

Chapitre 25 : Description d'un système thermodynamique à l'équilibre

Nous allons introduire dans ce chapitre les bases de la thermodynamique, science qui permit la révolution industrielle du XIX^e siècle. Nous parlerons dans les chapitres à venir de pistons, de bouilloires, de frigos, de voitures etc... Tous les systèmes dans lesquels des phénomènes thermiques (« chaud », « froid ») sont liés à des phénomènes dynamiques (« couché », « pas bouger »).

Ce chapitre a pour objectifs de poser les bases théoriques de description des systèmes thermodynamiques.

I - L'étude de la matière à différentes échelles

A Les états de la matière

La matière existe sous trois états physiques principaux :

État physique	Niveau primaire	Niveau collège
Solide		
Liquide		
Gazeux		

B Échelles de description de la matière

Ces deux descriptions continue et discrète correspondent chacune à une échelle d'étude.

DÉFINITION

Échelle macroscopique :

Échelle microscopique :

Dans certains cas, il est utile de définir une troisième échelle appelée échelle mésoscopique.

DÉFINITION

Échelle mésoscopique :

C Quelle approche mène-t-on en thermodynamique ?

Par essence, la thermodynamique s'intéresse au comportement macroscopique de systèmes constitués de particules microscopiques. Aujourd'hui, il pourrait être tentant de simuler numériquement les interactions moléculaires des molécules contenues dans un verre d'eau pour en déduire le comportement global du liquide contenu dans le verre. Pour cela, il faudrait résoudre des équations assez complexes de mécanique du point décrivant le comportement de chaque molécule.

Réfléchissons à un ordre de grandeur du nombre de molécules contenues dans le verre d'eau :

À RETENIR

Un système thermodynamique contient un nombre de particules de l'ordre du nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Pour votre information, les simulations les plus efficaces de dynamique moléculaire peuvent traiter jusqu'à 10^{12} molécules, il faudrait ainsi plus d'un million de millions de tels ordinateurs très puissants pour simuler le comportement macroscopique d'un verre d'eau qui est ... à l'équilibre...

L'objectif de la thermodynamique est donc de donner une modélisation du comportement moyen de ces particules permettant de décrire le comportement à l'échelle macroscopique.

Remarque : Il existe toutefois un lien entre le comportement microscopique des constituants de la matière et ses propriétés macroscopiques : c'est l'objet du cours de Physique Statistique de deuxième année.

II - Description thermodynamique d'un système**A** Système thermodynamique**DÉFINITION**

Système thermodynamique :

À RETENIR

À RETENIR

À toute grandeur extensive A , on peut associer :

- Une **grandeur molaire** A_m définie par :

- Une **grandeur massique** a définie par :

Remarque : Ces grandeurs sont alors **intensives**, à partir de deux grandeurs extensives, on a créé une nouvelle grandeur intensive.

2 Variables / Paramètres d'état

On pourrait ainsi utiliser une infinité de grandeurs pour caractériser l'état d'un système car on peut en créer de nouvelles à l'aide des combinaisons... Nous allons donc devoir en choisir une poignée et c'est là toute la force de la thermodynamique.

DÉFINITION

Variable d'état thermodynamique : Seul un petit nombre de grandeurs d'état indépendantes suffit à caractériser complètement un système. On appelle ces grandeurs des **variables d'état thermodynamique** ou encore **paramètres d'état thermodynamique**.

Remarque : Vous verrez l'an prochain que ce qui est important est le *nombre* de variables d'état à choisir pour décrire le système mais pas tant le *choix* des variables que vous ferez.

C Équilibre thermodynamique d'un système thermodynamique

DÉFINITION

Équilibre thermodynamique :

À RETENIR

Pour qu'un système soit à l'équilibre thermodynamique, trois conditions doivent être remplies :

- Condition d'équilibre mécanique : Le système n'a pas de mouvement à l'échelle macroscopique. Cela implique que la somme des forces appliquées sur les parties mobiles du système soit nulle :
$$\sum \vec{f} = \vec{0}$$
- Condition d'équilibre thermique : La température du système est définie en tout point, uniforme et stationnaire.
- Condition d'équilibre physico-chimique : La composition du système ne change pas, il ne se produit aucune transformation physique ou chimique dans le système.

APPLICATION DIRECTE N°1

On considère un gaz de pression P_i , température T_i et volume V_i contenu dans un récipient dont l'une des parois n'a pas de masse et est mobile.

- 1/ On laisse le système longtemps dans une pièce à la température T_0 et à la pression P_0 atmosphérique. Quel est l'état final du système EF₁ ?
- 2/ On ajoute une masse m sur la paroi mobile. Le système évolue-t-il ? Si oui, déterminer les paramètres d'état du système à l'état final EF₂.
- 3/ On retire la masse. Le système évolue-t-il ? Si oui, déterminer les paramètres d'état du système à l'état final. Que peut-on dire des paramètres d'état ?

Remarque : Entre deux états d'équilibre, les variables extensives peuvent être toujours définies (le volume ou la masse par exemple), mais les variables intensives ne le sont plus. En effet, lors de la mise en contact du système avec un thermostat par exemple, la portion de système la plus proche du thermostat va voir sa température augmenter plus tôt que le reste du système, il est alors nécessaire de définir des sous-systèmes pour lesquels la température pourra être localement définie mais à l'échelle globale du système considéré, la température n'a pas de sens.

III - Équation d'état

Nous avons défini précédemment l'équation d'état comme la relation entre les variables d'état du système thermodynamique étudié. Toutefois, comme nous venons de le voir, certaines variables ne sont définies à l'échelle macroscopique qu'à l'équilibre thermodynamique. Il est donc pertinent de modifier un peu la définition précédente pour la clarifier :

DÉFINITION

Équation d'état : Relation vérifiée par les variables d'état du système à l'**équilibre thermodynamique**.

Remarque : Cette deuxième définition précise simplement l'importance d'écrire la relation à l'équilibre. Mais nous menons ici ce raisonnement en deux temps dans un seul but : insister sur l'équilibre thermodynamique, pièce centrale des raisonnements thermodynamiques.

Via les équations d'état, nous allons, dans cette partie, nous intéresser à deux modèles de la matière pour lesquels il est possible d'écrire des équations d'état.

A Modèle du gaz parfait

Les systèmes thermodynamiques les plus simples à étudier sont les gaz. Pour justifier cela, deux raisons, d'une part, un gaz occupe tout le volume du contenant dans lequel il se trouve, la définition du volume du système s'en trouvant plus aisée, d'autre part, ils sont descriptibles dans beaucoup de situations par le modèle du gaz parfait.

1 Éléments du modèle

À RETENIR

D'un point de vue macroscopique, un **gaz parfait** est un gaz décrit par l'équation d'état suivante :

$$PV = nRT$$

avec P la pression du gaz (exprimée en **Pascal**), V le volume du gaz (exprimé en **mètres cube**), n la quantité de matière du système (exprimée en moles), R la constante des gaz parfaits et T la température (exprimée en **Kelvin**).

Remarque : Il est possible d'écrire cette équation $PV - nRT = 0$ ce qui correspond bien à l'écriture formelle d'une équation d'état $f(P, V, n, T) = 0$.

2 Volume molaire et massique du gaz parfait

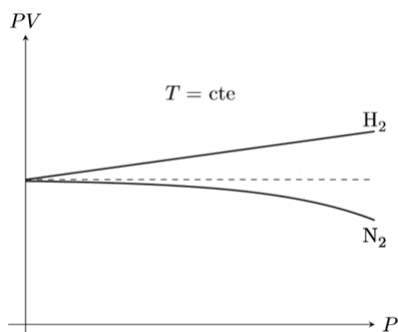
Remarques :

Contrairement au volume molaire qui est identique pour tous les gaz parfaits, le volume massique diffère en fonction du gaz considéré.

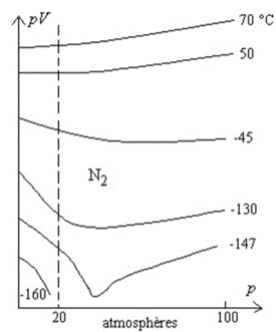
Ces deux **ordres de grandeur** sont à retenir, ou mieux il faut savoir les retrouver.

3 Cadre du modèle

Au début du XX^e siècle, Emile Amagat a constaté qu'à température ambiante, un gaz de diazote était plus compressible qu'un gaz de dihydrogène. Pour quantifier cela, il a utilisé une représentation graphique de l'évolution du produit PV en fonction de la variation de la pression P à température constante. On peut également tracer ce même graphe pour un même gaz mais à différentes températures.



(a) Allure du diagramme d'Amagat pour deux gaz distincts pour des faibles pressions.



(b) Allure du diagramme d'Amagat pour le diazote N₂ à différentes températures.

On en déduit ainsi des limites pour le modèle du gaz parfait. À l'échelle **macroscopique** :

À RETENIR

[Empty box for macroscopic limits]

Cette limite nous permet ainsi de lier ce modèle macroscopique à un modèle microscopique du gaz parfait :

À RETENIR

À l'échelle **microscopique**, un gaz parfait est composé de particules **ponctuelles** et **sans interactions entre elles**.

B Modèle de la phase condensée idéale

Nous venons de revoir une équation d'état concernant les gaz, il nous en faut donc une pour modéliser idéalement les liquides et les solides.

1 Hors-programme donc à ne pas retenir : coefficients thermoélastiques

Définitions :

- **Compressibilité** : Capacité d'un système à se déformer sous l'effet des changements de **pression à température fixée**.
- **Dilatabilité** : Capacité d'un système à se déformer sous l'effet des changements de **température à pression fixée**.

Remarque :

Formellement, on note cela ainsi :

- Coefficient de compressibilité isotherme : $\chi_T = \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{T,n}$
- Coefficient de dilatation isobare : $\alpha_P = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P,n}$

2 Définition d'une phase condensée idéale

DÉFINITION

Phase condensée idéale :

Remarques :

- Le volume dépend en outre de la quantité de matière du système.
- On remarque que cette définition revient à annuler les coefficients introduits plus tôt : $\chi_T = 0$ et $\alpha_P = 0$.

À RETENIR

D'un point de vue macroscopique, une **phase condensée idéale** est décrite par l'équation d'état suivante :

- V étant le volume du système
- n étant la quantité de matière du système
- V_m étant le volume molaire du système

Remarque : Dans les exercices, sauf mention contraire, on supposera quasiment toujours qu'un liquide ou un solide sont des phases condensées.

IV - Énergie interne d'un système thermodynamique

L'énergie d'un système thermodynamique est donnée par :

$$E = E_{\text{macro}} + E_{\text{micro}} \quad \text{avec} \quad E_{\text{macro}} = E_{p,\text{macro}} + E_{c,\text{macro}}$$

Nous avons étudié dans les chapitres de mécanique tous les aspects macroscopiques, nous allons ainsi nous intéresser ici aux aspects microscopiques.

A Définitions et propriétés

① Énergie interne

DÉFINITION

Énergie interne d'un système thermodynamique : Somme des :

- **Énergies cinétiques microscopiques** des particules constitutives du système dans le référentiel du centre de masse. Il s'agit de l'énergie cinétique associée aux mouvements de rotation, translation et vibration des particules.
- **Énergies potentielles d'interaction** entre ces particules.

On la note U .

À RETENIR

L'énergie interne :

- est une **énergie** : on l'exprime en Joule.
- est une grandeur **extensive**.

- est une **fonction d'état** :

Remarque : On peut ainsi définir les grandeurs molaire et massique associées à l'énergie interne :

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

② Capacité thermique à volume constant

Pour un système fermé \mathcal{S} , la capacité thermique à volume constant est la grandeur C_v telle qu'une variation infinitésimale dU de l'énergie interne de \mathcal{S} lorsque sa température varie de dT à *volume constant* est donnée par :

$$dU = C_v dT$$

En d'autres termes, si le *volume* de \mathcal{S} reste *constant*, on peut la noter :

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

On introduit ainsi la dérivée partielle par rapport à x d'une fonction à plusieurs variables $f(x, y) : \frac{\partial f(x, y)}{\partial x}$. On suppose ainsi qu'on dérive f par rapport à x lorsque y reste constante. En physique, on note généralement cela un peu différemment :

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y$$

DÉFINITION

Capacité thermique à volume constant : Pour un système fermé, la capacité thermique à volume constant est donnée par :

Elle s'exprime en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

Remarque : On peut ainsi définir les grandeurs molaire et massique associées à l'énergie interne :

- la capacité thermique molaire $C_{v,m} = \frac{C_v}{n}$ exprimée en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- la capacité thermique massique $c_v = \frac{C_v}{m}$ exprimée en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.

B Application aux gaz parfaits et aux phases condensées**À RETENIR : PREMIÈRE LOI DE JOULE****À RETENIR**

Si un système fermé satisfait la première loi de Joule, alors :

Si, de plus, la capacité thermique à volume constant ne dépend pas de la température, alors :

1 Gaz parfait

Un gaz parfait vérifie la loi de Joule !

À RETENIR

L'énergie interne d'un gaz parfait **monoatomique** vaut :

$$U_{\text{GP,mono}} = \frac{3}{2}nRT$$

avec n la quantité de matière du gaz, T la température du gaz et R la constante des gaz parfaits.

On en déduit :

À RETENIR

La capacité thermique à volume constant pour un gaz parfait **monoatomique** vaut :

$$C_{v,\text{mono}} = \frac{3}{2}nR$$

Pour un gaz parfait **diatomique**, à température ambiante, elle vaut :

$$C_{v,\text{dia}} = \frac{5}{2}nR$$

Remarques :

-
- Plus généralement la capacité thermique vaut $\frac{nR}{2}$ par degré de liberté de la molécule de gaz.

2 Phase condensée idéale

Une phase condensée idéale vérifie la loi de Joule !

APPLICATION DIRECTE N°2

Déterminer la variation d'énergie interne d'un litre d'eau liquide passant de 0 à 100°C.

Comparer à celle d'un litre d'eau solide passant de -100 à 0°C et à celle d'un litre d'eau vapeur passant de 100 à 200°C.

Données :

- Capacité thermique massique de l'eau liquide $c_{v,\text{liq}} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- Capacité thermique massique de l'eau solide $c_{v,\text{sol}} = 2,06 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- Masse volumique glace $\rho_{\text{glace}} = 0,92 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$
- Capacité thermique massique de l'eau vapeur $c_{v,\text{gaz}} = 2,01 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$.
- Masse volumique vapeur d'eau à 100°C $\rho_{\text{vapeur}} = 0,6 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$