

Chapitre 12 : Description d'un système thermodynamique

Avec typiquement 10^{22} molécules par litre d'air, il est impossible de déterminer, même informatiquement, la position et la vitesse de chaque particule. On ne peut donc pas avoir accès à une connaissance microscopique précise d'un tel système. Mais la connaissance des trajectoires et vitesses de toutes les particules ne présente pas vraiment d'intérêt. Cependant, à notre échelle macroscopique, le système est caractérisé par d'autres grandeurs, comme la température, la pression, le volume. Le but de la thermodynamique est d'étudier les objets comportant un grand nombre de constituants et leurs état d'équilibre avec une description macroscopique. Cette discipline s'est beaucoup développée à partir de la fin de XVIII^e siècle, lorsque des machines capables de convertir de l'énergie thermique (chaleur) en travail mécanique.

Plan du cours

<p>I Systèmes thermodynamiques 2</p> <p>I.1 Qu'est-ce qu'un système thermodynamique ? 2</p> <p>I.2 Quelles sont les échelles d'observation ? 3</p> <p>I.3 États de la matière 4</p> <p>I.4 Grandeur d'état 4</p> <p>I.5 Qu'est-ce que l'équilibre thermodynamique ? 5</p> <p>II Systèmes modèles 7</p> <p>II.1 Systèmes gazeux : le gaz parfait 7</p> <p style="padding-left: 20px;">a) Hypothèses du modèle 7</p>	<p>b) Théorie cinétique 7</p> <p>c) Équation d'état du gaz parfait 9</p> <p>II.2 Phases condensées 10</p> <p>III Énergie interne et capacité thermique 10</p> <p>III.1 Énergie interne 10</p> <p>III.2 Capacité thermique à volume constant 11</p> <p>III.3 Gaz parfait 11</p> <p style="padding-left: 20px;">a) Gaz parfait monoatomique 11</p> <p style="padding-left: 20px;">b) Première loi de Joule 12</p> <p style="padding-left: 20px;">c) Gaz parfait diatomique et polyatomique 12</p> <p>III.4 Phases condensées 13</p>
--	--

À savoir



Les différentes échelles de description d'un système : micro-, macro-, méso- scopique.	I.2
Les paramètres nécessaires à la description d'un état microscopique et d'un état macroscopique sur un exemple.	I.4
La définition d'un système ouvert, fermé, isolé.	I.1
La différence entre grandeur intensive et grandeur extensive.	I.4
Le modèle du gaz parfait : définitions la masse volumique, de la température thermodynamique, de la pression.	II.1
L'équation d'état du gaz parfait.	II.1
L'énergie interne du gaz parfait monoatomique.	III.3
La capacité thermique à volume constant du gaz parfait monoatomique ou du gaz réel considéré comme parfait.	III.3
Le modèle de la phase condensée incompressible et indilatable.	III.4
L'énergie interne et la capacité thermique à volume constant de la phase condensée incompressible et indilatable.	III.4

À savoir faire



Savoir relier qualitativement les valeurs des grandeurs macroscopiques aux propriétés du système à l'échelle microscopique.	(A) TD4
Exploiter l'équation d'état du gaz parfait pour décrire le comportement d'un gaz.	(D) TD1,5
Exploiter l'expression de la variation d'énergie interne d'un gaz considéré comme parfait.	TD2,3,6
Exploiter l'expression de la variation d'énergie interne d'un système considéré incompressible et indilatable en fonction de sa température.	TD2

I Systèmes thermodynamiques

I.1 Qu'est-ce qu'un système thermodynamique ?

♥ Définition

Système thermodynamique : On appelle système une portion de matière séparée du milieu extérieur par une frontière (fictive ou matérielle), qui est constituée d'un trop grand nombre ^a de particules (atomes, ions, molécules) pour qu'une description microscopique soit envisageable.

a. de l'ordre de la constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23}$



Remarques

La réunion du système et du milieu extérieur constitue l'Univers.

On caractérise les systèmes en fonction de la possibilité ou non des transferts avec l'extérieur :

- Un système **isolé** est un système qui ne peut pas échanger ni matière, ni énergie avec le milieu extérieur.
- Un système **fermé** est un système qui peut échanger de l'énergie mais pas de matière avec le milieu extérieur, donc la quantité de matière n est constante.
- Un système **ouvert** est un système qui peut échanger de l'énergie et de la matière avec le milieu extérieur.



Exercice de cours (A)

- Q1. Exprimer puis calculer le nombre de molécules d'air présentes dans la salle de cours.
- Q2. Exprimer puis calculer le nombre de molécules présentes dans un litre d'eau liquide.
- Q3. Exprimer puis calculer le nombre de molécules présentes dans un glaçon d'eau.

Données :

- constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- pression atmosphérique $P = 1015 \text{ hPa}$
- masse volumique de l'eau liquide : $\rho_\ell = 1,00 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
- masse volumique de la glace : $\rho_g = 9,10 \times 10^2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$

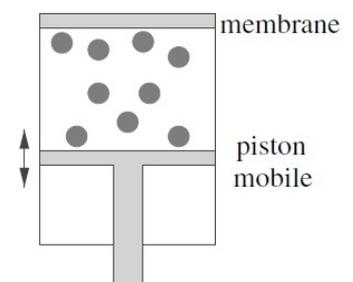
I.2 Quelles sont les échelles d'observation ?

♥ Définitions

- **Échelle macroscopique** : on observe la matière à notre échelle, c'est-à-dire c'est ce que l'on voit à l'œil nu. À cette échelle, la matière apparaît continue.
Distance caractéristique : au-delà du millimètre.
- **Échelle microscopique** : on observe la matière à l'échelle des particules (atomes, molécules, etc.), constituant la matière. À cette échelle, la matière apparaît discontinue.
Distance caractéristique : autour du nanomètre.
- **Échelle mésoscopique** : on observe la matière à une échelle intermédiaire entre les deux précédentes : elle est petite par rapport à l'échelle macroscopique afin de pouvoir décrire localement le système mais grande à l'échelle microscopique pour que chaque élément de volume contienne un grand nombre de particules. À cette échelle, la matière apparaît continue.
Distance caractéristique : autour du micromètre (dépend de la nature du système).

Exemple : On considère un cylindre contenant des billes d'acier, fermé par sa partie inférieure par un piston mobile, et à sa partie supérieure par une membrane permettant d'enregistrer les chocs des billes venant la percuter. Le piston a un mouvement oscillatoire.

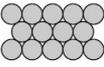
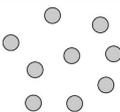
- S'il y a peu de billes ou si le piston va lentement, peu de billes viendront percuter la membrane pendant une seconde et on pourra enregistrer chaque choc indépendamment.
- S'il y a beaucoup de billes et que l'oscillation est l'amplitude et de fréquence suffisantes, on ne pourra pas distinguer chaque choc car un nombre important de billes viendra percuter la membrane par seconde, on ne pourra mesurer que la force moyenne s'exerçant sur la paroi.



💡 Remarques

- On appelle **état microscopique (ou microétat)** la description du système par l'ensemble des états individuels de tous ses constituants (par ex : leurs positions et quantités de mouvement).
- On appelle **état macroscopique (ou macroétat)** la description du système par des grandeurs accessibles à notre échelle (par exemple la pression, la température, le volume).
À un macroétat donné correspond en général un très grand nombre de microétats.

I.3 États de la matière

État solide	État liquide	État gazeux
condensé et souvent ordonné : 	condensé et désordonné : 	dispersé et désordonné : 
- disposition régulière - distances entre entités très faibles (en contact) - forces d'interaction très importantes, nombreux voisins → cohésion	- disposition irrégulière - distances entre entités très faibles (en contact) - forces d'interaction très importantes, nombreux voisins	- entités en agitation perpétuelle, sans position fixe. - distances entre entités très élevées - forces d'interaction très faibles
incompressible indilatable	incompressible indilatable	très compressible dilatable
volume propre forme propre	volume propre pas de forme propre : s'écoule	pas de volume propre pas de forme propre : s'écoule
$V_m \approx 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ $\rho \approx 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$V_m \approx 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ $\rho \approx 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$V_m \approx 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \approx 10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\rho \approx 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

États condensés

États fluides

I.4 Grandeur d'état

♥ Définition

Grandeur d'état : c'est une grandeur macroscopique (c'est-à-dire accessible à notre échelle) caractérisant l'état d'un système thermodynamique. La valeur d'une grandeur d'état est susceptible d'être modifiée lors d'une transformation quelconque du système entre un état initial et un état final.

Les grandeurs d'état peuvent être définies et mesurées dans le système international :

grandeur d'état	symbole	unité SI
masse	m	kg
quantité de matière	n	mol
pression	P	Pa
température absolue	T	K
volume	V	m^3

💡 Remarques

- La température Celsius θ , en degré Celsius ($^{\circ}\text{C}$), est définie par :

$$\theta = T - T_0 \quad \text{avec } T_0 = 273,15 \text{ K}$$

- La pression peut aussi être exprimée en bar, avec $1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$.
- Le volume peut aussi être exprimé en litres, avec $1 \text{ L} = 1 \times 10^{-3} \text{ m}^3$

♥ Définition

Grandeurs intensives et grandeurs extensives :

Grandeur extensive	Grandeur intensive
<p>proportionnelle à la quantité de matière du système :</p> <p>Exemples : Masse m, nombre de moles n, volume V, charge électrique q, etc.</p> <p>Les grandeurs extensives sont additives lors de la réunion de deux systèmes.</p>	<p>indépendante de la quantité de matière du système :</p> <p>Exemples : Température T, pression P, concentration C, masse volumique ρ, etc.</p> <p>Les grandeurs intensives ne sont pas additives lors de la réunion de deux systèmes.</p>



Remarques

- Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive.
- Une grandeur extensive caractérise l'ensemble du système alors qu'une grandeur intensive peut être définie localement, c'est-à-dire en tout point du système.

♥ Définition

Grandeurs molaire et massique : Pour toute grandeur G extensive, on peut définir :

- la **grandeur molaire** associée : $G_m = \frac{G}{n}$, qui s'exprime en unité de $G \cdot \text{mol}^{-1}$
- la **grandeur massique** associée : $g = \frac{G}{m}$, qui s'exprime en unité de $G \cdot \text{kg}^{-1}$

1.5 Qu'est-ce que l'équilibre thermodynamique ?

♥ Définition

Équilibre thermodynamique : Un système est dit en équilibre thermodynamique macroscopique lorsque :

- toutes les grandeurs d'état sont constantes au cours du temps
- **et** il n'échange ni énergie ni matière avec l'extérieur à l'échelle macroscopique.

Ces conditions sont réalisées s'il y a **conjointement** :

- **équilibre thermique :**
 - la température a une valeur uniforme dans tout le système ;
 - au niveau d'une paroi diathermane (qui permet les échanges thermiques, à l'inverse d'athermane) la température est la même des deux côtés.
- **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.
- **équilibre chimique :** les réactions chimiques ont atteint l'équilibre final ;
- aucun échange de matière ni d'énergie avec le milieu extérieur.

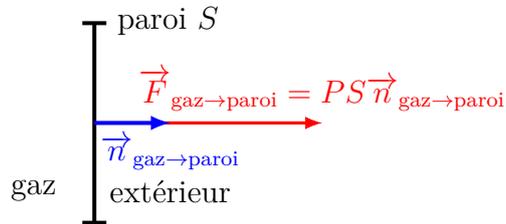
♥ Définition

Pression :

La pression mesure la force F exercée perpendiculairement sur une unité de la surface S :

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

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



💣 Exercice de cours (B)

On considère deux compartiments contenant chacun la même quantité de gaz, maintenus à la même température et séparés par une paroi mobile. La paroi est initialement bloquée de sorte que le compartiment 2 soit de volume 2 fois plus petit que le volume du compartiment 1. On débloque la paroi, qui se déplace sans frottement avec les parois des compartiments.

- Q1. Faire un bilan des forces sur la paroi mobile.
- Q2. Déterminer la condition sur les pressions dans les deux compartiments quand l'équilibre est atteint.



II Systèmes modèles

À l'équilibre thermodynamique, les grandeurs d'état sont reliées entre elles par une **équation d'état**. Dans certaines conditions, le comportement d'un gaz ou d'une phase condensée réel(le) peut être ramené à celui d'un système modèle, pour lequel l'équation d'état a une forme simple.

II.1 Systèmes gazeux : le gaz parfait

a) Hypothèses du modèle



Modèle

Hypothèses du modèle du gaz parfait :

- les **particules sont ponctuelles** : les dimensions 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.



Remarques

- Tous les gaz ont un comportement qui tend vers celui du gaz parfait aux faibles pressions.
- Ces deux hypothèses découlent du fait que le libre parcours moyen, noté ℓ (= distance moyenne parcourue par une particule entre deux chocs successifs), est très grand devant la taille d'une particule et devant la portée des interactions interparticulaires.

b) Théorie cinétique

Les systèmes étudiés contenant un très grand nombre de particules, la connaissance des vitesses de toutes les particules est impossible à chaque instant. Cependant la connaissance de quelques caractéristiques générales de la distribution des vitesses permet de décrire plus précisément le comportement des gaz. On définit pour cela le vecteur vitesse moyen et la vitesse quadratique moyenne.



Définitions

— Vecteur vitesse moyen : $\langle \vec{v} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i$

— La vitesse quadratique moyenne, notée u : $u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2}$. Cette grandeur est importante car directement reliée à l'énergie cinétique d'agitation à l'échelle microscopique.

N = nombre de particules

avec : v_i = vitesse de la particule i en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

u = vitesse quadratique moyenne en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$

Hypothèses sur les vitesses des particules d'un système à l'équilibre thermodynamique :

- Toutes les vitesses moyennes sont indépendantes du temps.
- La densité moléculaire $n^* = \frac{N}{V}$ est uniforme.
- La distribution des vitesses est homogène.
- La distribution des vitesses est isotrope, soit $\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$.

♥ Définition et formule

Température cinétique : C'est une mesure de l'agitation thermique d'un gaz parfait. Elle est reliée à l'énergie cinétique moyenne d'une particule de ce gaz $\mathcal{E}_{c,1} = \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{1}{2}mu^2$, par :

$$\mathcal{E}_{c,1} = \frac{3}{2}k_B T$$

avec :

- m = masse d'une particule en kg
- u = vitesse quadratique moyenne du centre de masse d'une particule en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
- k_B = $1,38 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ = constante de Boltzmann
- T = température du gaz en Kelvin (K)



Remarque

- La constante de Boltzmann k_B et la constante des gaz parfaits R sont reliées par :

$$R = k_B \times N_A \quad \text{avec } N_A = \text{la constante d'Avogadro}$$



Exercice de cours ©

Calculer la vitesse quadratique moyenne des molécules de dioxygène et de diazote dans l'atmosphère.

♥ Définition et formule

Pression cinétique : $P = \frac{1}{3}n^*mu^2$

avec :

- P = pression en Pa
- n^* = densité particulaire = nombre de particules par unité de volume en m^{-3}
- u = vitesse quadratique moyenne en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$



Démonstration

Vérifier l'homogénéité de la formule de la pression cinétique.

c) Équation d'état du gaz parfait

 **Démonstration**

Utiliser les expressions de la température cinétique et de la pression cinétique pour établir une formule liant la pression, le volume, la quantité de matière et la température d'un gaz parfait à l'équilibre.

 **Équation du gaz parfait**

L'équation d'état des gaz parfaits relie ses grandeurs d'état : $PV = nRT$

P = pression du gaz en Pascal (Pa)

V = volume du gaz en m^3

avec : n = quantité de matière du gaz en mol

T = température du gaz en Kelvin (K)

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



Remarque : Attention aux unités : pas de Litres, de bars, ou de $^{\circ}\text{C}$!!

 **Exercice de cours** ①

- Q1. 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 .
- Q2. 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 . En déduire la masse volumique. 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 et les valeurs des masses molaires atomiques de l'azote et de l'oxygène.

II.2 Phases condensées

♥ Définition

Phase condensée indilatable et incompressible : C'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

$$V = \text{cste} = n \times V_{m0}$$

avec n = quantité de matière en mol

et V_{m0} = volume molaire en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, qui a une valeur constante, indépendante de la température et de la pression

III Énergie interne et capacité thermique

III.1 Énergie interne

♥ Définition

Énergie interne : c'est l'énergie microscopique du système, on la note U , elle s'exprime en J dans le SI.

Elle est égale à la somme des énergies cinétiques microscopiques (de translation des molécules, de rotation des molécules sur elle-même, de vibration des molécules) et des énergies potentielles d'interactions (intermoléculaires et intramoléculaires).

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

L'énergie interne possède deux propriétés principales énoncées ci-dessous, qui sont définies par le premier principe (\rightarrow chap. 13).

♥ Propriétés

- 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 .
 - Une propriété importante des fonctions d'état concerne leur variation entre deux états d'équilibre l'état initial (EI) d'un système et son état final (EF) : **la variation ΔU de l'énergie interne entre ces deux états : $\Delta U = U_f - U_i$ ne dépend que de EI et EF et pas du chemin suivi (transformation suivie) entre ces deux états.**
- L'énergie interne est **extensive** et **additive** :
 - U est proportionnelle à n .
 - Soient deux systèmes disjoints Σ_1 et Σ_2 d'énergies internes respectives $U(\Sigma_1)$ et $U(\Sigma_2)$. L'énergie interne du système correspondant à la réunion des systèmes Σ_1 et Σ_2 vaut : $U(\Sigma_1 \cup \Sigma_2) = U(\Sigma_1) + U(\Sigma_2)$



Remarque

L'énergie interne étant 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 $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$

III.2 Capacité thermique à volume constant



Définition

Capacité thermique à volume constant : 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 thermique à apporter au système afin d'augmenter de 1 K sa température (en maintenant V constant).

En utilisant une dérivée partielle : $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$



Remarque

La capacité thermique à volume constant étant une grandeur extensive, on peut définir les grandeurs intensives suivantes :

- la **capacité thermique molaire à volume constant** $C_{Vm} = \frac{C_V}{n}$ en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
- la **capacité thermique massique à volume constant** $c_V = \frac{C_V}{m}$ en $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$

III.3 Gaz parfait

a) Gaz parfait monoatomique

Démonstration

Établir l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique en suivant les étapes ci-dessous :

- ① Exprimer l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique contenant N particules en fonction de la température T , de N et de la constante de Boltzmann.

- ② Exprimer le nombre N de particules en fonction du nombre de moles.
- ③ En déduire l'expression de l'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique contenant N particules (n moles) en fonction de la température T , de n et de la constante des gaz parfaits, R .
- ④ En déduire les expressions des énergies internes molaire et massique d'un gaz parfait monoatomique.
- ⑤ En déduire les expressions de la capacité thermique à volume constant, de la capacité thermique molaire à volume constant, de la capacité thermique massique à volume constant d'un gaz parfait monoatomique.



Formule

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

b) Première loi de Joule



Première loi de Joule

Première loi de Joule :

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

$$U_m = U_m(T)$$

- La variation de l'énergie interne molaire d'un gaz parfait, **au cours d'une transformation quelconque** entre un état initial où la température vaut T_I et un état final où la température vaut T_F , s'écrit

$$\Delta U_m = U_m(T_F) - U_m(T_I) = \int_{T_I}^{T_F} C_{Vm}(T) dT$$

c) Gaz parfait diatomique et polyatomique

Dans le cas de molécules (diatomiques ou polyatomiques), des degrés de libertés supplémentaires ajoutent des contributions à l'énergie (rotation autour de la/les liaison(s), vibration), qui augmentent l'énergie interne du gaz parfait :

- Pour un gaz parfait diatomique, aux températures usuelles, $C_V = \frac{5}{2}nR$.
- Pour un gaz parfait polyatomique, $C_V > \frac{3}{2}nR$

III.4 Phases condensées

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.

♥ Formule

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

La variation de l'énergie interne molaire d'une phase condensée indilatable et incompressible entre un état initial où la température vaut T_I et un état final où la température vaut T_F s'écrit

$$\Delta U_m = U_m(T_F) - U_m(T_I) = \int_{T_I}^{T_F} C_{V_m}(T) dT$$