

Introduction à la thermodynamique

Plan du cours

I	Du microscopique au macroscopique	2
I.A	Ordres de grandeurs moléculaires	2
I.B	Échelles de description de la matière	3
I.C	Micro-état, macro-état.	4
I.D	Grandeurs, variables et fonctions d'état	4
II	Un modèle pour les phases gazeuses : le gaz parfait	6
II.A	Études expérimentales du comportement d'un gaz.	6
II.B	Température et pression.	8
II.C	Énergie interne et capacité thermique isochore	10
III	Un modèle pour les liquides et les solides : la phase condensée indilatable et incompressible	12
III.A	Étude expérimentale du comportement d'un liquide.	12
III.B	Énergie interne et capacité thermique	13
IV	Équilibre thermodynamique	13
IV.A	Définitions.	13
IV.B	Conditions d'équilibre.	14

(R) Résultat à connaître par cœur.

(M) Méthode à retenir, mais pas le résultat.

(D) Démonstration à savoir refaire.

(Q) Aspect qualitatif uniquement.

Les paragraphes sans mention en marge sont là pour faciliter votre compréhension ou pour votre culture mais n'ont pas forcément besoin d'être appris en tant que tel.

Comme son nom l'indique, la thermo/dynamique est le domaine de la physique qui s'intéresse au lien entre les aspects thermiques (le « chaud » et le « froid ») et le mouvement. C'est son émergence entre la fin du XVIII^e et le début du XIX^e siècle qui a permis la révolution industrielle, dont la « machine à vapeur » est emblématique. Aujourd'hui encore, le fonctionnement de multiples systèmes exploite des phénomènes thermodynamiques, par exemple votre frigo ou le moteur de votre voiture à essence. La production d'électricité dans une centrale thermique, qu'elle soit nucléaire, géothermique ou à charbon, commence également par une conversion d'énergie thermique en énergie mécanique, avant que cette énergie mécanique ne soit convertie en énergie électrique grâce aux phénomènes d'induction.

Ce premier chapitre a pour objectif de donner des outils de descriptions de systèmes thermodynamiques, et de faire le lien avec le mouvement des molécules qui les constituent.

I - Du microscopique au macroscopique

I.A - Ordres de grandeurs moléculaires

Considérons un verre d'eau de volume $V = 200 \text{ mL} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$. On rappelle la masse volumique de l'eau liquide $\rho_{\text{liq}} = 1 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et la masse molaire de l'eau $M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Nombre de molécules

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho_{\text{liq}} V}{M} = 1,1 \text{ mol d'où } N = n N_A = 7 \cdot 10^{23} \text{ molécules}$$

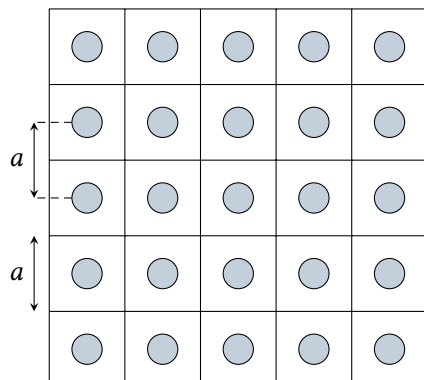
Espace 1



Un système de masse de l'ordre de quelques dizaines de gramme contient environ 1 mol de matière, soit de l'ordre de $6 \cdot 10^{23}$ entités chimiques (atomes ou molécules).

⚠ ⚠ ⚠ **Attention !** Le nombre d'Avogadro a une unité : $[N_A] = \text{mol}^{-1}$.

- Distance entre molécules



Déduisons-en le volume V^* « occupé » par chaque molécule :

$$V^* = \frac{V}{N} = \frac{M}{\rho_{\text{liq}} N_A} = 3 \cdot 10^{-29} \text{ m}^3.$$

Espace 2

Pour en déduire un ordre de grandeur de la distance entre molécules, on peut raisonner comme si chaque molécule se trouvait au centre d'un cube de côté a et de volume $V^* = a^3$:

$$a^3 = V^* \text{ donc } a = (V^*)^{1/3} \simeq 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Espace 3

Supposons maintenant que l'on fasse bouillir ce verre d'eau, et que l'on recueille la vapeur d'eau : elle occupe un volume $V' = 34 \text{ L}$.

$$\leadsto \text{distance entre molécules : } a' = (V'/N)^{1/3} = 3,7 \cdot 10^{-9} \text{ m} \simeq 10 a$$

Espace 4

- Taille d'une molécule

Dans une phase condensée, c'est-à-dire solide ou liquide, les entités sont très proches les unes des autres (cf. modèle du cristal de sphères dures) : on en déduit la taille typique d'une molécule,

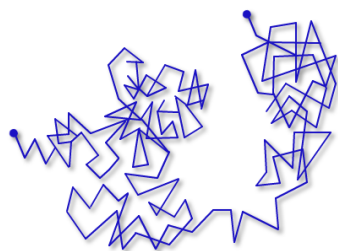
$$d \sim a \simeq 3 \cdot 10^{-10} \text{ m}.$$



Une molécule comportant peu d'atomes a une taille typique de l'ordre de 10^{-10} m .
La distance typique séparant deux molécules est aussi de l'ordre de 10^{-10} m dans un liquide ou un solide, mais elle est dix à cent fois supérieure dans un gaz.

Remarque : $10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ Å}$, du nom du physicien suédois Anders Ångström, qui fut parmi les fondateurs de la spectroscopie au XIX^e siècle.

• Libre parcours moyen



Même si l'eau du verre est au repos, les molécules qui la constituent sont en mouvement incessant. Ce mouvement, appelé **agitation thermique**, n'est pas perceptible à notre échelle d'une part car les déplacements des molécules sont faibles, de l'ordre d'une dizaine de microns par seconde en raison des multiples collisions avec les autres molécules, et d'autre part car les déplacements des différentes molécules se font aléatoirement dans toutes les directions et se compensent en moyenne.

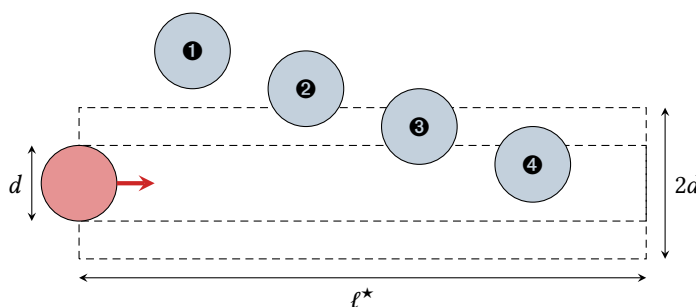
On appelle **libre parcours moyen** ℓ^* la distance typique parcourue par une molécule entre deux chocs.

En ordre de grandeur, $\ell^* \lesssim 10^{-10}$ m dans un liquide
et $\ell^* \sim 10^{-7}$ m dans un gaz à température et pression ambiantes.

► Pour approfondir : Justifions ces ordres de grandeur du libre parcours moyen.

Dans un liquide, le libre parcours moyen est inférieur à la taille d'une molécule car celles-ci sont serrées les unes contre les autres et ne peuvent donc quasiment pas se déplacer.

Pour retrouver l'ordre de grandeur dans le cas d'un gaz, modélisons les molécules par des sphères dures de diamètre d . En se déplaçant sur une longueur ℓ^* , une molécule de gaz a en moyenne une collision avec une autre molécule. Or les molécules avec lesquelles elle collisionne ont nécessairement leur centre à l'intérieur d'un cylindre de diamètre $2d$ et de longueur ℓ^* : sur la figure ci-dessous, il y aurait collision avec une molécule occupant les positions ③ ou ④ mais pas ① ou ②.



Ainsi, il y a en moyenne une unique molécule à l'intérieur du volume $\pi d^2 \ell^*$, qui s'identifie donc par définition au volume moléculaire V^* . On en déduit donc

$$\ell^* = \frac{V^*}{\pi d^2} = \frac{5 \cdot 10^{-26}}{\pi \times (3 \cdot 10^{-10})^2} \simeq 2 \cdot 10^{-7} \text{ m}.$$

Ce modèle permet bien de retrouver l'ordre de grandeur annoncé.

I.B - Échelles de description de la matière

La discussion ci-dessus fait naturellement émerger deux échelles bien différentes :

On appelle échelle **macroscopique** celle de l'ensemble du système.
À cette échelle, la matière apparaît continue, mais ses propriétés (température, masse volumique, indice optique, etc.) peuvent être inhomogènes.

On appelle échelle **microscopique** celle des atomes et des molécules.
À cette échelle, la matière apparaît discontinue.

La grande différence d'ordres de grandeur laisse la place pour définir une échelle intermédiaire.

On appelle **échelle mésoscopique** une échelle de longueur très grande devant l'échelle microscopique et très petite devant l'échelle macroscopique.

À cette échelle, la matière apparaît continue et ses propriétés (presque toujours) uniformes.

⚠ ⚠ ⚠ **Attention !** Un volume mésoscopique contient un très grand nombre de molécules.

Exemples :

- Dans le cas de l'air remplissant une pièce, l'échelle du micromètre est une échelle mésoscopique : un volume de $1\mu\text{m}^3$ contient environ un milliard de molécules. De plus, il est bien légitime de supposer la température uniforme à l'échelle de ce petit volume même si elle ne l'est pas dans toute la pièce (il fait plus froid près de la fenêtre que du radiateur).
- Dans le cas des modèles d'atmosphère utilisés pour prévoir la météo à l'échelle de la France, une cellule carrée de côté 1 km définit également un système mésoscopique.

I.C - Micro-état, macro-état

La thermodynamique s'intéresse aux systèmes comptant un très grand nombre de molécules : un système thermodynamique est donc forcément macroscopique (cette année) ou mésoscopique (l'an prochain).



On appelle **micro-état** d'un système thermodynamique la donnée des positions et des vitesses de chaque molécule le constituant.



Une telle description est inextricable en pratique compte tenu du nombre de molécules impliquées ... ce qui n'est pas forcément grave : en général, seuls les effets moyens sont perceptibles à notre échelle.



La thermodynamique ne décrit que des effets moyens dus au très grand nombre de molécules contenu dans le système.

L'état du système à l'échelle macroscopique est appelé **macro-état**, et se décrit par des grandeurs d'état macroscopiques comme la température, la pression, le volume, etc.

Par la suite, on nommera simplement « état » du système son macro-état.

I.D - Grandeurs, variables et fonctions d'état

On appelle **grandeur d'état thermodynamique** une grandeur physique qui caractérise l'état actuel du système, indépendamment de la façon dont le système a été amené dans cet état.



↪ si le système est ramené dans le même état en utilisant un protocole expérimental complètement différent, les grandeurs d'état retrouveront leur valeur initiale.

- **Grandeurs extensives et intensives**

Certaines grandeurs d'état dépendent de la taille du système et d'autre pas : si on réunit deux bouteilles 1 L d'eau à 20°C , on obtiendra $1 + 1 = 2$ L d'eau ... mais pas à $20 + 20 = 40^\circ\text{C}$!



Une grandeur état est dit **extensive** si elle est proportionnelle à la masse du système, et **intensive** si elle n'en dépend pas.

Exemples :

- *Grandeurs extensives :*
masse, quantité de matière, volume, etc
- *Grandeurs intensives :*
température, pression, indice optique, concentration molaire, etc.
- *Grandeurs ni intensives, ni extensives :* m^2 , $V^{1/3}$, etc.

Espace 5

Espace 6

Espace 7

Propriétés :

- Une grandeur extensive caractérise *l'ensemble* du système, alors qu'une grandeur intensive peut être définie *localement*, c'est-à-dire en un point donné. Ainsi, définir la température à un endroit de la salle (près de la fenêtre, près de la porte, etc.) a du sens, alors que définir « le volume » à cet endroit n'en a aucun, seul le volume total du système est correctement défini.
- Les grandeurs extensives sont ¹ additives : si un système est composé de plusieurs sous-systèmes, alors la grandeur totale est la somme des grandeurs de chaque sous-système, p.ex. $m_{\text{tot}} = m_1 + m_2$, etc.
- Le rapport de deux grandeurs extensives donne une grandeur intensive ; le produit ou le quotient de deux grandeurs intensives reste intensif.

Grandeurs molaires et massiques : à une grandeur extensive X , on associe les grandeurs massique x et molaire X_m définies par

$$x = \frac{X}{m} \quad \text{et} \quad X_m = \frac{X}{n}.$$

Exemple important :

- volume molaire : $V_m = V/n$

Espace 8

- volume massique : $v = V/m = 1/\rho$



Espace 9

Numériquement, on a pour l'eau liquide à température et pression ambiante ($M = 18 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$),

$$\rho = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad v = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \quad V_m = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

De même, pour l'air à température et pression ambiante ($M = 0,8 M_{\text{N}_2} + 0,2 M_{\text{O}_2} = 29 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ compte tenu des proportions),

$$\rho = 1,3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad v = 0,77 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \quad V_m = 24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

• Variables et fonctions d'état

Partant de ces considérations, on peut créer une infinité de grandeurs d'état ... ce qui semble bien compliqué pour décrire un système ! Toute la puissance de la thermodynamique réside dans le fait que toutes ces grandeurs d'état ne sont pas nécessaires, ce que traduit le principe (postulat) suivant.

Seul un petit nombre de grandeurs d'état indépendantes, qu'on appelle alors **variables d'état**, suffit à caractériser complètement le système.

Les autres grandeurs d'état qui s'en déduisent sont appelées **fonctions d'état**.

Pour un système donné, le *nombre* de variables d'état est fixé « par la physique », mais leur *choix* parmi les grandeurs d'état est arbitraire tant qu'elles sont indépendantes.

Remarque : il est toutefois nécessaire de garder au moins une variable d'état extensive.

Exemple de variables d'état non-indépendantes : masse, volume, et masse volumique : si deux d'entre elles sont connues, alors la troisième se calcule directement.

Dans le cours de thermodynamique de MPSI, on se restreindra à des **systèmes thermoélastiques**, pour lesquels il y a *au maximum* quatre variables d'état, que sont la pression P , le volume V , la température T et la quantité de matière n (ou de façon équivalente la masse m). Ces grandeurs sont qualifiées de **grandeurs d'état thermoélastiques**.

► **Pour approfondir :** Cela exclut donc les systèmes électriquement chargés, pour qui la charge électrique q est une variable d'état, de même que les systèmes magnétiques, pour qui le moment magnétique \vec{m} est une variable d'état ... ce qui ne sera absolument pas limitant pour nous. ■

1. Presque toujours ! Le mélange d'espèces chimiques différentes peut donner des effets étonnants : mélanger 50 mL d'éthanol avec 50 mL d'eau donne un volume total de ... 96 mL !



On appelle **équation d'état** (thermoélastique) une relation entre les grandeurs d'état thermoélastiques. Formellement, une équation d'état signifie qu'il existe une fonction f telle que $f(P, V, T, n) = 0$.

↪ lorsqu'il existe une équation d'état, une des grandeurs thermoélastiques devient une fonction d'état, puisqu'elle peut se déduire des trois autres.

II - Un modèle pour les phases gazeuses : le gaz parfait

II.A - Études expérimentales du comportement d'un gaz



Un peu d'histoire : Le modèle du gaz parfait résulte d'une série d'observations expérimentales aux XVII^e et XVIII^e siècles. En 1662, Robert Boyle établit expérimentalement la loi liant pression et volume à température constante ($PV = \text{cte}$). En 1787, Jacques Charles observe que le volume est proportionnel à la température à pression constante, ce que confirme Joseph Gay-Lussac en 1802. En 1811, Amedeo Avogadro propose l'hypothèse que des volumes égaux de gaz contiennent le même nombre de molécules. Ces travaux convergent vers l'équation d'état des gaz parfaits, qui relie pression, volume, température et quantité de matière. Émile Clapeyron fut le premier à en proposer une forme mathématique en 1834, et elle a pris sa forme actuelle dans la seconde moitié du XIX^e siècle avec l'adoption du concept de mole.

• Diagramme d'Amagat

Les travaux d'Émile Amagat à la fin du XIX^e siècle ont permis de mieux comprendre les limites du modèle du gaz parfait et de développer des modèles plus réalistes. Le diagramme d'Amagat, qui représente le produit PV en fonction de P , est ainsi bien adapté pour mettre en évidence le comportement des gaz. On y trace des isothermes, c'est-à-dire des courbes obtenues en maintenant la température constante tout au long de l'expérience.

On constate qu'à basse pression le produit PV tend vers une valeur proportionnelle à la température absolue (celle en Kelvin) mais indépendante de la nature du gaz, voir figure 1 :

$$\lim_{P \rightarrow 0} PV = f(T) = kT.$$

Le volume V étant extensif, k doit l'être aussi et on l'écrit plutôt sous la forme $k = nR$.

• Équation d'état

(R)

À l'échelle macroscopique, un gaz parfait est décrit par son équation d'état

$$PV = nRT \quad \text{avec} \quad \begin{cases} P & \text{pression en Pa} \\ V & \text{volume en m}^3 \\ n & \text{quantité de matière en mol} \\ T & \text{température en K} \end{cases}$$

où $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ est appelée **constante des gaz parfaits**.

Cette équation d'état est d'autant plus pertinente pour décrire le comportement réel d'un gaz que la pression est faible et la température supérieure à la température de liquéfaction.

Remarque : Cette équation d'état peut bien s'écrire $f(P, V, T, n) = PV - nRT = 0$.

⚠⚠⚠ **Attention !** Il faut être particulièrement vigilant aux unités lors des applications numériques : le volume ne s'exprime pas en litres, ni la pression en bar !

(R)

$1 \text{ bar} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $1 \text{ m}^3 = 1 \cdot 10^3 \text{ L}$ et $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273,15$.

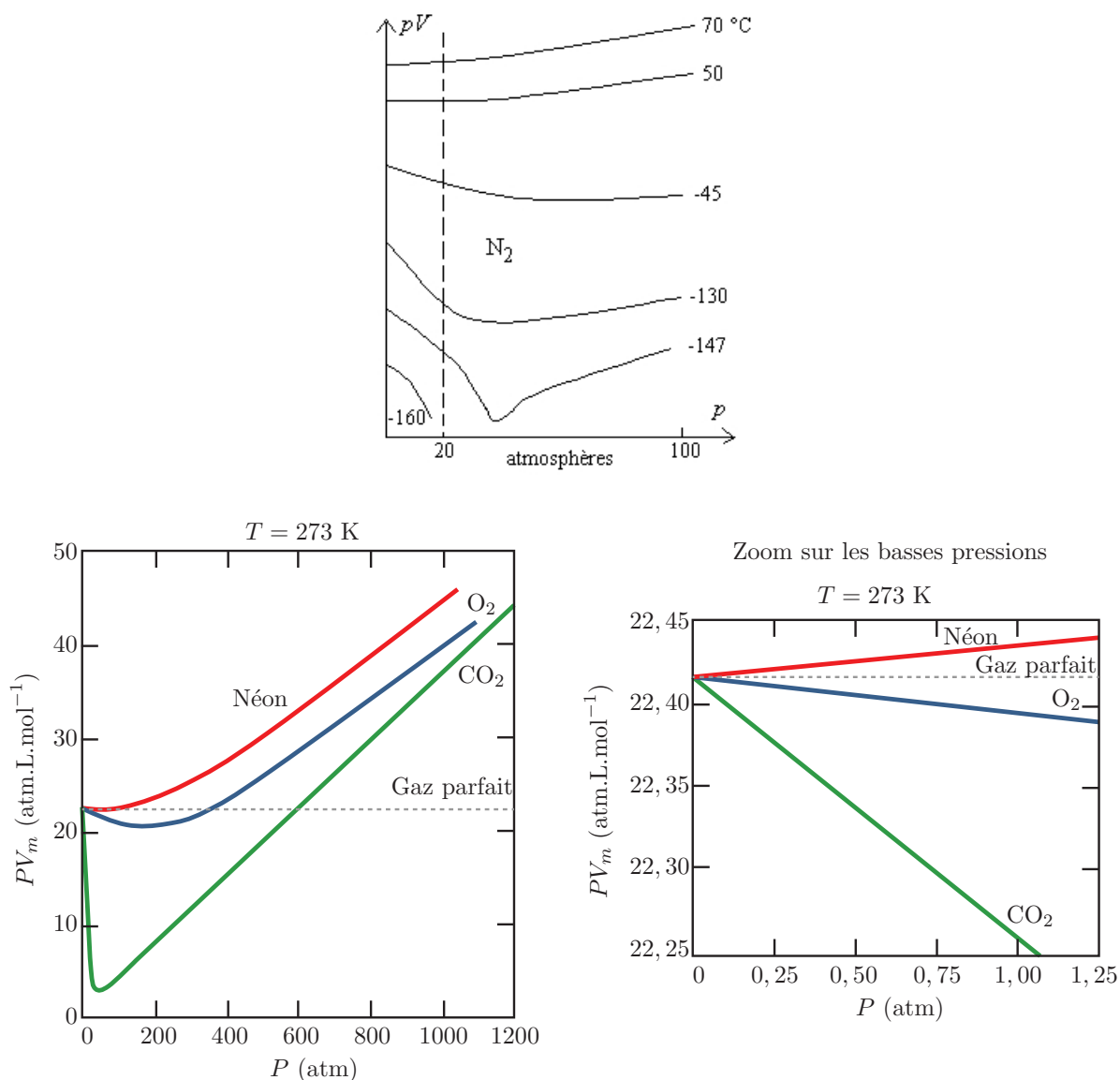


Figure 1 – Isothermes d'Amagat. *Figure du haut :* un seul gaz est considéré, le diazote, mais *plusieurs* isothermes sont tracées. Une isotherme interrompue est le signe d'une liquéfaction du gaz. *Figures du bas :* *plusieurs* gaz sont considérés mais *une seule* isotherme est tracée pour chacun d'entre eux. La courbe obtenue par le modèle du gaz parfait est tracée en pointillés gris. Remarquer la différence d'échelle verticale entre les figures de droite et de gauche.

La formulation de l'équation d'état donnée ci-dessus est qualifiée formulation extensive, car les deux membres de l'équation sont extensifs (le produit d'une grandeur intensive P ou T par une grandeur extensive V ou n et éventuellement une constante R est extensif). L'équation d'état peut aussi se réécrire sous forme intensive.



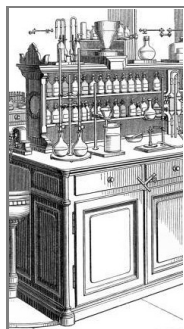
Application 1 : Écritures intensives de l'équation d'état des gaz parfaits

Écrire l'équation d'état d'un gaz parfait sous forme molaire, puis massique. En déduire le volume molaire, le volume massique et la masse volumique d'un gaz parfait en fonction notamment de la température et de la pression. Dépendent-ils de la nature du gaz ?

Remarque : Notons qu'il n'y a pas de différence fondamentale entre ces équations : ce ne sont que des traductions de la même équation d'état pour un même modèle.

II.B - Température et pression

• Modélisation microscopique d'un gaz parfait



Un peu d'histoire : L'histoire de la théorie cinétique des gaz commence au XVIII^e siècle avec Daniel Bernoulli, qui propose dès 1738 une explication mécanique de la pression des gaz, restée longtemps ignorée. Ses idées sont redécouvertes plus d'un siècle plus tard, notamment par Rudolf Clausius qui les reprend dans les années 1850 et introduit une formulation plus rigoureuse. James Maxwell développe ensuite une approche statistique novatrice, suivie par Ludwig Boltzmann, qui approfondit le lien entre mécanique et thermodynamique. À la fin du siècle, les expériences de Jean Perrin sur le mouvement brownien apportent une confirmation décisive. Au XX^e siècle, la théorie est intégrée à la mécanique statistique et enrichie par la physique quantique. Ces avancées étendent son domaine d'application bien au-delà des gaz classiques.

Un gaz contient un grand nombre de particules en mouvement aléatoire, obéissant aux lois de la mécanique classique.

Au sein d'un gaz parfait,

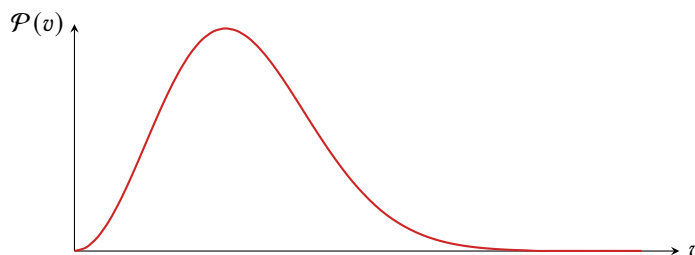
- ▶ les molécules sont de dimension très inférieure au libre parcours moyen ;
- ▶ les molécules n'interagissent les unes avec les autres que par chocs ;
- ▶ la distribution de probabilité des vitesses des molécules est parfaitement homogène et isotrope (hypothèse dite du **chaos moléculaire**).

L'hypothèse de chaos moléculaire signifie d'une part que la probabilité qu'une molécule ait une vitesse \vec{v} est la même pour toutes les molécules, et la même en tout point du gaz (homogénéité), et d'autre part que la probabilité qu'une molécule ait une vitesse de norme $||\vec{v}||$ est la même quelle que soit la direction de sa vitesse (isotropie).

► **Pour approfondir :** La distribution de probabilité des vitesses a été formulée par Maxwell et Boltzmann dans les années 1860-1870 sur la base d'arguments de physique statistique. La probabilité dp qu'une molécule de masse m_0 ait une vitesse de norme comprise entre v et $v + dv$ s'écrit

$$dp = \mathcal{P}(v) dv \quad \text{avec} \quad \mathcal{P}(v) = 4\pi \left(\frac{m_0}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 e^{-m_0 v^2 / 2k_B T}.$$

où $k_B = R/N_A$ est la constante de Boltzmann.



La fonction $\mathcal{P}(v)$ est appelée distribution de Maxwell-Boltzmann.

• Température cinétique

Qualitativement, la température absolue T est une mesure de l'énergie cinétique de translation des molécules sous l'effet de l'agitation thermique.

On appelle **vitesse quadratique moyenne** du gaz la quantité

$$u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N v_n^2}$$

Par définition de la **température cinétique** T ,

$$\langle e_c \rangle = \frac{1}{2} m_0 u^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

où m_0 désigne la masse d'une molécule du gaz
et $k_B = R/N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ est appelée **constante de Boltzmann**.

Remarque : $u \neq \langle ||\vec{v}|| \rangle$ car la racine carrée n'est pas linéaire, mais l'ordre de grandeur est le même.

Cette relation n'est pas une propriété, mais bien la *définition* microscopique de la température, dont on *postule* qu'elle est égale à la température absolue mesurée avec un thermomètre à l'échelle macroscopique.

Ce résultat s'inscrit dans le cadre plus général de la physique statistique avec le théorème suivant, hors programme en MPSI mais que vous établirez en MP-MP* :

Théorème d'équipartition de l'énergie :

L'énergie moyenne associée à chaque degré de liberté apparaissant au carré dans l'énergie mécanique de la molécule est égale à $k_B T/2$, et ceci de manière indépendante des préfacteurs.

Une molécule d'un gaz parfait se déplaçant en trois dimensions sans interaction, donc sans énergie potentielle, ses degrés de liberté de translation sont les trois composantes de la vitesse,

$$\langle e_c \rangle = \frac{1}{2} m_0 \langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2} m_0 \langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2} m_0 \langle v_z^2 \rangle = 3 \times \frac{1}{2} k_B T.$$

► Pour approfondir : Cette définition est bien sûr cohérente avec la distribution de Maxwell-Boltzmann,

$$\frac{1}{2} m_0 u^2 = \frac{1}{2} m_0 \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m_0 \int_0^{+\infty} v^2 \mathcal{P}(v) dv = \frac{3}{2} k_B T,$$

c'est d'ailleurs ainsi que se retrouvent les préfacteurs dans la fonction $\mathcal{P}(v)$.

Vitesse quadratique moyenne dans l'air : considérons une molécule de diazote (masse molaire $28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) à température ambiante.

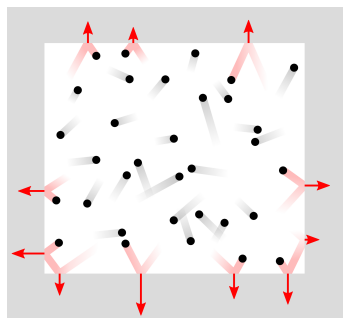
La masse d'une molécule vaut $m_0 = M/N_A$, donc

$$\frac{1}{2} \frac{M}{N_A} u^2 = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T \quad \text{d'où} \quad u = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \simeq 500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

L'ordre de grandeur est à retenir.

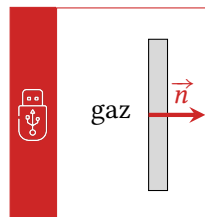
- **Pression**

Q



Lorsqu'une molécule du gaz heurte une paroi, elle « rebondit » : c'est donc qu'elle a subi une force dirigée vers l'intérieur du récipient. D'après le principe des actions réciproques, elle a donc exercé sur la paroi une force dirigée vers l'extérieur, d'autant plus intense que sa quantité de mouvement initiale était élevée. De plus, cette force est proportionnelle à la surface de la paroi : plus la surface de la paroi est grande, plus elle subit de collisions. Le coefficient de proportionnalité définit de manière microscopique la pression au sein du gaz.

R



La **force pressante** exercée par un fluide sur une paroi de surface S s'écrit

$$\vec{F} = P S \vec{n}$$

où P est la **pression** du fluide et \vec{n} un vecteur unitaire orthogonal à la paroi, dirigé du fluide vers la paroi.

💣💣💣 **Attention !** L'unité SI de pression est le pascal Pa, bien que l'on utilise très souvent le bar : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

II.C - Énergie interne et capacité thermique isochore

- **Définition microscopique**

Q



On appelle **énergie interne** d'un système macroscopique la somme des énergies cinétiques et potentielles microscopiques des molécules qui le constituent.

→ qualitativement, l'énergie interne d'un système est celle qu'il lui reste lorsqu'il est au repos macroscopique (pas d'énergie cinétique) à une position d'équilibre stable que l'on prend comme référence des énergies potentielles.

- **Expression pour un gaz parfait**

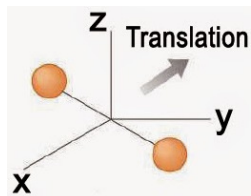
Les molécules d'un gaz parfait n'interagissent que par chocs, et ne ressentent donc aucune énergie potentielle. Ainsi, pour un système constitué de N molécules,

$$U = \sum_{n=1}^N (e_{c,n} + e_{p,n}) = N \langle e_c \rangle .$$

On note ainsi que U est une grandeur extensive.

D

Cas d'un gaz parfait monoatomique : les seuls mouvements possibles sont les translations de la « molécule ».



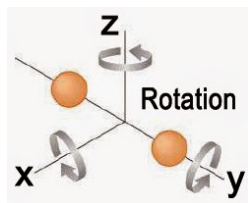
Deux méthodes possibles pour exprimer $\langle e_c \rangle$:

$$\langle e_c \rangle = \frac{1}{2} m_0 u^2 \underset{\text{déf}}{=} \frac{3}{2} k_B T \quad \text{ou bien} \quad \langle e_c \rangle = \frac{1}{2} m_0 \langle v_x^2 \rangle + \frac{1}{2} m_0 \langle v_y^2 \rangle + \frac{1}{2} m_0 \langle v_z^2 \rangle \underset{\text{équipartition}}{=} 3 \times \frac{1}{2} k_B T$$

et ainsi

$$U_{\text{GPM}} = N \times \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} n N_A k_B T \quad \text{soit} \quad \boxed{U_{\text{GPM}} = \frac{3}{2} n R T}$$

Cas d'un gaz diatomique (important pour l'air, mélange de N_2 et O_2) : outre les translations, il faut également tenir compte des rotations possibles de la molécule.



On a donc

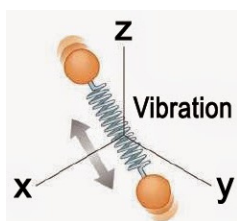
Deux degrés de liberté supplémentaires apparaissent, avec les rotations autour des axes (Ox) et (Oz) (une rotation autour de l'axe (Oy) laisse la molécule inchangée), associée à une énergie cinétique de la forme (cf. cours sur le solide en rotation)

$$e_{c,rot} = \frac{1}{2}J_x\dot{\theta}_x^2 + \frac{1}{2}J_z\dot{\theta}_z^2$$

$$\langle e_c \rangle = \langle e_{c,transl} \rangle + \langle e_{c,rot} \rangle \underset{\substack{\uparrow \\ \text{équipartition}}}{=} (3 + 2) \times \frac{1}{2}k_B T$$

et ainsi

$$U_{GPD} = N \times \frac{5}{2}k_B T \quad \text{soit} \quad U_{GPD} = \frac{5}{2}nRT$$



► **Pour approfondir** : On pourrait aussi imaginer tenir compte du degré de liberté de vibration de la molécule, mais il s'avère négligeable aux températures usuelles : on dit qu'il est « gelé ». Le modèle du rotateur rigide suffit à décrire le comportement du gaz à de telles températures. ■

• Capacité thermique isochore

On appelle **capacité thermique isochore** d'un système thermodynamique

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n}$$

La capacité thermique isochore est une grandeur extensive, qui peut a priori dépendre de toutes les variables d'état du système.

Dimensionnellement, $[C_V] = J \cdot K^{-1}$.

Pour un gaz parfait :

$$\text{GP monoatomique : } C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2}nR ; \text{ GP diatomique : } C_V = \frac{dU}{dT} = \frac{5}{2}nR$$

Espace 12

• Bilan

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend que de la température, mais pas de la pression : cette propriété est appelée **première loi de Joule**.

Pour un gaz parfait monoatomique,

$$U_{GPM} = \frac{3}{2}nRT \quad \text{d'où} \quad C_{V,GPM} = \frac{3}{2}nR.$$

Pour un gaz parfait diatomique,

$$U_{GPD} = \frac{5}{2}nRT \quad \text{d'où} \quad C_{V,GPD} = \frac{5}{2}nR.$$

Ces résultats sont indépendants de la nature du gaz.

En pratique, nous nous intéresserons surtout aux variations des fonctions d'état entre l'état initial I et l'état final F d'une transformation d'un système thermodynamique.

R



La variation d'énergie interne d'un gaz parfait au cours d'une transformation ne dépend que de la variation de température :

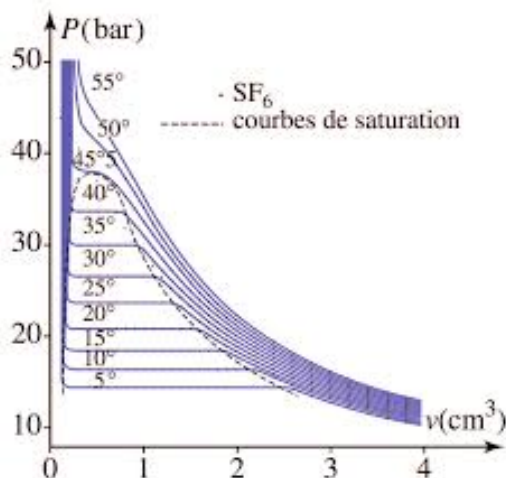
$$\Delta U = C_V \Delta T$$

En effet : $\Delta U = U_F - U_I = C_V(T_F - T_I)$.

III - Un modèle pour les liquides et les solides : la phase condensée indilatable et incompressible

III.A - Étude expérimentale du comportement d'un liquide

• Diagramme de Clapeyron



Le diagramme de Clapeyron représente la pression P en fonction du volume massique v pour un fluide. On y trace des isothermes, c'est-à-dire des courbes obtenues en maintenant la température constante tout au long de l'expérience. Il est très adapté à l'étude de la transition liquide-gaz, nous y reviendrons dans le cours dédié.

Dans la partie à droite du diagramme (grand volume), le fluide est à l'état gazeux. Dans la partie gauche, il est à l'état liquide. Sous la courbe pointillée, où les isothermes sont horizontales, il est diphasé en liquide et gaz : on ne s'y intéressera pas dans ce chapitre.

Observations :

► si la température passe de 10 °C à 30 °C, à pression constante : le volume d'un gaz change fortement, celui d'un liquide presque pas

Espace 13

► si la pression passe de 20 bar à 30 bar, à température constante : le volume d'un gaz change fortement, celui d'un liquide presque pas

Espace 14

Q

↪ la température et la pression ne jouent qu'un rôle mineur sur le volume d'un liquide, il est très peu *dilatable* et très peu *compressible*.

↪ on admet que ces résultats restent vrais pour les solides.

Exemple : pour l'eau liquide à température et pression ambiante,

► si la température augmente de 10 K, alors le volume varie de 0,2 %;

► si la pression augmente de 1 bar, alors le volume varie de 0,005 %.

• Équation d'état

Le modèle de la phase condensée indilatable incompressible consiste à négliger l'influence de la température et de la pression sur le volume.

R



Un solide ou un liquide indilatable et incompressible est décrit par son équation d'état

$$V_m = \frac{V}{n} = \text{cte}$$

La valeur de la constante dépend de la nature du système.

III.B - Énergie interne et capacité thermique

L'énergie interne d'une phase condensée indilatable et incompressible ne dépend que de la température, mais pas de la pression :

$$U = n U_m(T)$$

Sa capacité thermique peut presque toujours être considérée indépendante de la température. Au cours d'une transformation, on a donc

$$\Delta U = C \Delta T.$$

Le volume d'une phase condensée indilatable et incompressible étant constant par définition, on omet généralement le mot « isochore » et l'indice V dans la capacité thermique.

⚠⚠⚠ **Attention !** Il reste indispensable de le préciser pour un gaz, dont le volume peut varier !

⚠⚠⚠ **Attention !** Les expressions de U et de C_V établies pour un gaz parfait ne sont pas valables pour une phase condensée.

En ordre de grandeur, la capacité thermique d'une phase condensée est souvent (nettement) supérieure à celle d'un gaz. L'usage est de donner les valeurs massiques ($c = C/m$), par exemple

$$c_{\text{eau}} = 4,18 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \quad \text{et} \quad c_{\text{cuivre}} = 385 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}.$$

► **Pour approfondir :** Des modèles ressemblant à ceux développés pour le gaz parfait permettent d'en obtenir des expressions. Par exemple, en modélisant chaque atome d'un solide cristallin comme évoluant au voisinage de sa position d'équilibre dans un puits de potentiel harmonique tridimensionnel de raideur apparente k , l'énergie mécanique microscopique d'un atome s'écrit (cf. cours dédié)

$$e_m = \frac{1}{2} m_0 v_x^2 + \frac{1}{2} m_0 v_y^2 + \frac{1}{2} m_0 v_z^2 + \frac{1}{2} k x^2 + \frac{1}{2} k y^2 + \frac{1}{2} k z^2.$$

D'après le théorème d'équipartition de l'énergie,

$$\langle e_m \rangle = 6 \times \frac{1}{2} k_B T = 3 k_B T$$

et ainsi

$$U = 3 N k_B T = 3 n R T \quad \text{et} \quad C = 3 n R.$$

Cette relation, au programme en MP-MP* mais pas en MPSI, est appelée loi de Dulong-Petit. ■

IV - Équilibre thermodynamique

IV.A - Définitions

• Équilibre thermodynamique d'un système

Herbert Callen, l'un des fondateurs de la formulation moderne de la thermodynamique, définit l'équilibre de la façon suivante :

Un système est dit **dans un état d'équilibre thermodynamique** si son état n'évolue pas si il est brusquement isolé de l'environnement extérieur ou coupé en deux par une paroi.

Cette définition est claire sur le plan conceptuel, mais pas la plus utile en pratique ... À notre niveau, une caractérisation en termes de variables d'état est plus fonctionnelle.

Un système est **dans un état d'équilibre thermodynamique** lorsque toutes ses variables d'état sont uniformes (dans l'espace) et constantes (dans le temps).

Ainsi, un système est à l'équilibre thermodynamique lorsque son macro-état ne varie pas au cours du temps. En revanche, le micro-état du système change continuellement en raison de l'agitation thermique.

↪ un état d'équilibre thermodynamique correspond à une évolution continue du système entre un très grand nombre de micro-états différents, tous compatibles avec le même macro-état.

►► **Pour approfondir** : Ce critère est le seul que j'aie trouvé à donner en début de cours, mais il est en fait à nuancer : un fluide en équilibre hydrostatique comme l'atmosphère (programme de deuxième année) peut être à l'équilibre thermodynamique même si la pression n'y est pas uniforme. Le « vrai » critère est l'absence de flux d'énergie ou de matière dans le système, notions que vous aborderez l'an prochain. Le critère énoncé est donc une condition suffisante mais pas nécessaire. ■

Contre-exemple : mur d'une maison en hiver.

Comme la température extérieure n'est pas égale à la température dans la maison, la température n'est pas uniforme dans le mur et il y a un flux thermique au travers du mur. Cependant, si la différence des températures entre dedans et dehors est constante, la répartition de température dans le mur peut ne pas dépendre du temps : l'état du mur est alors stationnaire mais hors-équilibre.

Espace 15

***Remarque** : Dans un système hors d'équilibre, les grandeurs d'état extensives sont toujours définies (parler du volume ou de la masse du mur a toujours un sens), mais pas forcément les grandeurs d'état intensives : parler de « la » température du mur ne veut rien dire.*

• Équilibre thermodynamique local et/ou instantané

Cependant, si on plaçait des micro-sondes thermométriques dans le mur, elles n'auraient pas de difficulté à indiquer la température de l'endroit où elles sont placées. En d'autres termes, à l'échelle mésoscopique, la température est bien définie. Cette remarque peut se généraliser : un système hors d'équilibre à l'échelle macroscopique mais dont chaque sous-système mésoscopique peut être considéré comme étant à l'équilibre est dit **en équilibre thermodynamique local**.

Dans le même ordre d'idée, on peut définir un **équilibre instantané** : toutes les variables d'état sont uniformes mais varient dans le temps. Une telle situation est une modélisation idéalisée, mais qui est souvent utile. Nous en reparlerons dans les chapitres suivants à propos des transformations quasi-statiques.

• Équilibre entre deux systèmes



Deux systèmes sont dits **en équilibre l'un avec l'autre** si ils sont individuellement à l'équilibre et si les échanges d'énergie entre les deux systèmes sont terminés.

IV.B - Conditions d'équilibre

• Équilibre physico-chimique



Un système est à l'**équilibre physico-chimique** si sa composition ne varie pas sous l'effet d'une transformation chimique ou physique.

Les transformations physiques désignent, entre autres, les changements d'état, mais aussi les dissolutions, et plus généralement toutes les transformations qui ont lieu sans modification de la répartition des atomes entre les molécules.

• Équilibre thermique



Un système est à l'**équilibre thermique** si sa température est uniforme et constante.
Deux systèmes en équilibre thermique l'un avec l'autre ont même température.

Pour que l'équilibre thermique puisse s'établir entre deux systèmes, il faut que la paroi qui les sépare permette les transferts thermiques : elle est alors dite **diatherme** ou **diathermane**. À l'inverse, une paroi empêchant les transferts thermiques est dite **calorifugée**, et il n'y a alors aucune lien entre les températures des deux systèmes.

Les transferts thermiques sont des phénomènes lents, si bien qu'atteindre l'équilibre thermique entre systèmes prend « un certain temps » (cf. refroidissement d'un plat ou d'une boisson).

Remarque culturelle : L'utilisation d'un thermomètre repose sur l'hypothèse d'équilibre thermique entre la sonde et l'air environnant. Dans le principe, un thermomètre électronique mesure la résistance d'un matériau dont l'évolution avec la température T_{mat} est connue. On déduit de cette mesure la valeur de T_{mat} , supposée égale à T_{air} . C'est d'ailleurs pour cela que mesurer la température au soleil n'a pas de sens : le thermomètre absorbe de l'énergie du rayonnement solaire, ce que l'air ne fait pas, si bien que l'air et le thermomètre ne sont plus en équilibre thermique.

• Équilibre mécanique



Un système est à l'**équilibre mécanique** si les parois (réelles ou fictives) qui le délimitent sont immobiles.

Deux systèmes sont en équilibre mécanique l'un avec l'autre si la paroi les séparant est immobile.

Pour qu'un système puisse être en équilibre mécanique, il faut donc que la résultante des actions mécaniques sur les parois du système soit nulle. Établir une condition d'équilibre mécanique nécessite ainsi d'appliquer un théorème mécanique, souvent le PFD/TRC, à une paroi mobile.

(M)

💣💣💣 **Attention !** Deux systèmes en équilibre mécanique n'ont pas forcément la même pression ! Tout dépend des autres forces qui s'exercent sur la paroi qui les sépare (poids en particulier).

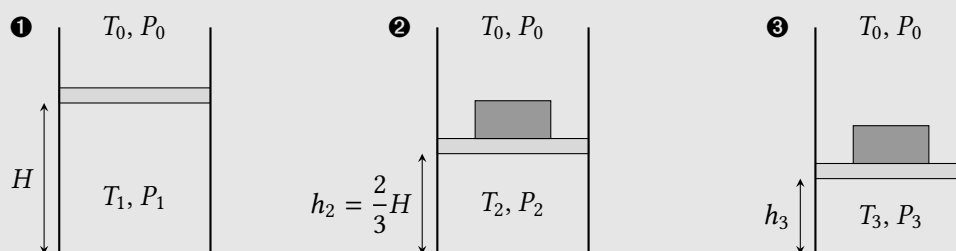
Les mouvements des parois sont souvent rapides et atteindre l'équilibre mécanique est alors beaucoup plus rapide que l'équilibre thermique.

↪ il est donc assez fréquent de supposer que deux systèmes sont en équilibre mécanique mais pas (pas encore) en équilibre thermique.

(Q)

Application 2 : Détermination d'états d'équilibre

Une enceinte cylindrique diatherme de section S est fermée par un piston de masse m pouvant coulisser sans frottement. Cette enceinte contient n mol de gaz parfait, quantité constante au cours de l'expérience (pas de fuite). L'ensemble se trouve dans l'air à température T_0 et pression P_0 . Le piston se trouve initialement à une hauteur H du fond de l'enceinte.



1 - Déterminer T_1 et P_1 dans l'enceinte à l'état initial ❶.

2 - Une masse M est brusquement lâchée sur le piston. Celui-ci s'immobilise rapidement à une hauteur $h_2 = \frac{2}{3}H$, définissant l'état ❷. Déterminer T_2 et P_2 .

3 - Le piston continue ensuite à descendre lentement : quel phénomène permet de l'expliquer ? Déterminer T_3 , P_3 et h_3 dans l'état final ❸.

(M)

Correction des applications de cours

Application 1 : Écritures intensives de l'équation d'état des gaz parfaits

En divisant par la quantité de matière :

$$\frac{PV}{n} = \frac{nRT}{n} \quad \text{d'où} \quad \boxed{PV_m = RT} \quad \text{donc} \quad \boxed{V_m = \frac{RT}{P}}.$$

De même, en divisant par la masse :

$$\frac{PV}{m} = \frac{nRT}{m} = \frac{nRT}{\rho M} \quad \text{d'où} \quad \boxed{Pv = \frac{RT}{M}} \quad \text{donc} \quad \boxed{\begin{cases} v = \frac{RT}{MP} \\ \rho = \frac{MP}{RT} \end{cases}}$$

Le volume molaire est indépendant de la nature du gaz, mais le volume massique en dépend (il y a M).

Application 2 : Détermination d'états d'équilibre

Définissons un axe z vertical vers le haut. Le piston est soumis à son poids $-mg\vec{e}_z$, à la force pressante exercée par l'air extérieur $-P_0S\vec{e}_z$ et à celle exercée par le gaz de l'enceinte $+PS\vec{e}_z$.

1 L'enceinte est diatherme et l'équilibre thermique atteint, donc

$$\boxed{T_1 = T_0}.$$

La condition d'équilibre du piston donne

$$-mg - P_0S + P_1S = 0 \quad \text{d'où} \quad \boxed{P_1 = P_0 + \frac{mg}{S}}.$$

2 Tout se passe comme si le piston avait désormais une masse $m + M$. L'équilibre mécanique étant atteint, on a désormais

$$\boxed{P_2 = P_0 + \frac{(m + M)g}{S}}$$

En revanche l'énoncé sous-entend que l'équilibre thermique n'est pas atteint (« rapidement »), donc $T_2 \neq T_0$. D'après l'équation d'état,

$$\boxed{T_2 = \frac{P_2V_2}{nR} = \frac{1}{nR} \times \left(P_0 + \frac{(m + M)g}{S} \right) \times \frac{2}{3}HS}.$$

3 La descente se poursuit lentement à cause des transferts thermiques. Dans l'état final, l'équilibre mécanique est toujours atteint donc la pression est inchangée,

$$\boxed{P_3 = P_0 + \frac{(m + M)g}{S}}$$

et l'équilibre thermique l'est désormais, d'où

$$\boxed{T_3 = T_0}.$$

La hauteur h_3 se déduit de l'équation d'état,

$$\boxed{h_3 = \frac{nRT_3}{P_3S} = \frac{nRT_0}{P_0S + (m + M)g}}.$$