre ces particules.

Elle s'exprime en joules.

C'est une **fonction d'état**, c'est-à-dire une fonction des variables d'état du système

$$U = U(P, V, T, n).$$

L'énergie interne est **extensive**. Pour un système fermé, les variables d'état V et T suffisent à décrire l'évolution du système, car $n = \text{cste}$ et P se déduit de l'équation d'état : $U(P, V, T, n) \rightarrow U(V, T)$. Par ailleurs, pour un gaz parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température.

Première loi de Joule

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température

$$U(P, V, T, n) \rightarrow U(T).$$

Propriété

Pour un gaz parfait **monoatomique**, on a :

$$U(T) = \frac{3}{2}nRT.$$

Pour un gaz parfait **diatomique**, on a :

$$U(T) = \frac{5}{2}nRT.$$

Capacité thermique

Pour quantifier la variation d'énergie interne d'un système thermodynamique associée à une variation de sa température, on définit la capacité thermique. La capacité thermique à volume constant quantifie l'énergie qu'il faut fournir au système pour augmenter sa température de 1 K, lors d'une transformation à volume constant.

Définition

Pour un système **fermé** dont l'énergie interne ne dépend pas du volume, on appelle **capacité thermique à volume constant** la grandeur $C_v(T)$ définie par

$$C_v = \frac{dU}{dT}.$$

On utilise plus fréquemment la capacité thermique molaire $C_{v,m}$ (Doc. 3) ou la capacité thermique massique c_v . Pour un gaz parfait **monoatomique**, on a :

$$C_{v,m} = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}R,$$

et pour un gaz parfait **diatomique à température ambiante**, on a :

$$C_{v,m} = \frac{1}{n} \frac{dU}{dT} = \frac{5}{2}R.$$

Rq : L'air est très largement majoritairement constitué de diazote N_2 (78 %) et de dioxygène O_2 (21 %). Sa capacité thermique est donc très proche de celle d'un gaz parfait diatomique.

Propriété

Sur un domaine de température où la capacité thermique à volume constant peut être considérée comme constante, la variation d'énergie interne ΔU associée à une variation de température ΔT est donnée par :

$$\Delta U = C_v \Delta T = n C_{v,m} \Delta T = m c_v \Delta T.$$

Application 7 – Variation d'énergie interne

On reprend les valeurs de la question 1 de (App. 6).

1. Déterminer la variation d'énergie interne ΔU de l'air de la salle de classe lors d'une élévation de température 1°C .
2. Quelle durée faudrait-il à un radiateur pour fournir cette énergie ?

4 Phase condensée

Pour décrire le comportement d'un solide ou d'un liquide, on utilise le modèle de la PCII.

PCII

Le modèle de la **phase condensée incompressible et indilatable** (PCII) suppose que son volume reste constant :

- **incompressible** : insensible aux contraintes mécaniques (forces de pression) ;
- **indilatable** : insensible aux contraintes thermiques (évolution de la température).

L'équation d'état d'une PCII est $V = \text{cste}$.

Propriété

L'énergie interne d'une phase condensée **ne dépend que de la température** :

$$U(P, V, T, n) \rightarrow U(T).$$

Plutôt que la capacité thermique molaire à volume constant, on utilise souvent la capacité thermique massique à volume constant pour caractériser une phase condensée :

$$c_v = \frac{du}{dT}.$$

Application 8 – Calories

Une calorie (cal) correspond à l'énergie nécessaire pour élever de 1 °C la température d'un gramme d'eau. Convertir 1 kcal en joules.

Donnée : capacité thermique massique de l'eau $c_{v,\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Propriété

La capacité thermique massique à volume constant de l'**eau** vaut :

$$c_{v,\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$