

T1 - Description d'un système thermodynamique

2021-2022

Objectifs du chapitre

- 1 Définir les échelles microscopique, mésoscopique et macroscopique. Expliquer la nécessité de l'échelle mésoscopique.
- 2 Identifier un système ouvert, un système fermé et un système isolé.
- 3 Calculer une pression à partir d'une condition d'équilibre mécanique.
- 4 Dédire une température d'une condition d'équilibre thermique.
- 5 Définir grandeur d'état, grandeur d'état extensive et intensive
- 6 Connaître et utiliser l'équation d'état des gaz parfaits, et l'interpréter à l'échelle microscopique.
- 7 Comparer le comportement d'un gaz réel au modèle du gaz parfait sur des réseaux d'isothermes expérimentales en coordonnées de Clapeyron ou d'Amagat.
- 8 Citer quelques ordres de grandeur de volumes molaires ou massiques dans les conditions usuelles de pression et de température.
- 9 Exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique en fonction de la température.
- 10 Exploiter la propriété $U_m = U_m(T)$ pour un gaz parfait.
- 11 Exploiter la propriété $U_m = U_m(T)$ pour une phase condensée incompressible et indilatable.

Plan du cours

1 Les systèmes thermodynamiques

- 1.1 Échelles microscopiques et macroscopiques
- 1.2 Système et milieu extérieur
- 1.3 États de la matière : du macroscopique au microscopique
- 1.4 Les grandeurs d'état

2 Équilibre thermodynamique et équations d'état

- 2.1 Équilibre d'un système
- 2.2 Conditions d'équilibre

3 Modèle du gaz parfait

- 3.1 Notion d'équation d'état
- 3.2 Approche historique
- 3.3 Équation d'état des gaz parfaits
- 3.4 Diagrammes de Clapeyron et d'Amagat

4 Phases condensées

5 Énergie interne

- 5.1 Capacité thermique à volume constant
- 5.2 Énergie interne d'un gaz parfait monoatomique
- 5.3 Énergie interne d'un gaz parfait polyatomique
- 5.4 Énergie interne d'une phase condensée

Comme son nom l'indique, la thermodynamique est le domaine de la physique qui mélange les aspects thermiques (comme la température) avec les aspects mécaniques (le mouvement). La thermodynamique s'est développée au XIX^{ème} siècle avec le développement des machines thermiques et le besoin de faire des machines plus performantes. On peut distinguer deux grands types de thermodynamiques :

- la **thermodynamique phénoménologique** : c'est la thermo qui étudie les dispositifs au niveau phénoménologique. Il y a donc beaucoup de lois qui décrivent le fonctionnement physiques des différentes parties (comme la loi des gaz parfaits $PV = nRT$)
- La **thermodynamique statistique** : c'est la thermo qui regarde ce qui se passe à l'échelle atomique ou moléculaire. En décrivant les interactions entre les différentes particules il est possible de prévoir le comportement de ces gigantesques quantités de particules (de l'ordre de 10^{23}).

Nous étudierons essentiellement la thermodynamique phénoménologique.

1 Les systèmes thermodynamiques

1.1 Échelles microscopiques et macroscopiques

Suivant l'échelle à laquelle on se place, un même situation physique peut-être appréhendée et décrite de manière très différente. En effet, un solide est vu à notre comme une structure indéformable, alors qu'à l'échelle atomique il se décrit comme un arrangement périodique de particules.

Application 1: Nombre de molécules

Calculer le nombre de molécules présentes dans un litre d'eau

Définition

On peut définir plusieurs échelles de taille des systèmes thermodynamiques :

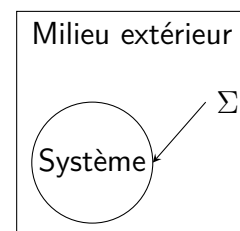
- l'échelle **microscopique**, c'est-à-dire l'échelle de taille des molécules et atomes, comme les molécules d'eau. Si l'on souhaite traiter une mole d'eau à cette échelle il faut connaître la position et vitesse (6 inconnues) de $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ molécules, soit 36×10^{23} inconnues.
- l'échelle **macroscopique**, c'est à dire l'échelle de taille humaine (taille caractéristique du cm au m). Le système est décrit par ses propriétés "visibles" à l'aide de grandeurs mesurables expérimentalement (pression, température, ...)
- On définit l'échelle **mésoscopique** comme étant l'échelle intermédiaire entre les échelles microscopiques et macroscopiques. Cette échelle est suffisamment grande pour inclure un grand nombre de particules, tout en restant suffisamment petite afin que les grandeurs thermodynamiques (pression, température, etc) restent uniformes.

1.2 Système et milieu extérieur

Définition

Un **système** est un corps ou un ensemble de corps séparé du milieu extérieur par un surface Σ réelle (gaz dans une boîte) ou fictive (liquide dans un tube à essai ouvert).

Par convention tout ce qui est **reçu** (entrant dans le système) est **positif**, et tout ce qui est **fourni** (sortant du système) est compté **négativement**.



Différentes catégories de systèmes

Système thermodynamique	Isolé	Fermé	Ouvert
Échange d'énergie	Non	Oui	Oui
Échange de matière	Non	Non	Oui

Application 2: Systèmes

Donner des exemples pour un système isolé, fermé et ouvert.

1.3 États de la matière : du macroscopique au microscopique

A l'échelle macroscopique, on observe principalement la matière dans trois états : solide, liquide ou gaz. Ces états sont appelés des phase et sont caractérisés expérimentalement :

- un **solide** a une forme propre et un volume défini.
- un **liquide** n'a pas de forme propre mais il a un volume défini : il épouse la forme des récipients.
- un **gaz** n'a ni volume, ni forme propre : il occupe tout le volume qui lui est offert.

Les phases **liquides et solides** sont appelées **phases condensées** dont la masse volumique est de l'ordre de $10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Par comparaison, la masse volumique de l'air dans les conditions usuelles de pression et de température est de $1,3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Les phases liquide et gaz sont appelées **phases fluides**

A l'échelle microscopique les particules sont en mouvement constant et désordonnée, il s'agit de l'agitation thermique. De nombreuses propriétés fluides (notamment les gaz) découlent de cette agitation thermique.

Les phases macroscopiques sont reliées à des comportements au niveau microscopique des particules (atomes, ions, molécules) :

- dans un **solide**, les particules vibrent légèrement en permanence autour de positions d'équilibre bien définies et régulièrement disposées dans l'espace, généralement sur un réseau, avec des longueurs caractéristiques de l'ordre de la taille des particules. Le solide présente une ordre à grande portée.
- dans un **liquide**, les particules sont libres de se déplacer mais restent à distance particulaire entre elles : il existe un ordre à courte portée uniquement (quelques distances de coordinence).
- dans un **gaz**, la distance moyenne entre particules est bien plus grande que leur taille. Il n'y a plus d'ordre particulaire.

1.4 Les grandeurs d'état

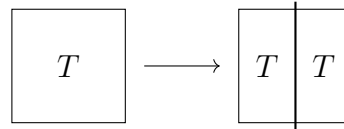
Définition

Une **grandeur d'état** est une grandeur macroscopique qui est caractéristique de l'état d'un système. Les plus utiles en thermodynamique sont la température T , la pression P , la quantité de matière n (ou le nombre de particules $N = nN_A$) et le volume V du système. On observe que l'état d'un système thermodynamique est correctement décrit par un nombre restreint de grandeurs d'état

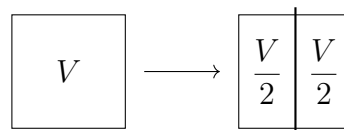
Définition

Les grandeurs d'états sont de deux types :

- Les grandeurs **intensives** qui sont définies localement et ne dépendent pas de la taille du système. Par exemple si la température d'un système est identique dans tout le système, si on coupe le système en deux, la température reste identique.



- Les grandeurs **extensives** qui dépendent de la taille du système.



Toute grandeur définie comme un quotient de grandeurs extensives est une grandeur intensive

Application 3: Volume(s)

Considérons un système de volume V , de masse m et contenant n moles.

1. Définir le volume molaire et le volume massique
2. Relier le volume massique à la masse volumique

Application 4: Extensif/intensif

Remplir le tableau suivant :

Grandeur	Unité	Extensif ou intensif
Masse		
Volume	m^3	Extensif
Température	K	Intensif
Pression		
Masse volumique		
Quantité de matière		
Concentration		
Volume molaire $V_m = V/n$		

Les grandeurs intensives permettent de définir la notion de phase dans un système. Une phase est une région d'un système dans laquelle toutes les grandeurs intensives (définies localement en un point M) varient continûment. Toute discontinuité signifie que le système comprend plusieurs phases.

Exemple du verre d'eau avec de la glace : la masse volumique varie alors que la température est uniforme.

Un système thermodynamique est dit **homogène** si les valeurs des grandeurs intensives pertinentes (souvent la masse volumique) sont uniformes dans tout le système. On dit que le système constitue une **phase thermodynamique**

Un système est dit **hétérogène** dans le cas contraire (une grandeur intensive non constante)

Application 5: Phases

Une bille de fer est piégée dans un glaçon et on définit comme système l'ensemble ainsi constitué. Combien de phase comporte le système et quelle est leur nature ?

2 Équilibre thermodynamique et équations d'état

2.1 Équilibre d'un système

Définition

Un système est à l'**équilibre thermodynamique** lorsque ses variables d'état sont uniformes (dans l'espace) et constante (dans le temps). Lorsque les variables d'états changent le système évolue. Un système peut être en équilibre interne sans être en équilibre avec l'extérieur.

Exemple On considère un système constitué de deux sous-systèmes Σ_1 à T_1 et Σ_2 à T_2 chacun à l'équilibre et séparés par une paroi isolante. Si l'on enlève la paroi et qu'on les met en contact, le système devient globalement hors équilibre. Cette mise en contact va s'accompagner de transferts thermiques entre les deux sous systèmes et les deux températures vont tendre vers une température commune.

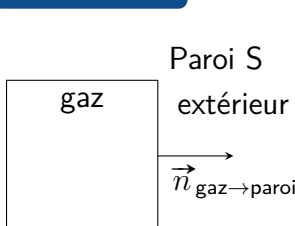
2.2 Conditions d'équilibre

Équilibre thermique

Un système est à l'**équilibre thermique** si sa température est uniforme et constante.

Un glaçon sorti du congélateur ou un mur de maison en hiver sont deux exemples de système thermodynamique qui ne sont pas à l'équilibre. Dans un système hors équilibre les grandeurs extensives sont toujours définies (parler du volume ou de la masse à toujours un sens) mais pas forcément les grandeurs intensives. Dans l'exemple du mur de maison en hiver, parler de "la" température du mur ne veut rien dire.

Équilibre mécanique

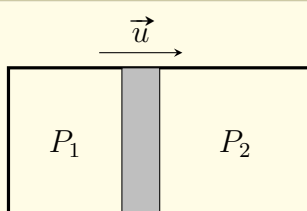
Définition

La pression mesure la force \vec{F} exercée perpendiculairement sur une surface S :

$$\vec{F}_{\text{gaz} \rightarrow \text{paroi}} = PS \vec{v}_{\text{gaz} \rightarrow \text{paroi}} \rightarrow P = \frac{F_{\text{gaz} \rightarrow \text{paroi}}}{S}$$

La pression s'exprime en Pascal (Pa), équivalent à des $\text{N} \cdot \text{m}^2$.

Un système est à l'équilibre mécanique s'il n'y a de mouvement de matière à l'échelle du système.

Application 6: Equilibre mécanique

Considérons un piston libre de se déplacer, de surface S , à l'équilibre mécanique, avec l'extérieur à la pression atmosphérique. On pose une masse m dessus. Quelle est la pression interne du gaz à l'équilibre mécanique ?

Deux systèmes sont en équilibre mécanique si et seulement si la paroi qui les séparent est immobile.

A retenir : Un système sera à l'**équilibre thermodynamique** si :

- il y a **équilibre thermique**
 - la température à une valeur uniforme dans tout le système
 - Au niveau d'une paroi diathermane (qui permet les échanges thermiques) la température est la même des deux côtés.
- il y a **équilibre mécanique** :
 - la pression a une valeur uniforme dans tout le système
 - Aucun élément mobile ne bouge, notamment les parois mobiles sont à l'équilibre mécanique, ce qui nécessite que les forces qui s'exercent dessus soient de résultante nulle ?
- il y a **équilibre chimique** : les réactions chimiques ont atteint l'équilibre finale
- il n'y a pas d'échange de matière ni d'énergie avec le milieu extérieur.

3 Modèle du gaz parfait

3.1 Notion d'équation d'état

Définition

A l'équilibre thermodynamique, les grandeurs d'états sont reliées entre elles par une **équation d'état** du type $f(P, V, T) = 0$. Les comportements des gaz et des phases condensées (liquide et solides) peuvent être, dans certaines conditions, rendus compte en utilisant des systèmes modèles dont les équations d'états sont très simples.

3.2 Approche historique

Entre le XVII^e et le XIX^e siècle plusieurs lois ont été établies expérimentalement à partir de gaz suffisamment dilués.

Loi de Boyle (1662) à température constante une même masse de gaz occupe un volume inversement proportionnel à la pression.

Loi de Charles (1787) à volume constant, la pression d'une quantité déterminée de gaz est proportionnelle à la température absolue (en Kelvin)

Loi de Gay-Lussac (1808) à pression constante, le volume occupé par une quantité déterminée de gaz est proportionnel à la température absolue (en Kelvin)

Loi d'Avogadro (1811) à pression et température constante, il y a dans le même volume le même nombre de molécules

3.3 Équation d'état des gaz parfaits

Un gaz est parfait si :

- les particules sont ponctuelles : la dimension des particules sont négligeables devant la distance moyenne qui les sépare.

- les particules sont sans interaction entre elles : la distance intermoléculaire est très grande devant la portée des forces d'interaction

Définition

Les grandeurs d'état d'un gaz parfait (ou la plupart des gaz à faible pression et température élevée) sont reliées entre elles par **l'équation d'état des gaz parfaits** :

$$PV = nRT$$

avec P la pression du gaz (en Pa), le volume V en m^3 , la quantité de matière du gaz n (en mol), la température T en K et la constante des gaz parfaits :

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Attention aux unités !

Définition

La constante des gaz parfaits est le produit de deux constantes fondamentales qui sont le nombre d'Avogadro et la constante de Boltzmann :

$$R = N_A k_B$$

avec $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Application 7: Volume massique et molaire d'un gaz parfait

- Déterminer le volume molaire d'un gaz assimilé à un gaz parfait sous une pression de 1,0 bar et une température de 25°C . Que peut-on en dire ? **Cette valeur est à connaître**
- Déterminer le volume massique de l'air assimilé à un gaz parfait sous une pression de 1,0 bar et une température de 25°C . La comparer à celle de l'eau liquide. On pourra utiliser le fait que l'air est composé en quantité de matière de 80% de diazote et de 20% de dioxygène.

3.4 Diagrammes de Clapeyron et d'Amagat

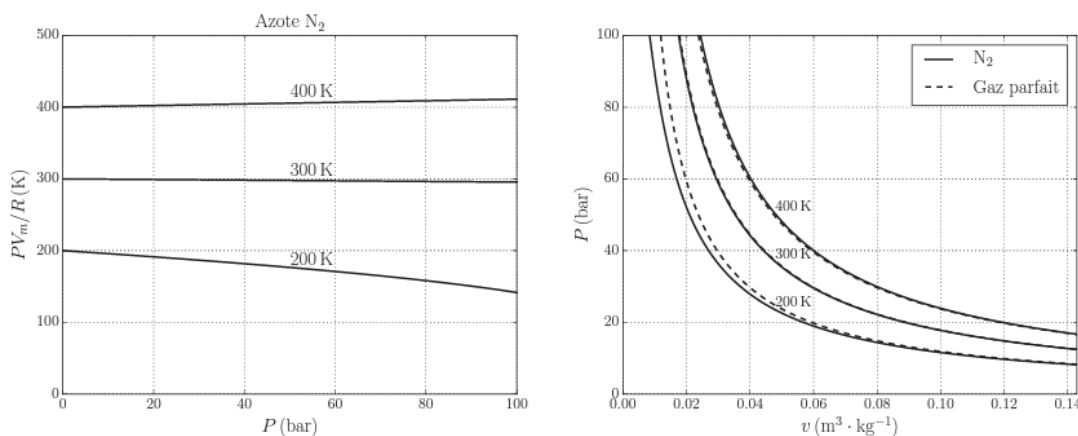


FIGURE 1 – Diagramme d'Amagat (à gauche) et de Clapeyron (à droite) du diazote

Diagramme d'Amagat

Pour un gaz parfait $\frac{PV_m}{R} = T$. Dans la **diagramme d'Amagat** qui représente $\frac{PV_m}{R}$ en fonction de P à température constante T la courbe représentative pour le GP est une **droite horizontale**.

Sur la figure ci-dessus, pour le diazote on constate qu'à 300K et 400K c'est plutôt le cas. Mais à 200K, la courbe est décroissante. On peut donc conclure que le diazote se comporte comme un GP à "haute température" autour de 300K mais pas à "basse température" en dessous de 200 K.

Diagramme de Clapeyron

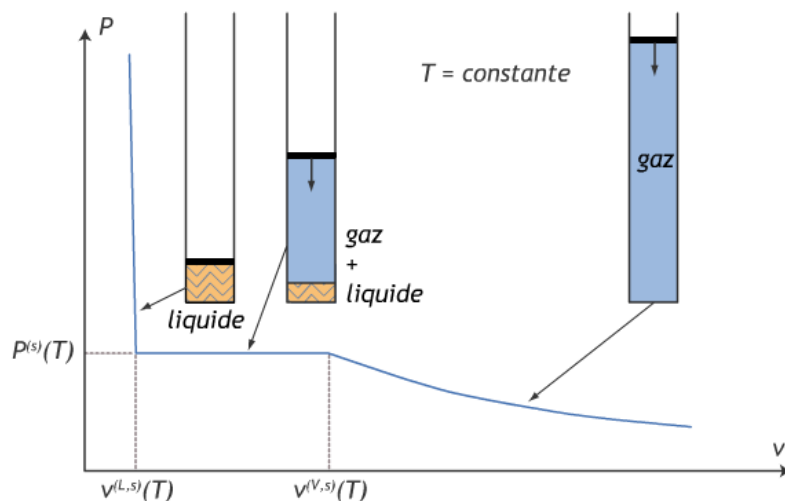
Pour un gaz parfait $P = \frac{RT}{Mv}$ avec v le volume massique. Dans le **diagramme de Clapeyron** qui représente la pression en fonction du volume massique v , la courbe représentative $P(v)$ est une hyperbole (en $1/v$). Sur la figure ci-dessus, on constate que pour une pression supérieure à 10 bar, la courbe $P(v)$ est confondue avec celle du gaz parfait. Dans ces conditions, au delà de 300 K et en dessous de 100 bar le diazote se comporte comme un gaz parfait.

A retenir

Le modèle du gaz parfait est bien adapté pour décrire le comportement des gaz à "basse pression" (en dessous de 10 bar environ) et à "haute température" (au-dessus de 250 K environ).

4 Phases condensées

Sur la figure ci-dessous est représenté le diagramme du Clapeyron du CO_2 . On remarque que le volume de la phase condensée liquide ne semble pas varier avec la pression, tandis que le volume du gaz varie fortement avec la pression. La diminution du volume est très importante quand la pression augmente.



Définition

Une **phase condensée indilatable et incompressible** est un système dont le volume est constant et ne dépend ni de la pression (incompressible) ni de la température (indilatable).

L'équation d'état est donc

$$V_m(T, P) = cste$$

où V_m est le volume molaire de la phase condensée.

Application 8: Volume(s) d'une phase condensée

1. Exprimer le volume massique et le volume molaire en fonction de la masse volumique et de la masse molaire.
2. Faire les applications numériques pour l'eau liquide et le fer solide. Données : $M(Fe) = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\rho(Fe) = 7800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

5 Énergie interne

Définition

Définition

L'énergie interne est l'énergie microscopique du système. C'est la somme des énergies cinétiques microscopiques et des énergies potentielles d'interactions intermoléculaires et intramoléculaires :

$$U = \mathcal{E}_{c,\text{micro}} + \mathcal{E}_{p,\text{int}}$$

L'énergie interne s'exprime en Joule (J)

L'énergie interne possède deux propriétés principales :

- L'énergie interne est une **fonction d'état** : à l'équilibre thermodynamique, l'énergie interne dépend des variables d'état T, P, V, n, \dots du système thermodynamique : $U(T, P, V, n, \dots)$. Si l'on connaît la valeur des **grandeurs d'état** T, P, V, n, \dots alors on peut en déduire la valeur de U .
- L'énergie interne est **extensive**

Remarque : L'énergie interne est une grandeur extensive, on peut définir pour un système contenant n moles et de masse m :

- L'énergie interne molaire $U_m = \frac{U}{n}$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
- L'énergie interne massique $u = \frac{U}{m}$ en $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$

5.1 Capacité thermique à volume constant

Définition

Lors d'une transformation infinitésimale au cours de laquelle seule la température varie de dT (petite variation de température), en maintenant le volume constant, l'énergie interne du système varie de :

$$dU = C_V dT$$

avec C_V (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$) la **capacité thermique à volume constant** qui représente la quantité d'énergie à apporter au système afin d'augmenter de 1K sa température (en maintenant V constant). Autrement dit :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

5.2 Énergie interne d'un gaz parfait monoatomique

Prenons un gaz parfait monoatomique, c'est-à-dire constitué de particule de gaz atomique (Ne, He, ...). Par définition du modèle du gaz parfait, toutes les interactions sont négligées et donc l'énergie interne se limite donc à la somme des énergies cinétiques des N particules : $U = N\mathcal{E}_c$ avec \mathcal{E}_c l'énergie cinétique d'une particule. On peut montrer que l'énergie cinétique moyenne d'une particule est :

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

Ainsi, l'énergie d'un gaz parfait monoatomique contenant N particules s'écrit :

$$U = N\mathcal{E}_c = \mathcal{E}_c = \frac{3}{2}Nk_B T$$

avec k_B la constante de Boltzmann et T la température (en K). Or, d'après la définition de la quantité de matière, $N = nN_A$ d'où :

$$U = nN_A \frac{3}{2}k_B T = \frac{3}{2}nRT$$

Application 9: Capacité thermique

Déduire l'expression de la capacité thermique à volume constant C_V et de la capacité thermique molaire à volume constant $C_{V,m}$. Faire l'application. Faire l'application numérique pour $T = 300$ K.

- L'énergie interne molaire d'un gaz parfait monoatomique s'écrit : $U_m(T) = \frac{3}{2}RT$.
- La capacité molaire à volume constant d'un gaz parfait monoatomique s'écrit : $C_{V,m} = \frac{3}{2}R$

5.3 Énergie interne d'un gaz parfait polyatomique

Le modèle du gaz parfait monoatomique n'est pas suffisant pour décrire le comportement des gaz, notamment celui de l'air constitué en majorité de gaz diatomiques (N_2 , O_2). On va chercher à généraliser le résultat précédent.

- L'énergie interne molaire U_m d'un gaz parfait ne dépend que de la température :

$$U_m = U_m(T) \quad (\text{première loi de Joule})$$

- Par définition :

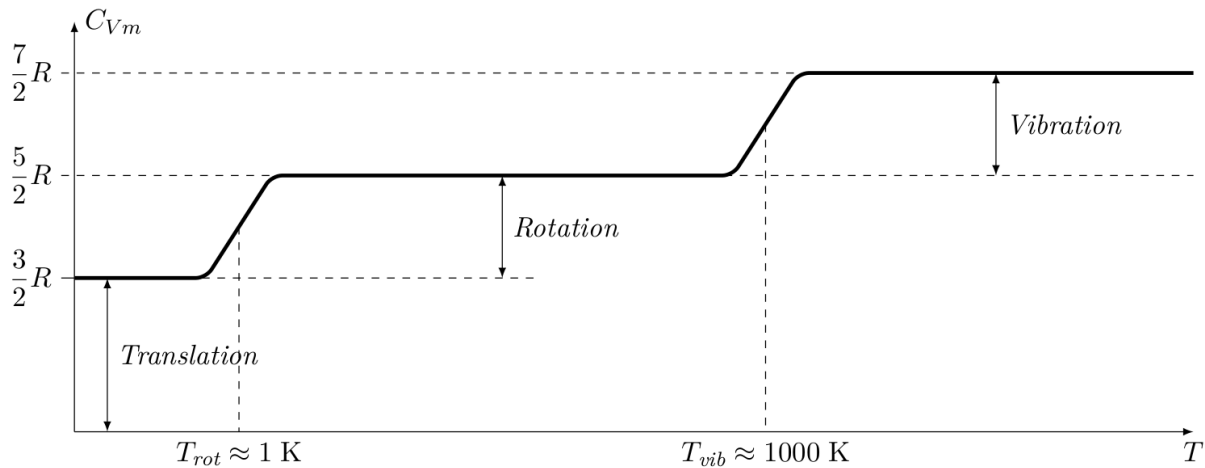
$$\Delta U_m = U_m(T_f) - U_m(T_i) = \int_{T_i}^{T_f} C_{V,m}(T) dT$$

Interprétation de Boltzmann

Dans le cas du gaz parfait monoatomique, une particule possède 3 degrés de liberté de translation (il faut 3 coordonnées pour décrire entièrement la position de la particule).

Le **théorème d'équipartition de Boltzmann** postule que l'énergie thermique associée à chaque degré de liberté est égale et vaut $\frac{1}{2}k_B T$

A la différence des gaz monoatomiques, les molécules de gaz diatomiques peuvent présenter des mouvements de rotation (+2 degrés de liberté) ou de vibration (+2 degrés de liberté).



Pour un GP diatomique (H_2 , O_2 ,...) à des températures proches de la température ambiante, sa capacité thermique à volume constant vaut :

$$C_{V,m} = \frac{5}{2}R$$

5.4 Énergie interne d'une phase condensée

Au sein d'une phase condensée les interactions sont très importantes (les entités sont très proches les unes des autres), donc l'approximation faite précédemment pour le gaz parfait n'est plus possible ici. Pour une même quantité de molécules, plus le volume est petit, plus les particules sont proches les unes des autres, donc plus l'énergie potentielle d'interaction microscopique est importante. De même, plus la température est élevée, plus l'énergie cinétique d'agitation thermique est importante. Ainsi, l'énergie interne d'une phase condensée dépend du volume et de la température ainsi que de la quantité de matière :

$$U = U(n, T, v) = nU_m(T, V_m)$$

Dans l'hypothèse d'une phase condensée incompressible et indilatable, le volume molaire est constant, indépendant de la température et de la pression.

L'énergie interne d'une phase condensée (comme pour le GP) ne dépend que de sa température :

$$U_m = U_m(T)$$