

CHAP. 20 : Introduction à la thermodynamique

Qu'est-ce que la thermodynamique ?

Le but ultime de la thermodynamique est **d'expliquer et de prévoir** grâce à **trois grands principes** le **comportement d'un système** comprenant un **très grand nombre de particules** ($N \gg 6,02 \cdot 10^{23}$) sans chercher à expliquer ni à prévoir le mouvement de chacune d'entre elles.

I Étude générale d'un système de l'échelle microscopique à l'échelle macroscopique

I.1) Les différentes échelles de description

Echelle	Microscopique	Mésoscopique	Macroscopique
Taille caractéristique		$\lambda \ll \delta \ll L$	L
Le système est-il continu à cette échelle ?		Assez de particules ($N > 10^{10}$) pour réaliser la matière apparaît comme continue.	
Thermodynamique applicable ?			T, P, V définies

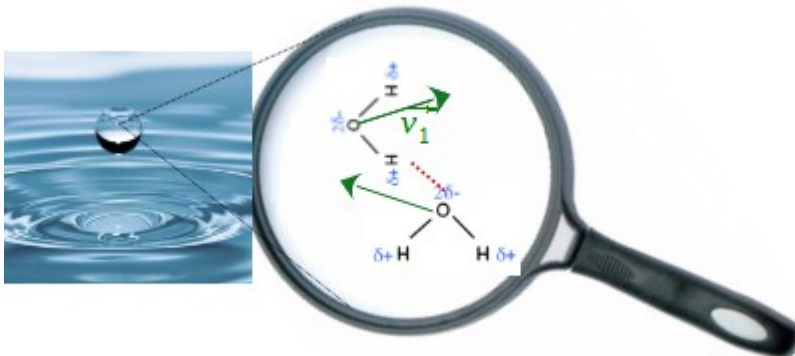
I.2) Intérêt de l'échelle mésoscopique :

Le chauffage d'une classe en hiver constitue un exemple de situation où une modélisation à l'échelle mésoscopique est intéressante. La température n'est pas uniforme dans toute la classe : vous savez très bien qu'il fait plus chaud près du radiateur ! **Une modélisation macroscopique ne permet donc pas de décrire comment se répartit la température dans la salle.** Cependant, il n'est pas non plus nécessaire de recourir à une modélisation microscopique et de décrire le mouvement de chaque molécule de l'air lorsqu'elle s'approche ou s'éloigne du radiateur. Une modélisation où la température est supposée uniforme dans chaque volume mésoscopique (de l'ordre de 1 cm^3) est la plus adaptée, et conduit à des résultats en excellent accord avec la réalité

Exemple d'une goutte d'eau de 18 g

18 g d'eau contiennent une mole d'eau soit $N = 6,02 \cdot 10^{23}$ molécules

Soit environ six cents mille milliards de milliards de molécules



a) Paramètres nécessaire à la description du système microscopique :

Chaque molécule d'eau possède une position (x_i, y_i, z_i)

Pour connaître les vecteurs position à tout instant, on peut écrire le PFD pour chaque molécule sachant que les forces d'interactions entre les molécules dépendent des distances entre les molécules (donc de toutes les positions). On ensuite trouver la position en résolvant les équations différentielles

b) Ordre de grandeur juste pour le stockage : Stocker la position et la vitesse d'une molécule en simple précision (32 bit) demande $6 \times 32 / 8 = 24$ octets. Sur un disque de 1 To, on peut donc stocker la position et la vitesse de $4 \cdot 10^{10}$ particules, soit $7 \cdot 10^{-14}$ mol il faut donc plusieurs milliards de disque de 1To pour stocker à un instant donné les informations concernant les molécules dans une mole d'eau :

Heureusement pour nous :

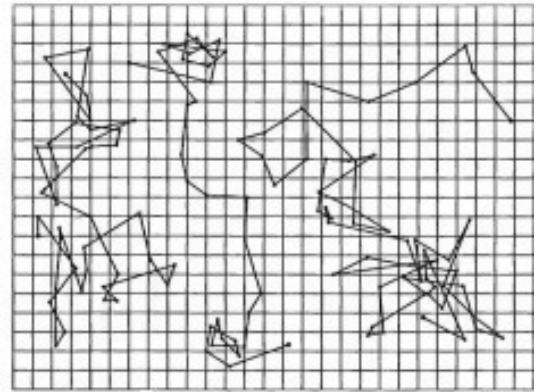
Connaître le mouvement de chaque molécule n'a pas vraiment d'intérêt à « notre échelle » À l'aide d'une étude statistique et probabiliste on peut s'intéresser seulement au comportement moyen des molécules, qui donne suffisamment d'informations utiles pour étudier le système à l'échelle macroscopique

La description du système macroscopique ne nécessite qu'un nombre restreint de paramètres (comme T, P, V etc). Ces paramètres thermodynamiques sont issus du moyennage statistique que nous allons préciser

I.3) L'agitation thermique

Les particules microscopiques sont constamment en mouvement, même lorsque la matière est immobile à l'échelle macroscopique. On parle d'agitation thermique à cause du caractère désordonné de ces mouvements.

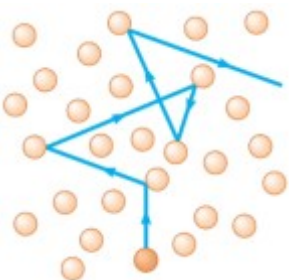
a) Mise en évidence historique : Le physicien français Jean Perrin, au début du XX^{ème} siècle, mit le premier en évidence l'agitation thermique en étudiant le mouvement brownien (dans le but de déterminer la constante d'Avogadro et de prouver l'existence des atomes). Il plaça des particules de taille de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ en suspension dans un liquide, et observa que ces particules avaient des trajectoires constituées de segments de droite successifs dont les directions et les longueurs sont aléatoires (voir figure ci-contre).



Les changements continuels de direction sont dus aux chocs de la particule brownienne avec les molécules du liquide qui sont en mouvement d'agitation thermique.

b) Mouvement microscopique des constituants de la matière

c) Libre parcours moyen ℓ



I.4) Énergie interne d'un système thermodynamique

On peut décomposer l'énergie mécanique d'un système de la façon suivante

On appelle énergie interne du système Σ l'énergie mécanique microscopique de Σ dans le référentiel où Σ est au repos

I. 5) Moyenne d'ensemble d'une grandeur

De façon générale, on s'intéresse à une grandeur G attribuable en propre à chaque particule, par exemple la vitesse, l'énergie cinétique, la position, etc. valeur moyenne au sein du gaz

cette moyenne est une moyenne sur les particules

Rmq : La température ou la pression ne sont pas des grandeurs que l'on peut attribuer à une molécule (on verra au paragraphe suivant que ce sont des grandeurs intensives)

I.6) Propriétés d'un système thermodynamique

→ Un système thermodynamique (nommé souvent Σ) est un système contenant un grand nombre de particules ($N \gg 6,02 \cdot 10^{23}$) définissant un volume V .

a) Exemples de systèmes thermodynamiques

Système 1 :

L'air contenu dans le ballon d'une montgolfière en ascension



Système 2 :

L'air contenu dans un ballon de Rugby immobile



Système 3 :

L'eau contenue dans une goutte



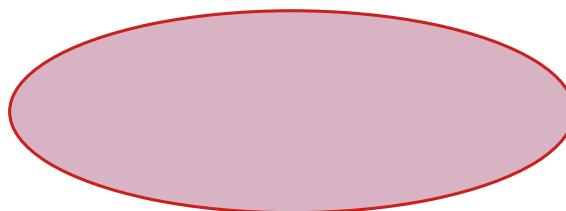
Système 4 :

L'eau contenue dans un thermos immobile



b) Schématisation d'un système thermodynamique

Milieu extérieur
Très souvent



En toute rigueur le milieu extérieur est l'air ambiant seulement pour le système 3 (la goutte d'eau).

Mais très souvent **on assimile la frontière au contenant du système** (enveloppe de la montgolfière, le ballon de rugby, le thermos etc...) qui lui-même est plongé dans l'air. Le système est alors {enveloppe + air}, {ballon + air} et {thermos + eau}

c) système ouvert, fermé, isolé

Le système ne peut pas échanger ni de la matière ni l'énergie (sous forme de chaleur) avec l'extérieur



Le système n'échange pas de matière avec l'extérieur mais



Le système peut échanger de



Vocabulaire : Si le volume du système ne peut pas varier **On dit que le système**
c'est souvent le cas pour les liquides et les solides mais pas pour les gaz !

L'extérieur est aussi un système. Plus précisément il est souvent un

Propriété de la frontière :

I.7) Variables d'état

a) Définition

Les grandeurs macroscopiques permettant de **décrire un système thermodynamique** sont appelées **variables d'état**.

Elles permettent de rendre compte de toute l'information caractérisant le système à l'échelle macroscopique.

Exemples : T, P, V, etc.

Rmq : les variables d'état peuvent avoir un comportement différent lorsqu'on réunit deux systèmes identiques : Si l'on mélange deux volumes d'eau V identiques à la même température T , on obtient un volume $2V$ d'eau à la température T . Le volume et la température sont des variables de natures différentes : le volume est une variable extensive et la température une variable intensive.

b) Variables extensives

Plus précisément, Si l'on réunit deux systèmes Σ_1 et Σ_2 **identiques** caractérisés par les valeurs $X_{\Sigma_1} = X_{\Sigma_2}$, la valeur de X pour le système $\Sigma_1 + \Sigma_2$ est :

Exemples :

c) Variables intensives

Si l'on réunit deux systèmes Σ_1 et Σ_2 identiques caractérisés par les valeurs $Y_{\Sigma_1} = Y_{\Sigma_2}$
la valeur de Y pour le système $\Sigma_1 + \Sigma_2$ est :

Exemples :

Rmq (voc) : Les autres grandeurs d'état qui s'en déduisent sont appelées fonctions d'état.

d) Équation d'état

On appelle équation d'état une relation entre les grandeurs d'état T, P, V et n .

Formellement, une équation d'état signifie qu'il existe une fonction f telle que

Exemple $G = G(P, T)$:

I.8) Équilibre thermodynamique

a) Définition

Rmq1 :

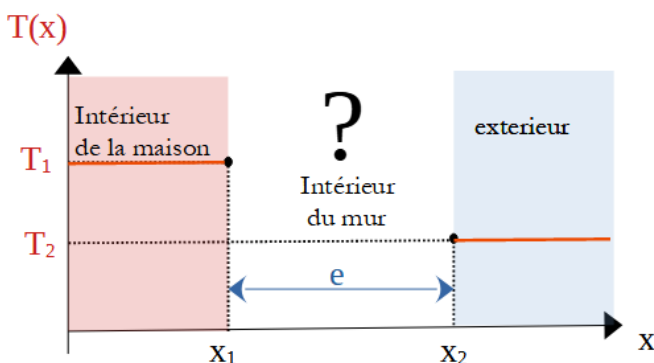
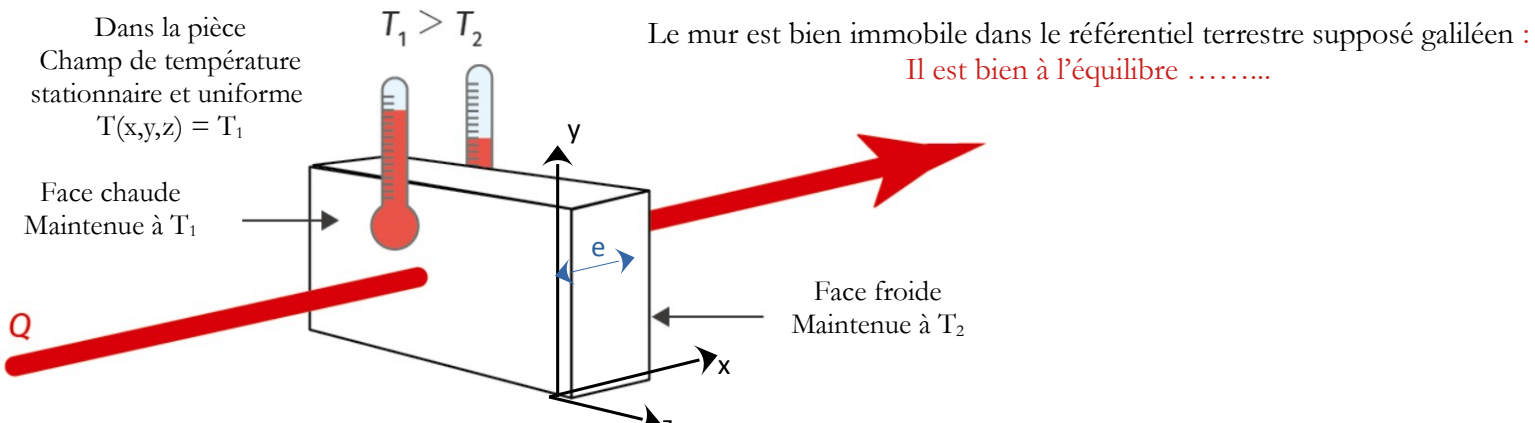
- L'équilibre thermodynamique implique :

Rmq2 : Ce critère est à nuancer par exemple un fluide en équilibre hydrostatique est à l'équilibre thermodynamique même si la pression n'y est pas uniforme. Le « vrai » critère est l'absence de flux thermique ou de matière dans le système, notions que vous aborderez en PC ou PSI

Rmq3 : Citer un exemple de système thermodynamique **réel rigoureusement à l'équilibre** est loin d'être évident : l'équilibre est donc la plupart du temps **une modélisation idéalisée**, qui décrit correctement l'état d'un système sur des durées raisonnablement longues. En revanche, donner des exemples de systèmes hors-équilibre est beaucoup plus aisé.

b) Exemple de système pas à l'équilibre thermodynamique

Système : mur dont les parois ont une température fixée T_1 et T_2

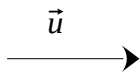


Si le champ de température **est uniforme** sur une section du mur perpendiculaire à (OX) , il s'écrit alors

Si de plus le champ est stationnaire, il s'écrit

c) Exemple de système à l'équilibre thermodynamique : équilibre de pression entre deux compartiments

Considérons une enceinte fermée rigide contenant du gaz séparée en deux compartiments. La paroi entre les deux compartiments peut coulisser dans la direction du vecteur unitaire \vec{u} . On suppose que cette paroi est soumise aux deux forces de pression exercées par le gaz de chaque compartiment \vec{F}_{p1} et \vec{F}_{p2} , ainsi qu'à une force de frottement solide \vec{f}_{sol} . Déterminer la condition d'équilibre thermodynamique



Système étudié :

Pour avoir équilibre thermique :

Condition d'équilibre mécanique de la paroi entre les deux systèmes

Système Σ_1	Système Σ_2
Pression P_1	Pression P_2
Température uniforme T_1	Température uniforme T_2

Application : dans le cas du ballon de baudruche à l'équilibre thermodynamique la pression à l'intérieur du ballon est-elle plus grande ou plus faible que celle à l'extérieur ?

II Étude cinétique des gaz

II.1) Distribution des vitesses moléculaires

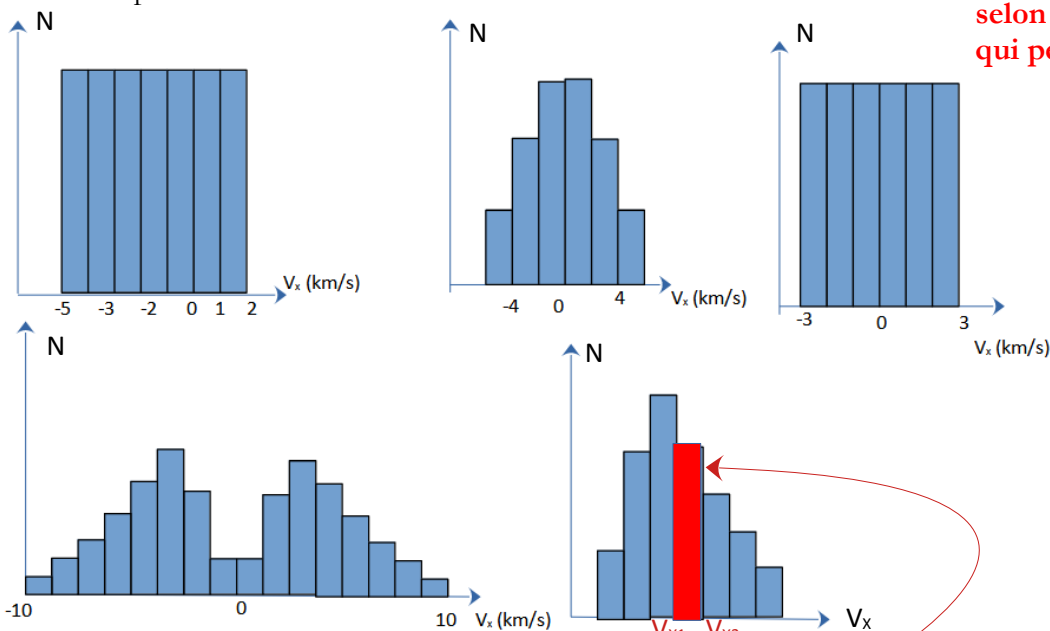
On a vu qu'il est impossible de connaître la vitesse de chaque molécule d'un échantillon de taille macroscopique parce qu'elles sont trop nombreuses. On fait alors l'hypothèse que les vitesses des molécules de l'échantillon sont aléatoires et on s'intéresse à la distribution probabiliste des vitesses.

Objectif : **Déterminer le nombre moyen de molécules ayant une vitesse \vec{v} donnée dans l'échantillon de N molécules ou, ce qui revient au même, quelle est la probabilité pour une molécule d'avoir la vitesse \vec{v} ?**

Sans connaître la réponse précise à cette question on peut dire que la distribution doit avoir 2 propriétés

Introduction :

Exemples de distributions à une dimension



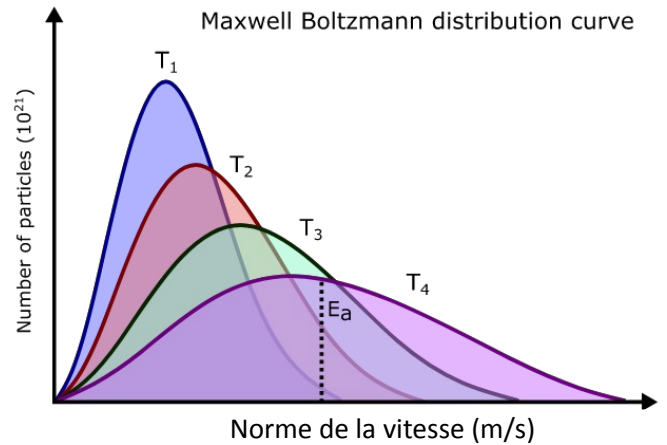
(on ne considère que la composante selon \vec{e}_x du vecteur vitesse (notée v_x) qui peut être positive ou négative selon le sens de propagation)

Question : À priori, quelle(s) distribution(s) à vous semble(nt) irréaliste ?
Réponse

L'aire de ce rectangle divisée par l'aire totale de la distribution correspond à la probabilité qu'une molécule possède une vitesse entre V_{x1} et V_{x2}

Rmq : On pourrait aussi représenter la distribution de la norme de la vitesse $v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$
(forcement positive)

La distribution de v est donnée par la statistique de Maxwell Boltzmann
Elle dépend de la température



a) **Propriété 1 : homogénéité**

b) **Propriété 2 : isotropie de la distribution de vitesse**

II.2) Vitesse d'une molécule de gaz et température thermodynamique

La notion physiologique de température est connue de chacun : elle correspond à une sensation de « chaud » ou de « froid » (**termes qui s'avéreront incorrects par la suite car ils correspondent à des échanges d'énergie et non à une caractéristique intrinsèque**). Ainsi, un barreau de bois paraît plus chaud qu'un barreau de fer même si leur température est identique. En fait, le fer conduit mieux la chaleur que le bois et, quand on touche du fer plus froid que le corps, ce dernier fournit de l'énergie au barreau qui est plus vite évacuée que dans le cas du bois.

Objectif : On va préciser ici la définition de la température et la rattacher à un phénomène physique de façon à en faire une grandeur mesurable

Question : à quelle vitesse se déplacent les molécules du gaz ?

Première idée :

Puisque a priori il y a autant de molécules ayant la vitesse \vec{v} que la vitesse opposée $-\vec{v}$ on arrive à :

a) **Vitesse quadratique moyenne**

Rmq1 : On pourra noter l'analogie entre cette définition et la définition de la valeur efficace en électrocinétique.... À la différence que la moyenne est temporelle pour la valeur efficace

Rmq2 : L'indice i porte sur les particules indicées de 1 à N et pas sur les directions x, y, z

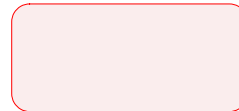
la norme de la vitesse v_1 de la particule numérotée 1 qui constitue de le gaz étudié est $v_1 = \sqrt{v_{x1}^2 + v_{y1}^2 + v_{z1}^2}$

b) Définition de la température à partir de l'énergie cinétique moyenne*anim*

La température T se mesure en kelvin, de symbole K , liée aux degrés Celsius par : $\theta = T - 273,15K$.

c) Lien entre la température et la vitesse quadratique moyenne

Énergie cinétique moyenne d'une molécule monoatomique, assimilable à un point matériel de masse m et vitesse v :



Rmq : On admettra que cette relation est valable aussi dans le cas d'un gaz de molécules polyatomiques. L'expression **gaz parfait monoatomique** désigne un gaz parfait dont les molécules ne comportent qu'un atome (cas de l'hélium)

d) Ordre de grandeur de la vitesse quadratique moyenne

On peut calculer u dans le cas de deux gaz pour se rendre compte de l'ordre de grandeur important de cette vitesse à une température de 300 K :

- pour le dihydrogène H_2 , $m_{H_2}^* = 2 \times 1,67 \cdot 10^{-27}$ kg (deux fois la masse d'un proton) et :

$$u_{H_2} =$$

- pour le dioxygène O_2 , $m_{O_2}^* \simeq 32 \times 1,67 \cdot 10^{-27}$ kg et :

II.3) Pression thermodynamique

On appelle : m^* la masse d'une molécule du gaz

$n^* = N/V$ la densité moléculaire, nombre de molécules par unité de volume.

Objectif : Déterminer le lien entre la pression d'un gaz au voisinage d'une paroi et la vitesse des particules .

Pour le calcul on prend une base $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ telle que \vec{e}_x est dans la direction et le sens de \vec{dS}

On fait les hypothèses simplificatrices suivantes:

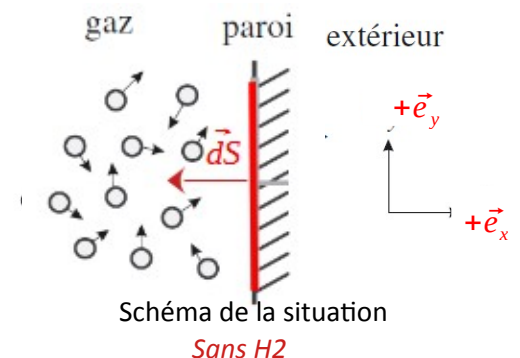
- les molécules ont toutes **une vitesse de norme égale à u (vitesses quadratique moyenne)**
- les molécules se déplacent uniquement **dans la direction et le sens de $+\vec{e}_x$ (voir schéma)**
- en raison de l'isotropie de la distribution, il y a $N/6$ des molécules qui se replacent dans la direction et le sens de chacun des six vecteur $+\vec{e}_x$ $+\vec{e}_y$ $+\vec{e}_z$ $-\vec{e}_x$ $-\vec{e}_y$ $-\vec{e}_z$

Force pressante élémentaire sur dS :

Cette force est causée par les chocs des particules de gaz sur la paroi

Étape 1 : étude d'une molécule qui tape entre t et $t+dt$

Système : { une molécule suffisamment proche de la paroi pour pouvoir taper sur la surface élémentaire entre t et $t+dt$ }



On veut exprimer $dF_{\text{paroi}}^{\rightarrow}$

On calcule tout d'abord la variation de quantité de mouvement d'une molécule rebondissant sur la paroi.

Étape 2 : étude de **toutes** les molécules qui tapent entre t et $t+dt$

- Les molécules venant heurter la paroi dS entre t et $t+dt$
- Ce sont donc les molécules occupant le volume cylindrique dV , de hauteur dL et de section dS , situé devant la surface avec $dV =$
- Le nombre de molécule dans ce volume est $dN =$

Mais :

La force de la paroi sur toutes les molécules qui tapent entre t et $t+dt$ est donc :

Étape 3 : lien avec ce que subit la paroi : principe d'action réaction

II.4) Modèle du GP

a) Définition

On modélise un gaz réel par des particules de rayon r toujours en mouvement entrant en collision les unes avec les autres et interagissant entre elles à distance (forces de Vand der Waals)

Un gaz parfait est une

Pour un gaz parfait on fait les approximations suivantes :

-
-

b) Équation d'état d'un gaz parfait

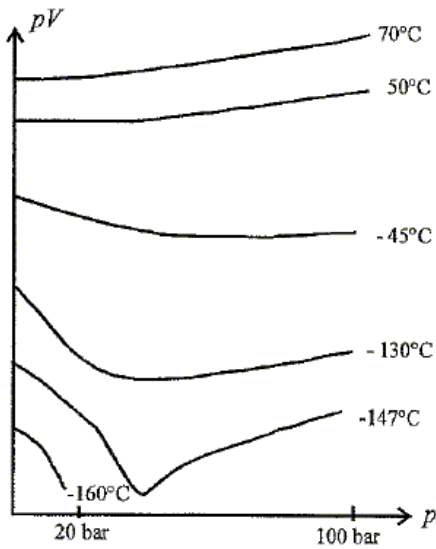
c) Volume molaire d'un G.P

à P et T fixée le volume occupé par une mole d'un gaz parfait est fixé (**ne dépend pas des constituants du gaz**)

A.N à $T=298 \text{ K}$ et $P= 10^5 \text{ Pa}$ $V_m =$

II.5) Du gaz parfait au gaz réel : diagrammes thermodynamiques

a) Réseau d'isothermes en coordonnées d'Amagat



Isothermes du diazote en coordonnées d'Amagat

La pertinence du modèle du gaz parfait se fonde sur des observations expérimentales : les premières observations du XVIIIe siècle ont conduit Avogadro à formuler l'équation d'état $PV=nRT$ en 1811, qui a ensuite été testée pendant tout le XIXe siècle. Aujourd'hui, l'écart au modèle du gaz parfait s'analyse dans le diagramme d'Amagat, introduit par Amagat au début du XXe siècle

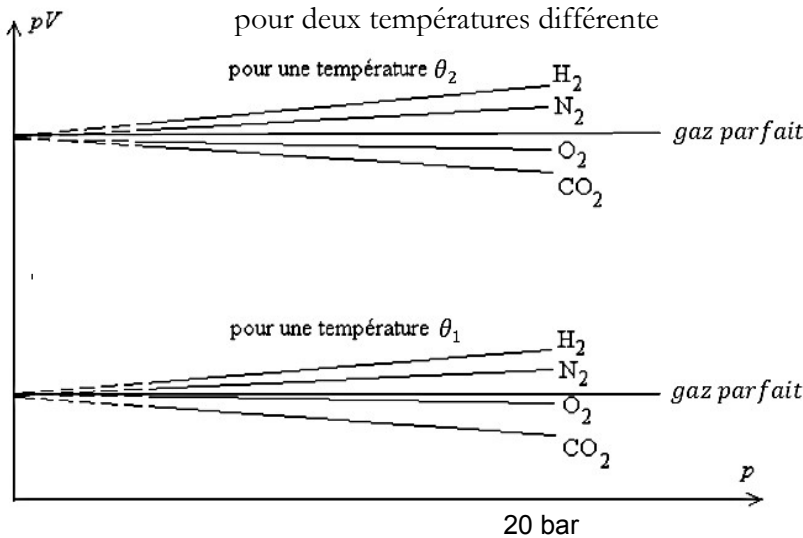
Diagramme d'Amagat

Isotherme d'amagat

Vocabulaire : une évolution (ou transformation) d'un système pour laquelle la température interne du système reste constante est appelée évolution **isotherme**

Allure attendue pour un gaz parfait :

Isothermes de différents gaz aux « basses » pressions ($p < 20$ bar) pour deux températures différentes

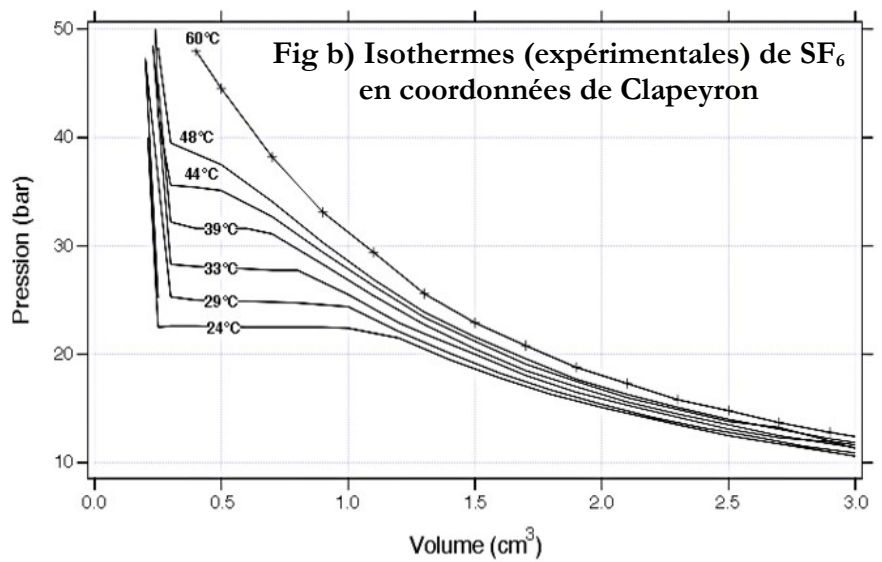
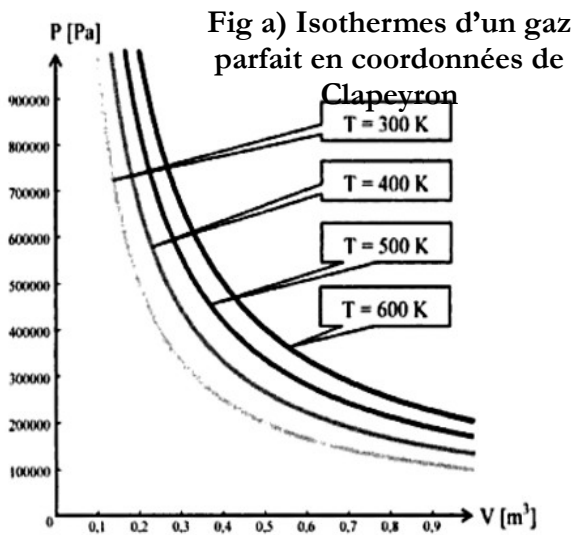


Remarque

Cette propriété s'interprète facilement : un gaz parfait est un gaz dont les molécules n'interagissent pas entre elles. Lorsque la pression diminue, les molécules sont tellement séparées qu'elles ne peuvent plus interagir.

b) Réseau d'isothermes en coordonnées de Clapeyron

Diagramme de Clapeyron



Allure attendue pour le gaz parfait :

II .6) Capacité thermique à volume constant d'un gaz

a) Définition

On appelle **capacité thermique à volume constant** d'un système *fermé* Σ la grandeur

C_V telle que la variation dU de l'énergie interne de Σ lorsque la température varie de dT , *le volume restant constant*, est :

b) Propriétés

La capacité thermique à volume constant est une grandeur **extensive** et **additive**.

Pour un échantillon de corps pur, dont la « taille » est donnée (dans un énoncé) par la quantité de matière n elle se calcule par :

Si la « taille » est donnée (dans un énoncé) par la masse m , on la calcule par :

ou c_V est la **capacité thermique massique à volume constant** qui s'exprime en

En notant M la masse molaire du corps pur, on a $m = nM$, donc :

c) Interprétation physique**d) Première loi de Joule**

Demo pour un gaz parfait monoatomique

- Dans un gaz parfait les particules n'interagissent pas donc leur énergie potentielle d'interaction est nulle.
- Ainsi l'énergie interne se réduit à l'énergie cinétique des particules.
- On a vu que l'énergie cinétique moyenne par particule est alors :
- Par suite l'énergie interne d'un échantillon de N particules d'un gaz parfait monoatomique

e) Extension pour des systèmes qui ne sont pas des gaz