

Introduction à la thermodynamique

Ce qu'il faut connaître

- Quel est l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro ?
- Définir les échelles microscopiques, mésoscopiques et macroscopiques.
- Quelles sont les hypothèses de la théorie cinétique des gaz ?
- Que signifient "système fermé" et "système isolé" ?
- Que signifient "grandeur d'état intensive" et "grandeur d'état extensive" ? Citer trois exemples de chaque.
- Pour une grandeur extensive comme V , quelle est la définition des grandeurs molaire et massique associées ?
- Quelle est l'interprétation microscopique de l'énergie interne ?
- Comment est définie la capacité thermique à volume constant (en fonction d'une dérivée de $U...$) ?
- Quel est l'ordre de grandeur de la capacité thermique massique de l'eau liquide ?
- Citer en ordre de grandeur le volume molaire ou massique d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide.
- Quelle est l'équation d'état d'un gaz parfait ? De quoi dépend son énergie interne molaire ? Comment s'écrit ΔU du gaz parfait ?
- Mêmes questions pour une phase condensée supposée idéale (incompressible et indilatable).
- Pour un système à l'équilibre thermodynamique, que peut-on dire de p et T ? (en termes d'uniformité et de relation avec les grandeurs extérieures)

Ce qu'il faut savoir faire

- Démontrer l'expression de la pression cinétique à partir d'un modèle unidirectionnel.
- Citer et utiliser l'équation d'état des gaz parfaits.
- Dédire une pression ou une température d'une condition d'équilibre mécanique ou thermique.

Exercice C1 - Exploiter une condition d'équilibre

On considère un gaz de pression initiale p_i , température T_i et volume V_i , contenu dans un cylindre de rayon $R = 10$ cm, fermé sur le haut par un piston mobile.

1 - On laisse le système longtemps dans une pièce dont la température est $T_0 = 300$ K et la pression $p_0 = 1,0$ bar. Le volume du gaz évolue pour atteindre $V_0 = 2$ L. Nommer le(s) type(s) d'équilibre atteint(s), et en déduire la pression et la température au bout d'un temps long.

2 - On ajoute une masse $m = 50$ kg sur le piston mobile. Le système évolue-t-il ? Si oui, déterminer la pression p_f et la température T_f au bout d'un temps long. En déduire également le rapport V_f/V_0 (le gaz est supposé parfait).

Constantes utiles :

- Constante de Boltzmann : $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. On a (par définition) $R = N_A \times k_B$.

Introduction

La thermodynamique est la théorie qui s'applique dès qu'il faut prendre en compte les transferts d'énergie sous forme thermique, c'est à dire au niveau microscopique.

I. Échelles de description de la matière

Libre parcours moyen

Le libre parcours moyen λ des particules dans un fluide est la distance moyenne parcourue par une particule entre deux collisions successives (de l'ordre de grandeur de la distance entre particules)

- Dans un gaz à pression et température ambiante $\lambda \sim 0,1 \mu\text{m}$.
- Dans un liquide $\lambda \sim 1 \text{ nm}$.

Un système macroscopique a une dimension L de quelques cm pour un gaz à quelques km pour l'atmosphère par exemple. À cette échelle la matière apparaît comme continue

Échelle mésoscopique

Un volume mésoscopique, de dimension l telle que $\lambda \ll l \ll L$ est $\left\{ \begin{array}{l} \text{microscopiquement grand, donc de description continue} \\ \text{macroscopiquement petit, ponctuel à l'échelle du système} \end{array} \right.$

Exemple : L'air de cette salle peut être décrit $\left\{ \begin{array}{l} \text{macroscopiquement par} \\ \text{microscopiquement par} \end{array} \right.$

L'échelle mésoscopique permet de décrire plus finement les mouvements de l'air dans la pièce, la présence de radiateurs,...en définissant des variables locales $P, T, \vec{v}, \rho...$ en un point mésoscopique M

II. Théorie cinétique du gaz parfait

1. Définitions et hypothèses

Modèle du gaz parfait

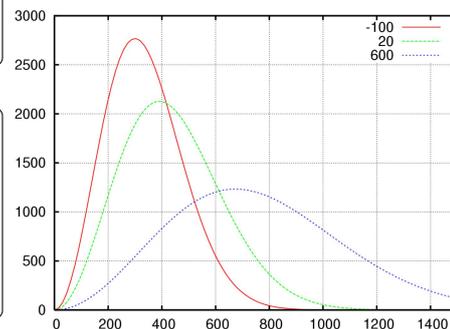
Le gaz parfait est constitué de particules rigoureusement ponctuelles, sans interaction entre elles.

Vitesse quadratique moyenne u

La vitesse quadratique moyenne est définie par

$$u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

$\langle v^2 \rangle$ étant la moyenne du carré de la vitesse des molécules du gaz.



Attention, la vitesse quadratique moyenne n'est pas égale à la vitesse moyenne...

Ci-contre distribution de $\|\vec{v}\|$ pour du dioxygène à -100°C , 20°C et 600°C

Hypothèses de la théorie cinétique :

① particules sans interactions, seuls chocs contre les parois

② équilibre thermodynamique est atteint : les vitesses des particules ont une répartition

- { Homogène (partout identique)
- { Isotrope (aucune direction privilégiée)
- { Stationnaire (toujours identique)

③ Hypothèse ergodique : la valeur moyenne d'une variable x à un instant t sur un ensemble de N particules $\langle x \rangle_N$ est égale à la moyenne temporelle $\langle x_i \rangle_t$ sur une particule

$$\langle x \rangle_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i = \langle x_i \rangle_t = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} x_i(t) dt.$$

2. Calcul de la pression cinétique (A savoir refaire entièrement)

3. Température cinétique

Température cinétique T_c - Constante de Boltzmann k_B

La température cinétique T mesure l'énergie cinétique moyenne des particules microscopiques. Par définition, pour une molécule :

$$\langle \mathcal{E}_c \rangle = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_B T_c$$

où m est la masse d'une particule composant le gaz parfait, u la vitesse quadratique moyenne et $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K la constante de Boltzmann.

4. Loi des GP - Constante R des GP

en posant $R = \mathcal{N}_A k_B$ R : cste des gaz parfaits, $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Application : Vitesse quadratique moyenne

Considérant l'hélium comme un gaz parfait monoatomique de masse molaire $M = 4,00$ g/mol à la température $T_c = 300$ K. Calculer la vitesse quadratique moyenne associée.

Remarque 1 : Le nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6.02 \times 10^{23}$ relie l'échelle microscopique k_B et l'échelle macroscopique $R = \mathcal{N}_A k_B$.

Remarque 2 : Dans un gaz, il y a deux façons d'augmenter la force pressante (et donc la pression) :

- Augmenter le nombre de particules par unité de volume (n/V), les chocs étant alors plus nombreux.
- Augmenter la vitesse des particules, c'est-à-dire augmenter la température T du gaz. Les chocs sont alors plus nombreux et plus violents.

Ces deux points sont contenus dans la loi des gaz parfaits.

III. Grandeurs (macroscopiques) caractérisant un système thermodynamique

1. Définition du système

Le système est l'ensemble auquel on s'intéresse. On peut le délimiter par une surface de contrôle (qui est fictive ou réelle) : tout ce qui est dans la surface est le système, tout ce qui est en dehors est le milieu extérieur.

Types de systèmes

• **Système fermé** : le système n'échange pas de matière avec le milieu extérieur.

Exemples : un gaz dans une enceinte, le compartiment d'un réfrigérateur, un verre d'eau (si on néglige l'évaporation).

Contre-exemples : on parle de système ouvert. Un tuyau où de l'eau s'écoule, de l'eau qui s'évapore, ...

• **Système isolé** : le système n'échange ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur.

Exemples : le compartiment d'un thermos

Contre-exemples : un gaz que l'on comprime (il reçoit le travail mécanique qui sert à le comprimer) ; l'intérieur d'un four (il reçoit de l'énergie thermique)

2. Grandeurs d'état

Grandeurs d'état

Ce sont toutes les grandeurs macroscopiques qui permettent de décrire l'état du système considéré. Exemples : pression p , température T , volume V , énergie interne U , masse volumique ρ , quantité de matière n , etc...

Température

On admet que la température thermodynamique T s'identifie à la température cinétique. Unité SI : kelvin

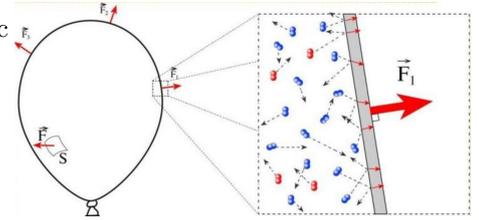
(K). $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$

Pression et force pressante

La pression est la force par unité de surface qui s'exerce sur toute paroi en contact avec le gaz, le liquide ou le solide.

Unité SI : pascal (Pa), $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$. On utilise aussi le bar, $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

Force pressante : $\left\{ \begin{array}{l} \text{Direction perpendiculaire à la paroi ; sens vers l'extérieur} \\ \text{Norme : } \|\vec{F}\| = p \times S \text{ où } S \text{ surface d'application} \end{array} \right.$



3. Grandeurs d'état intensives et extensives

a. Définition

Grandeurs d'état intensives VS extensives

- **grandeurs intensives** : ne dépendent pas de la taille du système. Elles caractérisent localement le fluide ou le matériau considéré (c'est-à-dire en un point M). Exemples :

- **grandeurs extensives** : proportionnelles à la taille du système (donc proportionnelle à son volume ou à sa masse ou à sa quantité de matière). Exemples :

(Certaines grandeurs ne sont ni l'un ni l'autre, par exemple V^2 ou $1/n$, etc...)

Propriétés :

- Les grandeurs intensives sont locales : on peut parler de la température en un point donné ($T(x)$ ou $T(M)$), idem avec la pression $p(x)$, la masse volumique $\rho(x)$, etc., MAIS ce n'est pas le cas des grandeurs extensives qui se rapportent à l'ensemble du système : il est absurde de parler du volume en un point, ou de la masse en un point...

- Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive. Exemple :

Un produit ou rapport de grandeurs intensives reste intensif. Exemple : $\rho \times T$, T/p , sont intensives.

- Les grandeurs extensives sont par définition additives : si X_1 et X_2 sont les grandeurs associées aux systèmes 1 et 2, alors celle associée au système $\{1 + 2\}$ est $X = X_1 + X_2$.

b. Exemples des grandeurs molaires et massiques

Définition : grandeur massique x et molaire X_m

Soit un corps pur de masse m . On note n la quantité de matière qui le compose. Soit X une grandeur extensive.

Grandeur massique associée : $x = \frac{X}{m}$. Grandeur molaire associée : $X_m = \frac{X}{n}$.

Exemples : l'énergie interne massique est $u = \frac{U}{m}$ et l'énergie interne molaire est $U_m = \frac{U}{n}$.

↪ Les grandeurs molaires et massiques sont-elles extensives, intensives, ni l'un ni l'autre ?

Deux cas importants : $\left\{ \begin{array}{l} \text{- Le volume molaire } v_m, \text{ volume occupé par une mole de la substance considérée.} \\ \text{- Le volume massique } v, \text{ volume occupé par un kg de la substance considérée. On a } v = 1/\rho. \end{array} \right.$

▷ Ordres de grandeur de volumes molaires ou massiques :

Calculer v_m et v pour de l'eau liquide et vapeur dans les CNTP (0°C et 1.013 bar)

c. Équations d'état

Définition de l'état d'un système

L'état d'un système est la donnée d'un jeu de grandeurs, dites d'état, qui le caractérisent complètement. Par exemple un gaz dans l'état 1 signifie qu'on se donne (T_1, p_1, n_1) pour ce gaz (ou un autre triplet).

Équations d'état

Une relation entre grandeurs d'état est appelée une équation d'état.

Exemple du gaz parfait : $PV = nRT$

Remarque : Pour un corps pur sous une phase (comme de l'eau liquide, du fer solide, un gaz...), il suffit de connaître deux grandeurs d'état intensives pour obtenir toutes les autres grandeurs intensives.

Autrement dit, toute grandeur d'état peut être exprimée comme une fonction de deux variables d'état. Ainsi $P = f(V_m, T)$, $u = u(T, p) = u(V_m, T) = u(p, V_m)$

4. Énergie interne

Exemple : Un cycliste de masse totale $m = 100$ kg part d'une altitude $h = 200$ m et se laisse descendre jusqu'en bas, puis il freine et s'arrête.

- Énergie au départ :

- Energie à l'arrivée :

Où est passée cette énergie ?

Énergie interne (\simeq microscopique)

L'énergie interne U comprend $\left\{ \begin{array}{l} - \text{l'énergie cinétique microscopique } E_{c, \text{micro}} \text{ des constituants (agitation thermique)} \\ - \text{toutes les énergies d'interaction } E_{p, \text{micro}} \text{ entre les constituants} \end{array} \right.$

$$U = E_{c, \text{micro}} + E_{p, \text{micro}}, \quad \text{unité : Joule}$$

C'est une grandeur d'état extensive : elle caractérise l'état du système à un instant donné, et elle dépend d'un petit nombre de grandeurs macroscopiques comme T ou V .

↪ Comment l'énergie interne d'un corps varie-t-elle si on augmente sa température, pourquoi ?

La variation de l'énergie interne avec la température est un facteur clé. C'est pourquoi on définit les capacités thermiques (voir paragraphe 5).

Cas du gaz parfait

Dans le modèle du gaz parfait monoatomique, les particules sont sans interaction ($e_p = 0$). L'énergie interne du gaz parfait mono-

atomique se réduit à

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} m \sum_{i=1}^N v_i^2 = \frac{1}{2} m N u^2 = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$

Première loi de Joule

Un système thermodynamique obéit à la première loi de Joule si son énergie interne ne dépend que de la température.
Un gaz parfait obéit à la première loi de Joule.

5. Capacités thermiques

Reprenons l'exemple du vélo. Les freins et les disques sont plus chauds à l'arrivée qu'au départ : leur énergie interne a donc augmenté, mais de combien de joules ?

Pour pouvoir relier l'augmentation de température à la variation d'énergie interne, nous définissons la capacité thermique :

Définition : capacité thermique à volume constant

La capacité thermique à volume constant est définie par l'observation de la variation de $U(T, V, n)$ en gardant V et n fixés.

$$C_V = \frac{dU}{dT} \Leftrightarrow dU = C_V dT \text{ à } V, n \text{ constants}$$

On définit aussi les

- Capacité thermique massique à volume constant : $c_V = \frac{C_V}{m}$
- Capacité thermique molaire à volume constant : $c_{V,m} = \frac{C_V}{n}$

Remarque : Avec le formalisme des dérivées partielles que vous verrez l'an prochain, on peut écrire $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n}$, où V et n en indice signifie qu'ils sont gardés constants.

Quelques exemples (valables sous T et p ambiants) :

eau (à connaître)	cuivre	gaz diatomique
$c_V = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	$c_V = 0,39 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$	$C_{V,m} \simeq 20,8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

a. Cas du gaz parfait

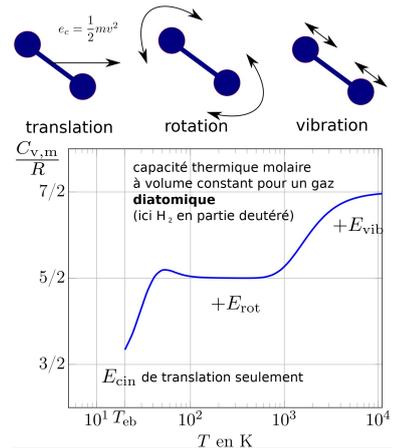
↔ Exprimer la capacité thermique molaire à volume constant du gaz parfait monoatomique, faire l'application numérique.

Remarque : Le facteur $3/2$ peut être vu comme découlant du théorème d'équipartition de l'énergie. Chaque degré de liberté est associé à une énergie cinétique moyenne $k_B T/2$ par molécule.

- Une particule monoatomique ne possède que 3 degrés de liberté (3 directions de translation)
 $U = 3Nk_B T/2$.

- Une molécule diatomique possède 5 degrés de liberté (3 directions de translations et 2 rotations) $U = 5Nk_B T/2$.

- Si l'on prend en compte la déformation possible d'une molécule diatomique, il faut encore rajouter 2 degrés de libertés $U = 7Nk_B T/2$.



Température	$T < T_{rot}$	$T_{rot} < T < T_{vib}$	$T_{vib} < T$
Nombre de degrés de lib.	3	5	7
Énergie interne	$\frac{3}{2} n R T$	$\frac{5}{2} n R T$	$\frac{7}{2} n R T$
Capacité thermique à vol. cst.	$\frac{3}{2} n R$	$\frac{5}{2} n R$	$\frac{7}{2} n R$

b. Pour les solides et liquides : modèle de la phase condensée idéale

Hypothèses du modèle : la phase condensée (=le liquide ou le solide) est

- incompressible : son volume V ne dépend pas de la pression ;
- indilatable : son volume V ne dépend pas de la température.

Conséquences :

Équation d'état et énergie interne de la phase condensée idéale

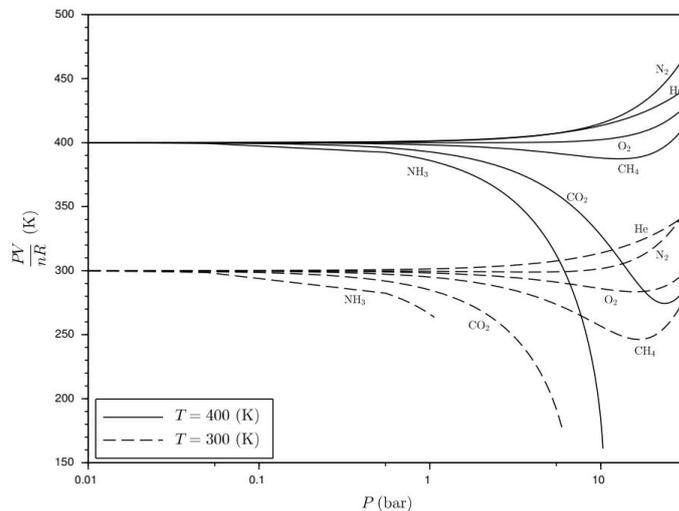
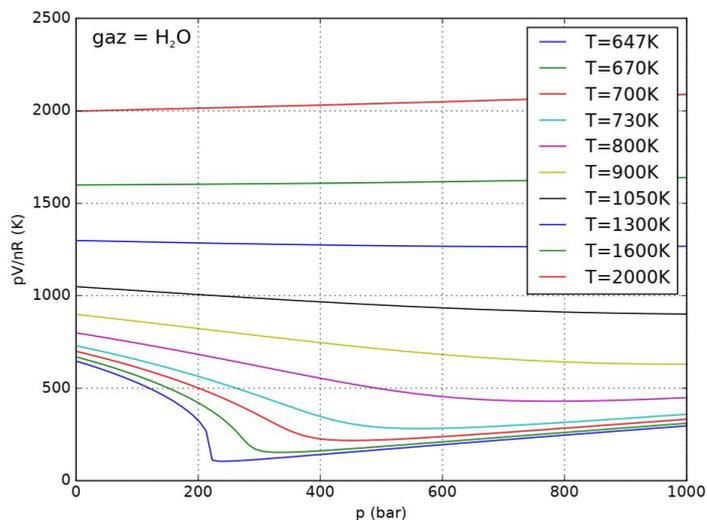
• Équation d'état : $V = \text{cst.} \Rightarrow V_m = \frac{V}{n}, v = \frac{v}{n}$ et $\rho = 1/v$ aussi.

• L'énergie interne molaire d'une phase condensée idéale ne dépend que de la température : $U_m = U_m(T)$.

⇒ : La variation d'énergie interne s'écrit :

- $dU_{sol/liq} = C_V dT$ (transfo infinitésimale)
- $\Delta U_{sol/liq} = C_V \Delta T$ (transfo finie)

IV. Limites du modèle du gaz parfait : comparaison avec un gaz réel



→ Que prévoit le modèle du gaz parfait pour le rapport pV/nR , lorsque la température est maintenue constante ? Ceci est-il vérifié sur les courbes expérimentales ci-dessus ? Dans quel domaine de pressions ou températures ?

→ A haute pression les constituants sont proches les uns des autres, et donc leur taille n'est plus petite devant la distance entre constituants et ils interagissent à courte distance.

→ À basse température, l'énergie cinétique des molécules est faible et les interactions entre elles ne sont plus négligeables.

Validité du modèle du GP

Conclusion à retenir : le modèle du gaz parfait est valide à "**faible**" pression et "**haute**" température.

Autre exemple d'équation d'état : le Gaz de Van Der Waals

(Pas à connaître, éventuellement savoir interpréter)

Ce modèle se base sur l'équation d'état des gaz parfaits, en ajoutant deux composantes :

- 1) L'interaction moléculaire (attractive) $\frac{n^2}{V^2}a$
- 2) Le volume propre des atomes (covolume) nb

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

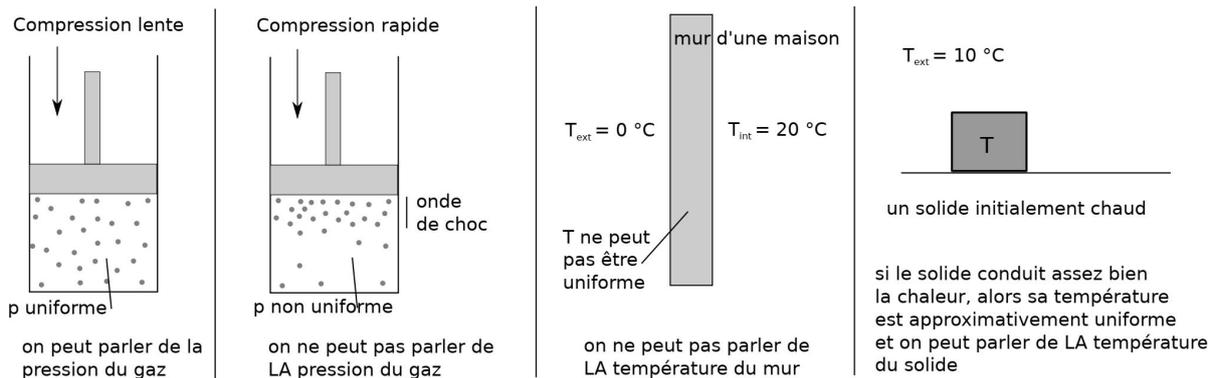
(a et b constantes définies par l'expérience)

V. Être à l'équilibre

Rappels : $\left\{ \begin{array}{l} - \text{Une grandeur est uniforme (ou homogène) si elle a la même valeur en tout point (elle est constante dans l'espace).} \\ - \text{Une grandeur est stationnaire si elle ne varie pas dans le temps (elle est constante dans le temps).} \end{array} \right.$

1. Quand les grandeurs d'état sont-elles définies ?

Pour pouvoir parler de LA pression ou de LA température d'un système, il faut que cette pression ou température soit la même dans tout le système (sinon elle n'est pas unique) : elle doit être **uniforme**. Lorsque c'est le cas, on dit parfois que le système est à **l'équilibre interne**.



Ceci est en général approximativement réalisé lors de transformations assez lentes, qu'on peut qualifier de quasi-statiques (mais être lent ne suffit pas toujours, cf exemple du mur ci-dessus).

2. Équilibre thermodynamique

Définition : équilibre thermodynamique

On dit qu'il y a équilibre thermodynamique (sous entendu au sein du système et avec le milieu extérieur) lorsque les grandeurs d'état sont uniformes et stationnaires et qu'il n'y a plus aucun transfert avec le milieu extérieur. On peut écrire :

Équilibre thermodynamique = éq. mécanique + éq. thermique + éq. physico-chimique.

Équilibre mécanique : pression uniforme et stationnaire au sein du système et toute partie mobile est immobile : $\sum \vec{F} = \vec{0}$.

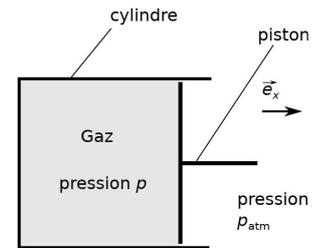
Équilibre thermique : température uniforme et stationnaire au sein du système (il n'y a aucun flux thermique), donc $T = T_{\text{ext}}$ SI le système n'est pas calorifugé .

Équilibre physico-chimique : quantités de matière uniforme et stationnaire au sein du système (concerne uniquement les réactions chimiques (il faut $Q_r = K^\circ$), les changements d'état...).

Remarque : - L'équilibre mécanique est le premier à être atteint, car la pression s'uniformise rapidement. **L'équilibre thermique est toujours plus long.**

Exemple

On considère le gaz dans le cylindre ci-contre. Il y a présence de frottements solides entre le piston et le cylindre, dont la résultante \vec{f} suit la loi de Coulomb : le piston ne bouge pas tant que $\|\vec{f}\| \leq \mu mg$ avec m la masse du piston et μ le coefficient de frottement. ~ 16 On suppose que le système est à l'équilibre mécanique. Faire un bilan des forces sur la partie mobile (le piston). Si on néglige les frottements, quelle est la relation entre la pression du gaz et la pression extérieure ?



\Rightarrow Comme on néglige toujours les frottements solides, l'équilibre mécanique implique très souvent $p = p_{\text{extérieure}}$, où $p_{\text{extérieure}}$ rend compte de **toute la pression qui s'exerce côté extérieur (atmosphère, action d'un ressort, masse posée sur le piston, opérateur qui appuie...)**. \rightsquigarrow Autre exemple : EC2.